

А.Н.ДОБРЕЦОВ, М.В.ГОМОЮНОВА · ЭМИССИОННАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

А.Н.ДОБРЕЦОВ, М.В.ГОМОЮНОВА

ЭМИССИОННАЯ ЭЛЕКТРОНИКА



Л. Н. ДОБРЕЦОВ и М. В. ГОМОЮНОВА

ЭМИССИОННАЯ ЭЛЕКТРОНИКА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1966

АННОТАЦИЯ

В научной литературе нет книг, охватывающих все вопросы эмиссионной электроники на достаточно современном уровне. В то же время потребность в такой монографии ощущают многие специалисты, работающие в области физической и технической электроники.

С момента выхода в 1950 г. книги проф. Л. Н. Добрецова «Электронная и ионная эмиссия» появились и успешно развиваются новые направления электроники, которые нашли свое отражение в новой книге.

Книга предназначена для научных работников, аспирантов и инженеров, занятых вопросами электроники в теоретическом и в прикладном планах. Она также может служить учебным пособием для студентов, изучающих физическую электронику.

Добрецов Леонтий Николаевич и Гомоюнова Марина Владимировна

Эмиссионная электроника

М., 1966 г., 564 стр. с илл.

Редактор Б. Б. Шишкин

Техн. редактор К. Ф. Брудно

Корректор Е. А. Белицкая

Сдано в набор 8/VII 1966 г. Подписано к печати 26/X 1966 г. Бумага 60×90¹/₁₆.
Физ. печ. л. 35,25. Условн. печ. л. 35,25. Уч.-изд. л. 34,11. Тираж 7500 экз. Т-12783.
Цена книги 2 р. 39 к. Заказ № 404.

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Ленинградская типография № 1 «Печатный Двор» имени А. М. Горького Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР, Гатчинская, 26.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Г л а в а I. Элементы электронной теории твердого тела	9
§ 1. Состояние системы электронов в твердом теле и квантовая механика	9
§ 2. Приближение свободных, слабо-связанных и сильно-связанных электронов	17
§ 3. Состояние электронов в пространственно-периодическом поле (теорема Блоха)	36
§ 4. Модель Кронига—Пенни	39
§ 5. Кристаллы с дефектами	46
§ 6. Распределение электронов по энергиям в твердом теле (металлы)	56
§ 7. Распределение электронов по энергиям в твердом теле (полупроводники и диэлектрики)	64
§ 8. Контактная разность потенциалов	71
Г л а в а II. Объемные заряды и движение заряженных частиц в вакууме	76
§ 9. Закон «трех вторых»	76
§ 10. Вольт-амперная характеристика плоского диода с учетом максвелловского распределения скоростей термоэлектронов	91
§ 11. Поток заряженных частиц в вакууме	100
Г л а в а III. Обзор различных видов электронной и ионной эмиссии	109
§ 12. Электронная эмиссия	109
§ 13. Эмиссия атомных частиц	114
Г л а в а IV. Термоэлектронная эмиссия	117
§ 14. Термодинамический вывод основного уравнения термоэлектронной эмиссии	117
§ 15. Статистический вывод основного уравнения термоэлектронной эмиссии	125
§ 16. Приведенный коэффициент прозрачности диода	131
§ 17. Измерение термоэлектронных характеристик веществ	135
§ 18. Влияние внешнего электрического поля на термоэлектронную эмиссию металлов	153

§ 19. Влияние электрического поля на термоэлектронную эмиссию полупроводников	160
§ 20. Распределение термоэлектронов по скоростям	167
§ 21. Торированный вольфрам	178
§ 22. Теория «пятен»	189
§ 23. Термоэлектронная эмиссия тугоплавких веществ, покрытых пленками щелочных и щелочноземельных металлов . .	195
§ 24. Эффективные термокатоды I (оксидно-бариевый катод) . .	204
§ 25. Эффективные термокатоды II. Антиэмиссионные покрытия	218
§ 26. Термоэлектронные преобразователи тепловой энергии в электрическую	223
Г л а в а V. Работа выхода	236
§ 27. Работа выхода (однородные катоды)	236
§ 28. Работа выхода (неоднородные катоды)	248
Г л а в а VI. Фотоэлектронная эмиссия	253
§ 29. Фотоэлектронная эмиссия металлов	253
§ 30. Селективный фотоэффект	270
§ 31. Квантовомеханическая теория фотовозбуждения электронов твердого тела	275
§ 32. Фотоэлектронная эмиссия полупроводников	286
§ 33. Фотоэлектронная эмиссия щелочно-галогенидных соединений	296
§ 34. Эффективные фотокатоды	306
Г л а в а VII. Вторичная электронная эмиссия	315
§ 35. Методы исследования вторичной электронной эмиссии . .	315
§ 36. Отражение электронов	329
§ 37. Закономерности истинной вторичной электронной эмиссии	344
§ 38. Исследование закономерностей движения электронов в твердых телах методом тонких пленок	360
§ 39. Некоторые вопросы теории взаимодействий электронов разных энергий с твердыми телами	370
§ 40. Полуфеноменологические теории вторичной электронной эмиссии	383
§ 41. Эффективные эмиттеры вторичных электронов. Антидина- тронные покрытия	392
Г л а в а VIII. Автоэлектронная эмиссия	402
§ 42. Автоэлектронная эмиссия металлов	402
§ 43. Автоэлектронная эмиссия полупроводников	417

Г л а в а IX. Электронные эмиссии, вызываемые сильными электрическими полями в эмиттере	431
§ 44. Эмиссия горячих электронов	431
§ 45. Электронная эмиссия тонких диэлектрических слоев при наличии в них сильного электрического поля	437
Г л а в а X. Поверхностная ионизация	452
§ 46. Поверхностная ионизация с образованием положительных ионов	452
§ 47. Влияние электрического поля на поверхностную ионизацию	474
§ 48. Поверхностная ионизация с образованием отрицательных ионов	484
Г л а в а XI. Взаимодействия ионов с поверхностью твердого тела . .	492
§ 49. Методы исследования явлений, происходящих при взаимодействии ионов с поверхностью тел	492
§ 50. Потенциальная ионно-электронная эмиссия	496
§ 51. Кинетическая ионно-электронная эмиссия	502
§ 52. Ионно-ионная эмиссия	512
§ 53. Катодное распыление	521
Литература	543
Предметный указатель	559

ПРЕДИСЛОВИЕ

В этой книге рассматриваются некоторые вопросы, относящиеся к разделу физики, называемому физической электроникой. Определение предмета изучения того или иного раздела науки, отграничение от других смежных разделов встречает значительные трудности, так как одними и теми же явлениями и объектами зачастую занимаются несколько разделов. Такое определение почти всегда будет несколько условным, субъективным и временным. Нам кажется, что в настоящее время физическую электронику можно определить как раздел физики, изучающий свойства электронов и ионов при скоростях много меньших скорости света, движения электронов и ионов в вакууме и в газах и процессы возникновения и исчезновения их как в объеме, так и на поверхности тел. Оговорка «в вакууме и в газах» отграничивает физическую электронику от физики твердого тела, рассматривающей движения этих частиц в твердых телах, и от физической химии, занимающейся изучением движения ионов в жидкостях; оговорка «при скоростях много меньших скорости света» указывает, что в этом разделе физики не учитываются свойства частиц, проявляющиеся при энергиях порядка собственной энергии mc^2 . Определенная так физическая электроника распадается на четыре части. Во-первых, часть, изучающая основные свойства ионов и электронов, составлявшая основное содержание физической электроники на ранних стадиях ее существования. В настоящее время развитие этого раздела представлено в основном работами по масс-спектрометрии. Во-вторых, часть, посвященная изучению движения заряженных частиц в вакууме; это — электронная оптика. Третья, большая часть — движение ионов и электронов и процессы их возникновения и уничтожения в газах; это — физика газового разряда. Наконец, четвертая часть занимается процессами возникновения свободных заряженных частиц на поверхностях твердых и жидких тел и процессами, происходящими при попадании ионов и электронов на поверхности этих тел, сопровождающимися эмиссией «вторичных» заряженных или нейтральных частиц; эту часть физической электроники мы называли «эмиссионной электроникой». Последняя часть тесно связана с электронной теорией твердого тела; в ряде вопросов трудно провести границу

между проблемами эмиссионной электроники и физики твердого тела. Конечно, и разграничение указанных выше частей физической электроники является несколько условным и не резким.

Эта книга и посвящена изложению эмиссионной электроники. В нее включен тот круг вопросов, о котором шла речь в монографии одного из авторов (Л. Н. Добрецов, «Электронная и ионная эмиссия», Гостехиздат, 1952 г.).

Однако за пятнадцать лет, прошедших с момента написания указанной монографии, экспериментальный материал по излагаемым здесь вопросам очень сильно возрос, возникли новые разделы эмиссионной электроники, существенно изменились взгляды как на закономерности, так и на механизмы ряда явлений. Поэтому, хотя настоящий труд и составлен по той же программе, что «Электронная и ионная эмиссия», он не является переработкой или дополнением ее, но представляет собой новую книгу лишь с незначительным использованием материала старой. Это дало нам основание дать ей новое название — «эмиссионная электроника».

Как и в упомянутой выше монографии, здесь ставилась задача не столько описания экспериментов, сколько изложения основных закономерностей, установленных на опыте, а главное, задача ознакомления читателей с представлениями и идеями современной эмиссионной электроники. Мы старались там, где возможно, отразить эти идеи и представления в ходе их развития.

Количество публикаций по вопросам эмиссионной электроники очень велико и непрерывно растет год от года. Поэтому собрать материал по всем освещаемым в книге вопросам представляло значительные трудности и авторы, конечно, не претендуют на исчерпывающее знакомство со всей литературой. Не меньшую трудность представила задача отбора из собранного материала того, что следовало включить в книгу. Эти последние трудности были двоякого рода. Во-первых, следовало отграничить рассматриваемые вопросы от вопросов, относящихся к смежным разделам физики (физика полупроводников, физика газового разряда и др.), и от обширного материала чисто технического и технологического характера. Во-вторых, из многочисленных статей различных авторов, посвященных тому или иному вопросу, возможно было привести лишь немногие. Как правило, мы, при прочих равных условиях, стремились отбирать работы советских исследователей. Следует отметить очень широкий фронт работ по физической электронике, ведущихся в Советском Союзе, в связи с чем советские журналы и книги дали богатые возможности для такого отбора.

В Советском Союзе за последние десять лет опубликовано несколько монографий и обзоров, посвященных отдельным вопросам

эмиссионной электроники. Ссылки на эти обзоры и монографии даны у заглавий соответствующих глав или параграфов.

Как в отборе материалов, так и в освещении рассмотренных вопросов, безусловно, сказались наше понимание этих вопросов, наши личные вкусы, наша работа лишь в отдельных отраслях электроники и в некоторой степени (которую мы стремились сделать малой!) личные контакты с другими лицами, работающими в области физической электроники. Поэтому мы просим извинить нас за субъективизм изложения, неравномерность освещения различных вопросов и неизбежные ошибки. Уже сейчас мы видим значительные недостатки выполненной работы, но, помня, что «лучшее враг хорошего», решаемся предложить книгу читателю в настоящем виде, надеясь на то, что все же она принесет пользу делу.

Книга рассчитана на читателей, знакомых, хотя бы в объеме книги [1], с элементами квантовой механики. Она предназначена научным работникам, инженерам и аспирантам, работающим в области физической электроники и в базирующихся на ней отраслях техники. В ряде высших учебных заведений под тем или иным названием читаются курсы, в которых излагается физическая электроника; мы думаем, что студенты, изучающие эти дисциплины, смогут использовать предлагаемую книгу в качестве учебного пособия. В связи с этим в нее включен некоторый общеизвестный специалистам по электронике материал.

Эмиссионная электроника основывается на электронной теории твердого тела. Поэтому нам казалось необходимым предпослать изложению основного материала вводную главу, в которой рассмотрены некоторые вопросы теории твердого тела, требующиеся для понимания дальнейшего содержания книги.

Кроме того, для рассмотрения эмиссионных явлений в ряде случаев необходимо знакомство с закономерностями движения заряженных частиц в межэлектродном пространстве. Этим объясняется включение в книгу второй вводной главы, посвященной краткому описанию указанных выше закономерностей.

В заключение авторы выражают благодарность П. Г. Борзяку, Э. Я. Зандбергу, Н. И. Ионову, Т. Л. Мацкевич, Н. Н. Петрову, И. Л. Сокольской, Г. В. Спиваку, Н. Л. Яснопольскому и В. Е. Юрасовой, просмотревшим отдельные главы рукописи и сделавшим ряд ценных замечаний. Мы также благодарны научному редактору книги Б. Б. Шишкину за очень внимательное редактирование, полезные замечания и доброжелательное отношение к книге.

Авторы

ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

§ 1. Состояние системы электронов в твердом теле и квантовая механика

В классической электронной теории твердого тела электрон рассматривался как материальная точка, состояние которой характеризовалось радиус-вектором r_s и импульсом p_s , а система электронов в теле рассматривалась как одноатомный газ, подчиняющийся законам классической Больцмановской статистики. Однако такое описание не соответствует реальным свойствам электронов и ионов, так как не учитывает волновую природу микрочастиц. Лучшую характеристику этих свойств дает квантовая механика. В ней состояние отдельного электрона описывается с помощью волновой функции $\Psi(r, t)$. Принимается, что электрон как бы «размазан» в пространстве, образуя электронное облако. Плотность ρ этого электронного облака в некоторой точке r равна квадрату модуля функции $\Psi(r, t)$:

$$\rho(r) = \Psi(r, t) \Psi^*(r, t). \quad (1.1)$$

Для стационарных состояний электрона полные волновые функции Ψ_n имеют вид

$$\Psi_n(r, t) = \psi_n(r) \exp \left[-\frac{2\pi i}{h} E_n t \right], \quad (1.2)$$

где амплитудные функции ψ_n и значения энергии электрона E_n определяются из уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + [E - U(r)] \psi = 0. \quad (1.3)$$

Здесь $U(r)$ — потенциальная функция, характеризующая внешнее силовое поле, в котором находится электрон; для каждого конкретного случая она задается. Само по себе уравнение

Шредингера отражает лишь волновые свойства частиц. Именно вид функции $U(r)$ позволяет решать задачу об электроны в тех или иных условиях. Состояние электрона может быть стационарным, если потенциальная функция $U(r)$ не есть функция времени.

Твердое тело представляет собой систему из N_i ядер и N_e электронов. Для кристаллов, построенных из элементов с порядковым номером Z , $N_e = ZN_i$. Состояние такой системы в квантовой механике также характеризуется полной волновой функцией Ψ :

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_s, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_k, \dots, R_{N_i}, t), \quad (1.4)$$

где r_s и R_k — радиус-векторы электронов и ионов соответственно. Для стационарных состояний эта функция имеет вид

$$\Psi_n = \psi_n(r_1, r_2, \dots, r_s, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_k, \dots, R_{N_i}) \times \\ \times \exp\left[-\frac{2\pi i}{h} E_n t\right], \quad (1.5)$$

где амплитудная часть функции ψ_n и значение полной энергии системы E_n определяются из уравнения Шредингера для системы частиц:

$$\frac{h^2}{8\pi^2} \left\{ \frac{1}{m} (\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_s + \dots + \Delta_{N_e}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{M} (\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_k + \dots + \Delta_{N_i}) \right\} \psi + \\ + \{E - U(r_1, r_2, \dots, r_s, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_k, \dots, R_{N_i})\} \psi = 0; \quad (1.6)$$

здесь Δ_s и Δ_k — операторы Лапласа по координатам s -го электрона и k -го иона, а U — потенциальная функция системы. Она включает потенциальную функцию электронов и ионов во внешнем поле $U_{\text{вн}}$ и потенциальные функции взаимодействия ионов друг с другом U_{ii} , электронов друг с другом U_{ee} и ионов с электронами U_{ie} , т. е.

$$U = U_{\text{вн}} + U_{ii} + U_{ee} + U_{ie}. \quad (1.7)$$

Для стационарных состояний системы $U_{\text{вн}}$, U_{ii} , U_{ee} и U_{ie} не зависят от времени. Если бы удалось решить уравнение (1.6), т. е. найти все волновые функции ψ_n и характеристические значения E_n , то эти волновые функции ψ_n для стационарных состояний и соответствующие этим стационарным состояниям значения полной энергии E_n полностью определили бы структуру решетки, энергетические спектры электронов и ионов, а также другие характеристики твердого тела. Таким образом, для получения полной информации о стационарных состояниях твердого тела требуется найти в каждом конкретном случае потенциальную функ-

цию U (1.7) в явном виде и решить для этого вида функции уравнение (1.6). Оказывается, что такая задача математически безнадежно сложна. Во-первых, трудности возникают из-за огромного числа переменных, входящих в уравнение (1.6), во-вторых, из-за невозможности выразить функцию U в явном виде. Эта функция для системы взаимодействующих частиц, в отличие от потенциальной функции внешнего поля в одноэлектронной задаче, сама зависит от состояния системы и меняется при изменении последнего. Поэтому для получения хотя бы и не исчерпывающих сведений о состоянии системы электронов и ядер в твердом теле уравнение (1.6) необходимо упростить.

Современная зонная теория твердых тел исходит из упрощающих предположений, касающихся как вида потенциальной функции, так и вида волновой функции. Заметим, что физический смысл каких-либо упрощений состоит либо в исключении из рассмотрения тех или иных взаимодействий совсем, либо в замене реальных взаимодействий более простыми взаимодействиями. Различные виды взаимодействий в системе учитываются соответствующими членами в потенциальной функции U . Естественно, что всякий неучет какого-либо взаимодействия или аппроксимация его более простым приводят к тому, что полученное при таких условиях решение задачи не может полностью описать состояние системы. При этом теория не сможет вовсе объяснить те свойства твердого тела, которые определяются отброшенными типами взаимодействий, и не объяснит полностью те свойства, для учета которых реальный, более сложный тип взаимодействия был заменен более простым.

Конкретизируем теперь приближения, на которых основана зонная теория, и укажем на те ее недостатки, которые проистекают из этих упрощений.

1. Адиабатическое приближение. В этом приближении вместо решения задачи о системе электронов и ядер рассматривается задача о состояниях системы только электронов в заданной решетке из ядер, причем ядра считаются точечными источниками кулоновских сил. Таким образом, влияние решетки на состояние электронов рассматривается как воздействие внешнего заданного поля кулоновских центров, расположенных в заданных точках.

Однако обычно в адиабатическом приближении этим упрощением не ограничиваются, и решетка из точечных ядер заменяется решеткой из точечных ионов (атомных остатков), имеющих заряд eZ' , где $Z' < Z$. Потенциал k -го узла такой решетки равен $\frac{Z'e}{|R_k - r_s|}$.

Тогда задача сводится к определению волновой функции лишь $N_e = (Z - Z') N_i$ валентных электронов, находящихся в поле ионной решетки.

Обоснование возможности такого упрощения базируется на большом различии в массах электронов и ядер (или ионов), что приводит к существенно большим скоростям движения электронов, чем ионов. Поэтому при каждом, даже неравновесном, состоянии ионов устанавливается свое, практически равновесное, состояние системы электронов. Таким образом, само по себе движение узлов решетки практически не сказывается на состояниях электронов; последние определяются лишь мгновенными конфигурациями этих узлов. Подобное рассмотрение состояний электронов в молекулах было использовано еще Франком и Кондоном (принцип Франка — Кондона).

Исключение задачи о движении ионов решетки, принимаемое в адиабатическом приближении, во-первых, означает, что волновая функция ψ системы электронов твердого тела оказывается зависящей только от радиус-векторов электронов r_s :

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_s, \dots, r_{N_e}). \quad (1.8)$$

Во-вторых, в выражении для потенциальной функции (1.7) выпадает член U_{ii} и потенциальная функция взаимодействия системы электронов и ионов принимает вид

$$U_{ie} = - \sum_s \sum_k \frac{Z'e^2}{|R_k - r_s|}, \quad (1.9)$$

где $Z'e$ — заряд иона, R_k — заданный радиус-вектор k -го узла ионной решетки; суммирование по всем R_k дает потенциальную энергию s -го электрона в поле всех ионов; суммируя еще и по всем s (т. е. $1 \leq s \leq N_e$), получим полную энергию всех электронов в поле ионной решетки. Тогда полная потенциальная функция для системы электронов принимает вид

$$U(r) = - \sum_s \sum_k \frac{Z'e^2}{|R_k - r_s|} + U_{ee}, \quad (1.10)$$

а уравнение Шредингера

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} (\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_s + \dots + \Delta_{N_e}) \psi + \left\{ E - \left[- \sum_s \sum_k \frac{Z'e^2}{|R_k - r_s|} + U_{ee} \right] \right\} \psi = 0. \quad (1.11)$$

Итак, в адиабатическом приближении из рассмотрения исключается проблема состояния решетки; состояние решетки задается. Это приводит к тому, что адиабатическое приближение не может объяснить:

а) влияние изменения состояний электронов на равновесное состояние решетки (см. § 5),

б) влияние теплового движения решетки на состояние электронов; считается, что это движение сказывается на распределении электронов по возможным состояниям, но не на самих состояниях (см. § 6 и 7).

Остановимся несколько подробнее на взаимодействии решетки кристалла с электронами, а именно — на вопросе обмена энергией между тепловыми колебаниями решетки и находящейся в ней системой электронов. Ионная решетка представляет собой систему из N_i частиц, связанных друг с другом силами взаимодействия. В этой системе могут происходить сложные колебания. При этом движения, совершаемые каждой частицей системы, т. е. отдельным ионом, не являются простыми гармоническими колебаниями. Однако если перейти от переменных, являющихся координатами частиц, к нормальным координатам, то движение системы ионов может быть представлено как совокупность независимых гармонических колебательных движений этих нормальных координат. Это эквивалентно замене колебаний отдельных частиц совокупностью неких упругих волн, распространяющихся в кристалле. В квантовой механике эти волны, так же как электромагнитные световые волны, квантованы, и энергия некоторой волны с частотой f и волновым вектором k (направление его совпадает с направлением распространения волны, а величина равна $1/\lambda$, где λ — длина волны) может иметь лишь значения $E = nhf$, где h — постоянная Планка, а n — целое число. Величина импульса такой волны может быть равна $p = n \frac{h}{v} f$, где v — скорость

распространения волны. Переход от переменных, являющихся координатами частиц, к нормальным координатам является не чисто формальным математическим преобразованием, а имеет реальный физический смысл. Оказывается, что энергия и импульс, которые может получить или отдать решетка при каких-либо взаимодействиях и, в частности, при взаимодействии с электронами, равны энергии и импульсу указанных выше упругих волн, т. е. равны nhf и $n \frac{hf}{v}$. Поэтому эти элементарные порции энергии

и связанные с ними порции импульса можно рассматривать как квазичастицы, называемые фононами, аналогичные световым фотонам. Совокупность тепловых колебаний можно рассматривать как газ, состоящий из таких фононов. Фононы, подобно фотонам, есть частицы Бозе, и в любом состоянии может находиться сколько угодно фононов, т. е. энергия волны с данными f и k может быть любая, кратная hf .

Каждый кристалл характеризуется своим спектром разрешенных частот f . Спектр этот обычно сложный и распадается на ряд ветвей. Колебания решетки, приводящие лишь к появлению

флуктуаций плотности вещества, называются акустическими. Колебания, сопровождающиеся возникновением не только флуктуаций плотности, но и флуктуаций электрического поля, т. е. приводящие к появлению в кристалле переменных электрических полей, называются оптическими. Спектры разрешенных частот акустических и оптических колебаний образуют акустические и оптические ветви в спектре колебаний кристалла. Акустические колебания могут возбуждаться в любых кристаллах, оптические — лишь в ионных кристаллах. При оптических колебаниях соседние частицы разного сорта движутся в кристалле в противоположных направлениях, при акустических, наоборот, соседние частицы движутся в одном направлении. В случае оптических колебаний

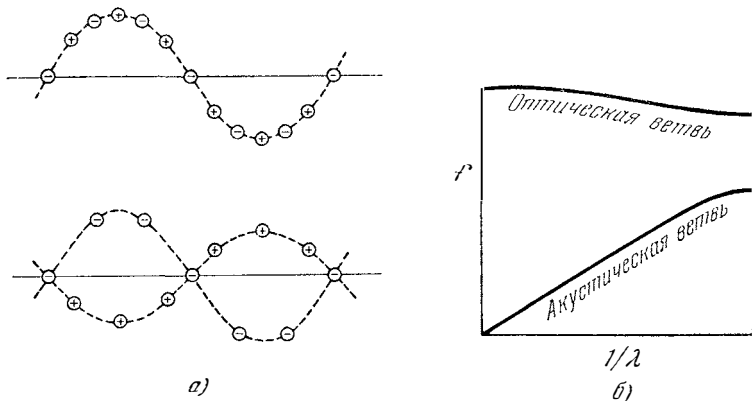


Рис. 1.

особо различают продольные и поперечные колебания. При возбуждении продольных колебаний направление, в котором распространяются в кристалле колебания, совпадает с направлением колебаний частиц кристалла. При возбуждении поперечных колебаний направления, в которых движутся частицы, перпендикулярны к направлению распространения колебаний. Для ионного кристалла картина движения ионов при поперечных акустических, а также поперечных оптических колебаниях схематически изображена на рис. 1, а. Частоты разрешенных оптических колебаний заключены обычно в небольшом интервале и равны примерно $10^{12}—10^{13}$ гц. Частоты разрешенных акустических колебаний обычно меньше оптических и, в отличие от них, соответствуют более широкому интервалу частот. Зависимости частот оптических и акустических колебаний от волнового вектора (кривые дисперсии) для случая одномерной цепочки, построенной из разноименных ионов двух сортов, показаны на рис. 1, б.

При взаимодействии электрона с фононами электрон может «поглотить» либо «испустить» один или несколько фононов. Взаимодействия электрона с фононами, сопровождающиеся поглощением или испусканием одного фонона, называются однофононными, а нескольких фононов — многофононными. Вероятность многофононных столкновений обычно значительно меньше однофононных. Наиболее сильно электроны взаимодействуют с оптическими колебаниями (оптическими фононами), причем, так как наибольшие электрические поля в кристалле возникают при продольных оптических колебаниях, электроны более сильно взаимодействуют с продольными оптическими фононами. Именно этот механизм в основном и ответствен за рассеяние электронов решеткой в полярных кристаллах. В простых атомарных полупроводниковых кристаллах, в которых оптические колебания отсутствуют, электроны рассеиваются лишь на акустических фононах.

Энергия фонона hf составляет примерно сотые доли эв. Поэтому для электрона, обладающего энергией (отсчитанной от дна зоны проводимости) порядка единиц эв или выше, относительная потеря энергии при взаимодействии с фононом мала. Импульс же электрона при таких столкновениях может, вообще говоря, меняться в широких пределах. Ввиду этого взаимодействия электронов с фононами во многих случаях рассматривают как «квазиупругие».

2. Одноэлектронное приближение. Это упрощение касается характера взаимодействий электронов друг с другом.

Если бы электроны совсем не взаимодействовали друг с другом, т. е. второе слагаемое справа в (1.10) равнялось нулю, то нетрудно показать, что амплитудная волновая функция системы $\psi(r_1, r_2, \dots, r_s, \dots, r_{N_e})$ представлялась бы произведением одноэлектронных волновых функций всех электронов, т. е.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_s, \dots, r_{N_e}) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_s(r_s) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}), \quad (1.12)$$

причем функции $\psi_s(r_s)$ определялись бы из одноэлектронных уравнений Шредингера:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_s \psi(r_s) + \left[E_s - \sum_k \frac{Z'e^2}{|R_k - r_s|} \right] \psi(r_s) = 0, \quad (1.13)$$

а полная энергия системы E равнялась бы сумме E_s , т. е.

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_s + \dots + E_{N_e}. \quad (1.14)$$

Одноэлектронное приближение состоит в том, что поле, в котором движется данный электрон системы, создаваемое всеми остальными электронами этой же системы, заменяется как бы

внешним по отношению к нему полем, т. е. полем, не зависящим от мгновенного положения электрона. Это внешнее поле является суммой кулоновских полей, создаваемых электронными облаками остальных электронов системы. При этом состояния этих остальных электронов, а следовательно, и создаваемое ими поле, не зависят от состояния рассматриваемого электрона.

В рамках указанного приближения решение уравнения Шредингера (1.6) для системы электронов — волновая функция системы может быть представлена в виде произведения одноэлектронных волновых функций, т. е. в виде (1.12), а полная энергия системы электронов равна сумме энергий E_s отдельных электронов, т. е. описывается выражением (1.14). При этом, как показал Хартри, наилучшим приближением для одноэлектронных функций ψ_s будут решения одноэлектронных уравнений Шредингера:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_s \psi(r_s) + [E_s - U(r_s)] \psi(r_s) = 0, \quad (1.15)$$

где

$$U(r_s) = - \sum_{k=1}^{N_i} \frac{Z'e^2}{|R_k - r_s|} + \sum_{l=1}^{N_e} U_{sl}. \quad (1.16)$$

Значок ' (штрих) у второй суммы в (1.16) обозначает, что суммирование производится по всем l , за исключением $l = s$. В (1.16) первый член соответствует кулоновской потенциальной энергии электрона в поле заданной ионной решетки, а второй член — потенциальной энергии электрона в поле других электронов. При вычислении этой энергии в одноэлектронном приближении принимается, как упомянуто выше, что электроны взаимодействуют друг с другом лишь по закону Кулона. В таком случае

$$U_{sl} = \int \frac{e^2}{r_{sl}} |\psi(r_l)|^2 d\tau_l,$$

где интегрирование производится по всем координатам l -го электрона.

В одноэлектронном приближении, очевидно, не учитываются корреляции в движениях электронов и, следовательно, вне рамок этого приближения оказываются явления, зависящие от корреляционных эффектов, например, возбуждение коллективных колебаний электронного газа в твердых телах — «плазмонов» (см. § 5). Кроме того, вне рамок этого приближения оказываются процессы, в которых состояния остальных электронов системы нельзя считать независимыми от состояния рассматриваемого электрона, например, процессы возбуждения экситонов (см.

также § 5). Наконец, так как в одноэлектронном приближении пренебрегается спинowymi взаимодействиями электронов, оно не включает описание магнитных явлений, например, явление ферромагнетизма.

§ 2. Приближение свободных, слабо-связанных и сильно-связанных электронов

Таким образом, задача о состоянии электронов в твердом теле в адиабатическом и одноэлектронном приближении сводится к решению системы дифференциальных уравнений (1.13) — (1.15). Однако и в таком виде эта задача остается достаточно сложной. Действительно, как видно из (1.13) — (1.15), в уравнения для волновой функции s -го электрона входят волновые функции всех остальных электронов, которые также неизвестны. Поэтому рассматриваемая задача в настоящее время решается приближенными методами: методом последовательных приближений или методом теории возмущений. Метод последовательных приближений, хотя и позволяет достичь любой степени точности, но требует большой математической работы. Он обычно используется для расчетов многоэлектронных атомов, а в теории твердого тела применяется редко. Ограничимся поэтому кратким изложением лишь сущности метода теории возмущений.

Среди электронов твердого тела есть группы, облака которых ψ^* по-разному локализованы в объеме кристалла; у некоторых из них эти облака сосредоточены преимущественно в одних областях кристалла, а у других — в иных областях; (например, вблизи ядер атомов, либо, наоборот, в областях между узлами решетки). Будем называть те области кристалла, где в основном локализована большая часть электронных облаков рассматриваемых электронов, решающими областями для этих электронов. При рассмотрении состояний электронов некоторой группы методами теории возмущений сначала подбирают потенциальную функцию $U^{(0)}(\mathbf{r})$ нулевого приближения, удовлетворяющую следующим двум требованиям. Во-первых, для этой потенциальной функции $U^{(0)}(\mathbf{r})$ должны быть известны, хотя бы в принципе, решения уравнения Шредингера, т. е. волновые функции $\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$ и собственные значения этого уравнения $E_n^{(0)}$. Во-вторых, эта потенциальная функция должна быть возможно ближе к точной потенциальной функции $U(\mathbf{r})$ в (1.13) в решающих областях пространства кристалла для рассматриваемых электронов. Естественно, что такой подбор потенциальной функции возможно осуществить, если учесть лишь некоторые главные, наиболее сильные взаимодействия рассматриваемой группы электронов в кристалле и игнорировать другие, более слабые взаимодействия. Волновые

функции $\psi_n^{(0)}(r)$ и дают описание состояний данной группы электронов в нулевом приближении. Для описания состояний этих электронов в следующем, первом приближении (учитывающем помимо взаимодействий, учтенных в $U^{(0)}(r)$, еще некоторые, более слабые), представляем потенциальную функцию первого приближения $U^{(1)}(r)$ в виде $U^{(1)}(r) = U^{(0)}(r) + \delta U(r)$, где $\delta U(r)$ и характеризует эти более слабые взаимодействия. При этом если учитываемые в $\delta U(r)$ взаимодействия рассматриваемых электронов действительно для них слабые, по сравнению с учтенными в $U^{(0)}(r)$, то в решающих для этих электронов областях кристалла будет иметь место неравенство $\delta U(r) \ll U^{(1)}(r)$. Но в таком случае и решения $\psi_n^{(1)}(r)$ и собственные значения $E_n^{(1)}$ уравнения Шредингера с потенциальной функцией $U^{(1)}(r)$ будут мало отличаться от $\psi_n^{(0)}(r)$ и $E_n^{(0)}$, т. е. $\psi_n^{(1)}(r) = \psi_n^{(0)}(r) + \delta\psi_n(r)$ и $E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \delta E_n$, где $\delta\psi_n(r) \ll \psi_n^{(0)}(r)$ и $\delta E_n^{(0)} \ll E_n^{(0)}$. При выполнении этих неравенств нет необходимости решать само уравнение Шредингера с потенциальной функцией $U^{(1)}(r)$, а можно рассматривать $\delta U(r)$ как малое возмущение системы, описываемой функцией $U^{(0)}(r)$, и найти $\delta\psi_n(r)$ и δE_n , а следовательно, $\psi_n^{(1)}(r)$ и $E_n^{(1)}$, пользуясь методами теории возмущений квантовой механики. Эти методы позволяют решить задачу сравнительно легко и хотя дают не совсем точные решения уравнения Шредингера с $U(r) = U^{(1)}(r)$, однако с достаточным для практического использования приближением, а главное, правильно описывают многие качественные результаты (мы лишь ими и будем интересоваться), отражающие свойства электронов в кристалле.

Существуют три приближенных рассмотрения состояния системы электронов в твердом теле:

- 1) приближение свободных электронов;
- 2) приближение слабо-связанных электронов;
- 3) приближение сильно-связанных электронов.

Чтобы понять физический смысл этих приближений и уточнить понятие решающих областей, рассмотрим схематически характер электрического поля в решетке твердого тела. Предположим, что имеется цепочка атомов, расположенных на расстоянии a друг от друга. Тогда, если не учитывать влияния соседей, на очень близких расстояниях r от ядер атомов, меньших радиуса K -оболочек электронов R_K , т. е. при $r < R_K$, существует кулоновское электрическое поле, создаваемое полным зарядом ядра Ze , так что потенциальная функция этого поля $U \sim \frac{Ze^2}{r}$.

На расстояниях Z , больших R_K , но меньших R_L — радиуса L -оболочек электронов (для простоты все L -оболочки, а в дальнейшем и

M -оболочки, объединены), т. е. при $R_K < r < R_L$, поле ядра экранируется полем двух электронов, расположенных на K -оболочках, так что $U \sim \frac{(Z-2)e^2}{r}$. На расстояниях r , больших R_L , но меньших R_M — радиуса M -оболочек электронов (для элементов с $Z \geq 19$), поле оказывается экранированным полем еще восьми электронов, т. е. $U \sim \frac{(Z-10)e^2}{r}$, и т. д. Следовательно, по мере удаления от ядра зависимость $U(r)$ ослабляется. Это ослабление окажется еще большим, если мы учтем влияние соседних атомов. При учете этого обстоятельства в середине между ядрами при $r = \frac{a}{2}$ электрическое поле вообще равно нулю, так что $U\left(\frac{a}{2}\right) = U_{\max}$ (рис. 2).

Приведенные качественные рассуждения не изменятся, если от одномерной цепочки атомов перейти к объемной решетке. Таким образом, внутри твердого тела имеются пространственные области, в которых потенциал меняется резко, и области, где он меняется слабо. При этом области с сильным электрическим полем примыкают к ядрам,

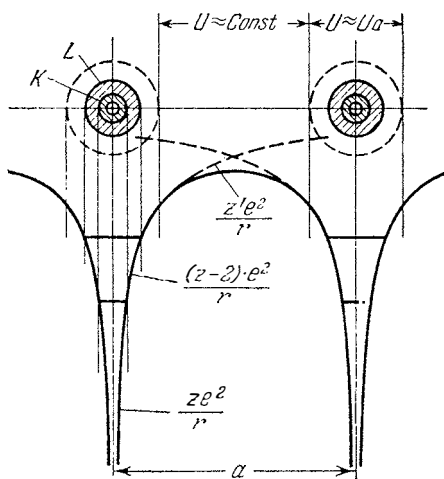


Рис. 2.

и это поле почти такое же, как и поле в изолированных атомах, из которых построен кристалл (т. е. полем, создаваемым соседними атомами, в нулевом приближении можно пренебречь). Области же со слабым потенциальным рельефом сосредоточены в пространстве между ядрами. Оценим, в какой доле объема кристалла поле сильное. Будем считать, что оно

сильное внутри сферы с радиусом $r = \frac{a}{3}$, что соответствует объему $\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{3}\right)^3 \approx 0,15a^3$. Поскольку элементарная ячейка кристалла имеет объем a^3 , то оказывается, что она «заполнена» сильным полем лишь примерно на 15%. Следовательно, и во всем кристалле на долю областей с сильным полем приходится 15% всего объема. Таким образом, в значительной части объема кристалла

потенциальный рельеф выражен слабо. Поэтому при выборе потенциальной функции $U^{(0)}(r)$ поля в кристалле целесообразно весь его объем схематически разделить на две части:

1. Области со слабым полем, на которые приходится преобладающая часть объема кристалла и для которых потенциальную функцию можно представить в виде

$$U(r) = U^{(0)}(r) + \delta U(r), \quad (2.1)$$

где $U^{(0)}(r) = \text{const}$ (т. е. считать, что в нулевом приближении в кристалле поле положительных ионов компенсировано полем всех остальных электронов, кроме рассматриваемого данного), $\delta U(r)$ — пространственно-периодическая функция с периодом, равным постоянной решетки. Она учитывает неполную локальную компенсацию поля ионов электронами, т. е. наличие периодичности строения кристалла, причем $\delta U(r) \ll U^{(0)}(r)$.

2. Области с сильным полем, сосредоточенные вблизи ядер и занимающие незначительную часть объема кристалла, для которых потенциальные функции $U(r)$ вблизи каждого из узлов, находящихся в точках R_k , близки к потенциальным функциям изолированных атомов $U_a(r - R_k)$, так что

$$U(r) = U^{(0)}(r) + \delta U(r), \quad (2.2)$$

причем при r , близких к R_k , имеем

$$U^{(0)}(r) = U_a(r - R_k),$$

$$\delta U(r) \ll U_a(r - R_k).$$

Таким образом, $U^{(0)} = U_a$ учитывает периодически расположенные в пространстве атомные потенциальные ямы, но пренебрегает искажениями поля вблизи данного узла решетки полями соседних атомов, а δU — поправочная функция, учитывающая это влияние соседей.

Волновые функции электронов твердого тела, обладающих разными энергиями, как указано выше, по-разному локализованы в объеме кристалла. Так, волновые функции наиболее сильно-связанных электронов, т. е. электронов, обладающих наименьшими энергиями в кристалле, например, волновые функции K -электронов, относительно велики лишь вблизи ядер и малы уже на небольших по сравнению с постоянной решетки удалениях от них. Электронные облака этих электронов сосредоточены в основном вблизи ядер. Поэтому для описания таких электронов естественно выбрать потенциальную функцию нулевого приближения $U^{(0)}(r)$ возможно более близкую к истинной функции именно в этих

областях кристалла, не стремясь к близости этих функций в остальной области кристалла, т. е. функцию вида (2.2). Приближенное рассмотрение состояния системы электронов, исходящее из потенциальной функции вида (2.2), называется приближением сильно-связанных электронов.

Волновые функции валентных электронов существенно отличаются от нуля на расстояниях, сравнимых с половиной постоянной решетки, так что электронные облака этих электронов более равномерно размазаны по объему кристалла. Поэтому, если учесть, что в подавляющей части объема кристалла потенциальный рельеф выражен слабо, для описания состояния этой группы электронов можно воспользоваться потенциальной функцией $U^{(0)}(\mathbf{r})$ вида (2.1). Приближенное рассмотрение состояния системы электронов, в котором в качестве потенциальной функции берется выражение (2.1), называется приближением слабо-связанных электронов.

Как в приближении сильно-связанных, так и слабо-связанных электронов, как видно из самого вида функций (2.2) и (2.1), задачу о виде волновых функций и спектре энергии можно решать методами теории возмущений. Нулевым приближением для случая сильно-связанных электронов являются волновые функции и значения энергии электронов в изолированных атомах, для случая слабо-связанных электронов — волновые функции и значения энергии «свободных» электронов, ибо в этом случае $U^{(0)}(\mathbf{r}) = \text{const}$.

Приближение «свободных» электронов имеет смысл не только как нулевое приближение для случая слабо-связанных электронов, но может быть использовано и как независимое рассмотрение, достаточно хорошо описывающее состояние системы электронов проводимости в металлах и, в особенности, в щелочных металлах. Электронные облака электронов проводимости наиболее равномерно размазаны по всему кристаллу, так что роль потенциального рельефа для них наименьшая. Поэтому с достаточной степенью точности для них можно предположить, что в каждой точке внутри кристалла поле положительных ионов решетки скомпенсировано полем всех остальных электронов, кроме рассматриваемого, так что на движущийся в кристалле электрон проводимости электрические силы не действуют, и он движется свободно. Лишь на границах тела поле сил работы выхода создает потенциальные пороги. Таким образом, для электронов проводимости кусок металла в этом приближении представляет собой «потенциальный ящик с гладким дном».

Рассмотрим теперь кратко сведения об энергетических спектрах электронов в твердом теле, вытекающие из приближений свободных, слабо-связанных и сильно-связанных электронов.

1. Приближение свободных электронов.

Теория металлов, в основу которой положена модель «потенциального ящика с гладким дном», была развита Зоммерфельдом. Состояние электронов в такой системе достаточно полно рассматривается в курсах атомной физики. Поэтому здесь будут приведены только некоторые основные результаты этого рассмотрения.

Для неограниченного кристалла полные волновые функции свободных электронов представляются плоскими волнами де-Бройля:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = C \exp \left[\frac{2\pi i}{h} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}) \right] \exp \left[-\frac{2\pi i}{h} E_p t \right], \quad (2.3)$$

где $\mathbf{p}$ — импульс электронов, E_p — энергия электрона, соответствующая этому импульсу. Длина волны λ равна: $\lambda = \frac{h}{p}$. При этом вектор импульса $\mathbf{p}$ может принимать любые значения. Вектор $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{h}$ ($|\mathbf{k}| = \frac{1}{\lambda}$) принято называть волновым вектором электрона.

Здесь и далее мы будем пользоваться двумя шкалами отсчета энергий электронов. В одной из них за нуль отсчета энергий W принимается энергия электрона проводимости, покоящегося внутри тела. Тогда энергии всех других электронов проводимости W , находящихся внутри тела, положительны, т. е. $W > 0$; в частности, энергию электрона, покоящегося вне тела, равную высоте потенциального порога на границе тела, обозначим через W_a . Если силы, действующие на электрон, вне тела равны нулю, то энергия покоящегося вне тела электрона всюду равна W_a . При наличии, например, внешнего электрического поля энергия электрона вне тела зависит от его положения.

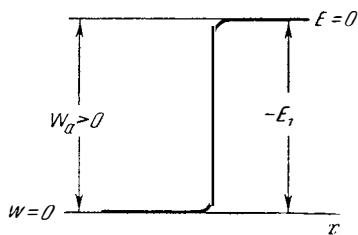


Рис. 3.

В этом случае за величину W_a принято брать энергию электрона, покоящегося перед поверхностью тела, на таком расстоянии от нее, на котором силами электрического изображения (см. § 18), действующими со стороны тела, можно пренебрегать (практически на расстоянии $10^{-4} - 10^{-5}$ см). Эта шкала энергий удобна в теории

«свободных» электронов. В другой шкале энергий E за нуль принимается энергия электрона, покоящегося вне тела перед его поверхностью. Тогда энергии электронов E внутри тела могут быть как больше, так и меньше нуля, т. е. $E \leq 0$. Обозначим наименьшую энергию электрона в зоне проводимости в этой шкале энергий через E_1 , причем $E_1 < 0$. При невысоких тем-

пературах практически все электроны тела находятся в состояниях с энергиями E , меньшими нуля (или $W < W_a$) (рис. 3). Очевидно, что $E = W - W_a$ и $W = E - E_1$.

В шкале W энергия «свободного» электрона в металле равна кинетической энергии:

$$W = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (2.4)$$

т. е.

$$p = \sqrt{2mW}. \quad (2.4a)$$

Для ограниченного кристалла волновые свойства электронов приводят к квантованию импульса p и энергии W . В случае кубического кристалла объемом L^3 эти условия квантования имеют вид

$$p_x = \frac{h}{2L} s_x, \quad p_y = \frac{h}{2L} s_y, \quad p_z = \frac{h}{2L} s_z; \quad (2.5)$$

$$W(s_x, s_y, s_z) = \frac{h^2}{8mL^2} (s_x^2 + s_y^2 + s_z^2), \quad (2.6)$$

где s_x , s_y и s_z — любые целые положительные числа. Как видно из формулы (2.6), запрещенные энергетические интервалы между разрешенными уровнями энергии электронов кратны величине $\frac{h^2}{8mL^2}$, которая для кристалла макроскопического размера оказывается очень малой (например, для $L = 1$ см она равна $\sim 4 \cdot 10^{-15}$ эв). Таким образом, энергетический спектр электронов проводимости в ограниченном металлическом кристалле является квазинепрерывным.

Для ограниченного кристалла при $W < W_a$ функции $\psi(r)$ быстро убывают, стремясь к нулю за его пределами. Граничные условия исключают решения вида (2.3), а допускают лишь линейные комбинации их со значениями p_x , p_y , p_z и $-p_x$, $-p_y$, $-p_z$ соответственно и с одинаковыми коэффициентами суперпозиции C . Согласно представлениям квантовой механики это значит, что в таком суперпонированном состоянии электрон обладает суммарными компонентами импульса $p_x = p_y = p_z = 0$. В связи с этим модель ограниченного кристалла не может быть использована для решения вопроса об электропроводности металлов. Для включения указанной проблемы в рассмотрение в качестве модели твердого тела используется циклический кристалл, для которого обычные граничные условия заменяются так называемым условием периодичности Кáрманa — Борна:

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + C_1L, y + C_2L, z + C_3L), \quad (2.7)$$

где C_1 , C_2 и C_3 — любые целые числа. Это условие также приводит к квантованию импульса $\mathbf{p}$ и энергии W :

$$p_x = \frac{h}{L} s_x, \quad p_y = \frac{h}{L} s_y, \quad p_z = \frac{h}{L} s_z, \quad (2.8)$$

$$W(s_x, s_y, s_z) = \frac{h^2}{2mL^2} (s_x^2 + s_y^2 + s_z^2), \quad (2.9)$$

но теперь s_x , s_y и s_z — любые положительные и отрицательные числа. При этом положительным значениям s соответствуют компоненты импульса одного знака, отрицательным — другого. Величины s_x , s_y и s_z можно условно рассматривать как компоненты векторного квантового числа $\mathbf{s}$; тогда

$$\mathbf{p}_s = \frac{h}{L} \mathbf{s}, \quad (2.10)$$

$$W_s = \frac{h^2}{2mL^2} s^2 = \frac{p^2}{2m}. \quad (2.11)$$

Так как $\mathbf{k} = \mathbf{p}/h$, для свободных электронов в циклическом кристалле $\mathbf{k} = \mathbf{s}/L$.

Для макроскопического циклического кристалла, так же как и для ограниченного кристалла, спектр энергий электронов квазинепрерывный.

Из (2.8) следует, что концы векторов-импульсов, соответствующие возможным квантовым состояниям, образуют в пространстве импульсов кубическую решетку с постоянной решетки, равной h/L , и с объемом элементарного куба h^3/L^3 . Поэтому число dZ'_p возможных квантовых состояний, соответствующих интервалу импульсов $dp_x dp_y dp_z$, равно

$$dZ'_p = ds_x ds_y ds_z = \frac{L^3}{h^3} dp_x dp_y dp_z. \quad (2.12)$$

Число dZ'_W квантовых состояний, соответствующих интервалу энергий от W до $W + dW$, учитывая (2.11), определится как число узлов решетки в пространстве импульсов, лежащих в шаровом слое, заключенном между сферами радиуса $p = (2mW)^{1/2}$ и $p + dp = (2mW)^{1/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{W} \right)^{1/2} dW$, объем которого $4\pi p^2 dp = 2\pi (2m)^{3/2} W^{1/2} dW$, т. е.

$$dZ'_W = L^3 \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} W^{1/2} dW. \quad (2.13)$$

Но в каждом квантовом состоянии с данными s_x , s_y и s_z по принципу Паули могут находиться два электрона с противоположно ориентированными спинами. Принято говорить, что квантовое состояние (s_x, s_y, s_z) имеет статистический вес g , равный двум: $g = 2$.

Поэтому число состояний в интервале импульсов $dp_x dp_y dp_z$ с учетом спина равно

$$dZ_p = \frac{2I^3}{h^3} dp_x dp_y dp_z, \quad (2.12a)$$

и в интервале энергий dW

$$dZ_W = L^3 \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} W^{1/2} dW. \quad (2.13a)$$

Функция dZ_W/dW называется функцией распределения плотности состояний.

Электронная теория металлов, основывающаяся на приближении свободных электронов, удовлетворительно объяснила большое количество явлений, наблюдавшихся для металлов. Она была также достаточной теоретической базой и для эмиссионной электроники, изучавшей в период создания этой теории в основном эмиссии металлов.

Теория свободных электронов учитывает волновые свойства электронов, но не включает в рассмотрение пространственно-периодическое строение кристалла.

2. Приближение слабо-связанных электронов.

Как было указано выше, приближение слабо-связанных электронов используется для описания состояния валентных электронов в твердом теле, электронные облака которых можно считать распределенными по всему объему кристалла. Потенциальная функция этого приближения имеет вид (2.1), из чего следует, что в случае слабо-связанных электронов моделью кристалла является «потенциальный ящик с рифленным дном» (одномерная модель такого кристалла схематически изображена на рис. 4). В соответствии с теорией возмущений квантовой механики, волновые функции $\psi_k^{(1)}$ и энергии $E_k^{(1)}$ электронов, находящихся в таком силовом поле, можно записать в виде

$$\psi_k^{(1)}(r) = \psi_k^{(0)}(r) + \delta\psi_k(r), \quad (2.14)$$

$$E_k^{(1)} = E_k^{(0)} + \delta E_k, \quad (2.15)$$

где $\psi_k^{(0)}(r)$ — волновые функции нулевого приближения или, что то же самое, приближения свободных электронов, описываемые волнами де-Бройля, а $E_k^{(0)}$ — энергии электронов в нулевом приближении, выражаемые формулой (2.11). Очевидно, что конкретный вид функции $\delta\psi_k(r)$ и величины δE_k зависят от конкретного вида пространственно-периодической функции $\delta U(r)$.

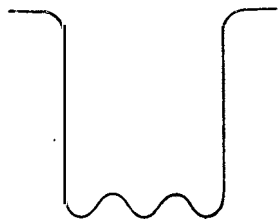


Рис. 4.

Однако есть один качественный результат расчетов энергетического спектра электронов, не зависящий от явного вида функции $\delta U(\mathbf{r})$, а следующий лишь из ее пространственной периодичности.

Оказывается, что поправочная волновая функция $\delta\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и величина $\delta E_{\mathbf{k}}$ существенно зависят от величины волнового вектора $\mathbf{k}$. В общем случае $\delta\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и $\delta E_{\mathbf{k}}$ малы и волновые функции $\psi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r})$ мало отличаются от плоских волн де-Бройля, а значения энергий $E_{\mathbf{k}}^{(1)}$ близки к энергиям свободных электронов, т. е. к величинам $\frac{\hbar^2}{2mL^2}s^2$ (или, что то же самое, величинам $\frac{\hbar^2}{2m}k^2$). Однако положение резко меняется, когда волновой вектор $\mathbf{k}$ удовлетворяет условию Вульфа — Брегга или близок к нему (для двумерной модели см. рис. 5):

$$(kN) = \frac{n}{2d}, \quad (2.16)$$

где N — единичный вектор нормали к некоторой системе параллельных плоскостей в кристалле, заполненных атомами; d — межплоскостное расстояние для этой системы плоскостей и n — целое число. Очевидно, что концы волновых векторов $\mathbf{k}$, удовлетворяющих (2.16), для каждого n и d лежат в одной плоскости, перпендикулярной к вектору N .

Будем обозначать волновые векторы $\mathbf{k}$, удовлетворяющие условию Брэгга, через $k_{\text{Бр}}$. При $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{Бр}}$ или близком к нему волновые функции $\psi_{\mathbf{k}}^{(1)}$ сильно отличаются от плоских волн де-Бройля с волновым вектором $k_{\text{Бр}}$. Волны с $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{Бр}}$ не могут распространяться и в циклическом кристалле, а образуют только стоячие волны. Аналогично, и значения энергии $E_{\mathbf{k}}^{(1)}$ для $k_{\text{Бр}}$ существенно отличаются от величин $\frac{\hbar^2}{2m}k^2$. При этом расчеты показывают, что при приближении к $k_{\text{Бр}}$ со стороны меньших k энергии $E_{\mathbf{k}}^{(1)}$ отклоняются от $E_{\mathbf{k}}^{(0)}$ в сторону меньших значений, тогда как при приближении со стороны больших k — в сторону больших значений. В результате оказывается, что при $k_{\text{Бр}}$ функция $E_{\mathbf{k}}^{(1)}$ терпит разрыв. Таким образом, наличие периодичности потенциальной функции кристалла привело к тому, что функция $E_{\mathbf{k}}^{(1)}$ стала разрывной функцией на некоторых границах в k -пространстве. Так как $s = kL$, то и пространство квантовых чисел s разбилось плоскостями, определяемыми (2.16), на области, называемые зонами Бриллюэна. В пределах каждой из зон Бриллюэна $E(s)$ есть квазинепре-

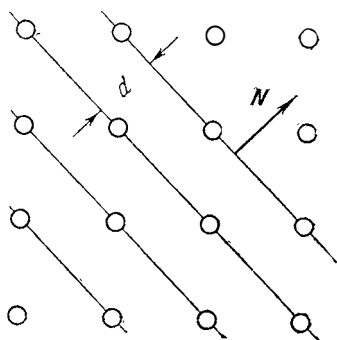


Рис. 5.

рывная функция s , но на границах зон при $s = s_{\text{Бр}}$, где $s_{\text{Бр}} = k_{\text{Бр}}L$, эта функция терпит разрыв, т. е. каждой зоне Бриллюэна соответствует интервал квазинепрерывных разрешенных значений энергии (разрешенная энергетическая зона), а границам зон Бриллюэна — запрещенные, вообще говоря, энергетические интервалы. Таким образом, квазинепрерывный энергетический спектр свободных электронов распадается на запрещенные и квазинепрерывные разрешенные энергетические зоны слабо-связанных электронов.

Рассмотрим сначала некоторые особенности энергетического спектра электронов на примере одномерной модели, для которой

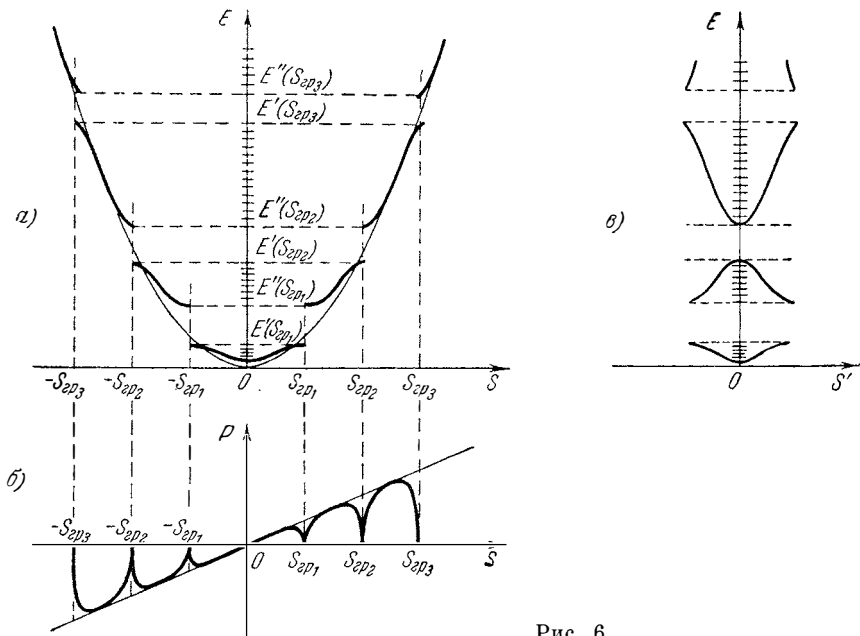


Рис. 6.

зависимость $E(s)$ схематически представлена на рис. 6, а, где тонкой линией изображена зависимость $E^{(0)}(s) = \frac{\hbar^2}{2mL^2}s^2$ по (2.11). Можно показать (см., например, § 4), что на границах зон производные (dE/ds) равны нулю, т. е. $(dE/ds)_{\text{гр}} = 0$. Так как функция $E(s)$ в пределах зон Бриллюэна является монотонно возрастающей функцией, величины $E(s_{\text{гр}})$ суть максимальные или минимальные значения энергий в этих зонах. В § 4 показано, что для одномерной модели кристалла граничные значения s

оказываются равными $s_{\text{гр}} = \pm n \frac{F}{2}$, где n — любое целое положительное число, а F — число ячеек в основной области кристалла L , т. е. $F = \frac{L}{a}$ (a — постоянная решетки кристалла).

Таким образом, как видно из рис. 6, а, зависимость $E(s)$ для всех значений s в приближении слабо-связанных электронов уже нельзя представить простой формулой вида (2.11). Однако в небольшом интервале значений s около любого значения s в области непрерывности $E(s)$ и, в частности, около $s_{\text{гр}}$ (например, для $s \leq s_{\text{гр}}$ или $s \geq s_{\text{гр}}$) функцию $E(s)$ можно разложить в ряд Тейлора и ограничиться в нем тремя первыми членами; тогда, учитывая, что $\left(\frac{dE}{ds}\right)_{\text{гр}} = 0$, получим

$$E(s) = E(s_{\text{гр}}) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{ds^2}\right)_{\text{гр}} (s - s_{\text{гр}})^2. \quad (2.17)$$

Выражение (2.11) при $s_{\text{гр}} = 0$ и $W = E - E_1$, считая $E_1 = E_{\text{гр}}$, можно также представить в виде, аналогичном (2.17), т. е.

$$E(s) = E(s_{\text{гр}}) + \frac{h^2}{2mL^2} (s - s_{\text{гр}})^2. \quad (2.17a)$$

В обоих случаях (2.17) и (2.17a) зависимость $E(s) - E(s_{\text{гр}})$ от $(s - s_{\text{гр}})$ параболическая. Различие состоит лишь в том, что в (2.17) вместо массы электрона m фигурирует величина $m^* = \frac{h^2}{L^2} \left(\frac{d^2E}{ds^2}\right)_{\text{гр}}^{-1}$. Можно показать, что изменения состояний

электронов, если $s \approx s_{\text{гр}}$, под воздействием внешних сил происходят так же, как изменения состояний свободных электронов, обладающих не истинной массой их m , а массой m^* . Поэтому эта величина получила название эффективной массы электрона в состояниях вблизи той или иной границы зоны. Эффективная масса электрона m^* может быть как меньше, так и больше массы свободного электрона m .

От эффективной массы электронов зависит функция распределения плотности состояний. Пусть некоторому интервалу значений s от $s_{\text{гр}}$ до s' у фиксированного края выбранной зоны некоторого кристалла соответствует по (2.17) интервал энергий ΔE_1 , равный

$$\Delta E_1 = \frac{h^2}{2m^*L^2} (s' - s_{\text{гр}})^2.$$

Но $(s' - s_{\text{гр}})$ равно числу состояний ΔZ в этом интервале энергий, т. е.

$$\Delta E_1 = \frac{h^2}{2m^*L^2} \Delta Z^2.$$

У другого края рассматриваемой зоны либо у границы другой зоны этого же кристалла тому же числу состояний ΔZ будет соответствовать интервал энергий ΔE_2 , равный

$$\Delta E_2 = \frac{\hbar^2}{2m_2^* L^2} \Delta Z^2.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} \right)_{\Delta Z = \text{const}} = \frac{m_2^*}{m_1^*}, \quad (2.18)$$

т. е. данное число состояний у границы зоны занимает тем меньший интервал энергий ΔE , чем больше эффективная масса электрона у этой границы.

Зависимость импульса электрона от квантового числа s , как это доказывается в квантовой механике, имеет вид

$$p = \frac{Lm}{\hbar} \frac{dE}{ds}. \quad (2.19)$$

Нетрудно видеть, что выражения (2.8) для свободных электронов — это частный случай (2.19), если $W(s_x, s_y, s_z)$ выражается формулой (2.9). Так как $\frac{dE}{ds}$ на границах зон для одномерного

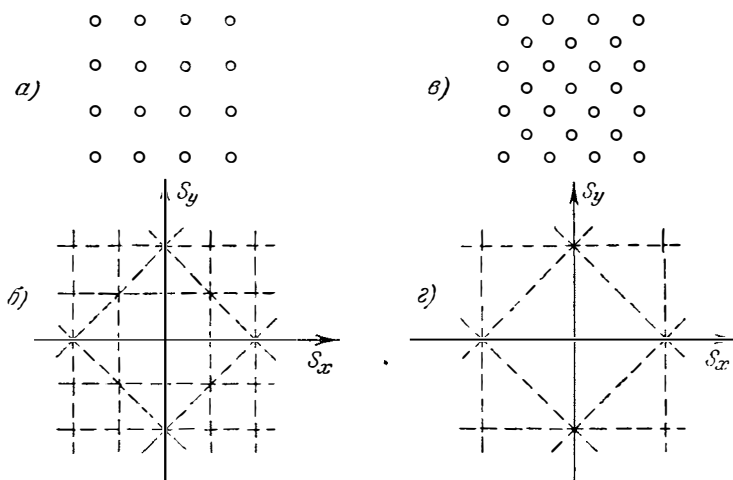


Рис. 7.

кристалла равны нулю, то на них равны нулю и p . Зависимость $p(s)$ для одномерного кристалла схематически показана на рис. 6, б.

Для двумерной модели кристалла и тем более для реального трехмерного кристалла характер энергетического спектра электронов усложняется. Наиболее интересное качественное различие

по сравнению с одномерной моделью состоит в следующем. В то время как для одномерного кристалла разрешенные зоны энергий, соответствующие соседним зонам Бриллюэна, всегда разделены запрещенными зонами, для двумерного и трехмерного кристаллов они могут перекрываться, и соответствующие запрещенные интервалы энергий могут отсутствовать.

Поясним это на примере двумерного кристалла, в котором состояние электрона определяется двумя квантовыми числами, s_x и s_y ; пространство квантовых чисел здесь есть плоскость (s_x, s_y) . Границы зон Бриллюэна в этой плоскости, по (2.16), — прямые линии. Положение этих границ, естественно, зависит от строения кристалла. Для простого квадратного кристалла (рис. 7, а) границы первых трех зон Бриллюэна изображены на рис. 7, б; для квадратного центрированного кристалла (рис. 7, в) границы первых двух зон Бриллюэна показаны на рис. 7, г. Рассмотрим энергетический спектр электронов простого квадратного кристалла. На рис. 8, а буквами M и m обозначены точки, которым соответствуют максимумы и минимумы энергии в первой и второй зонах.

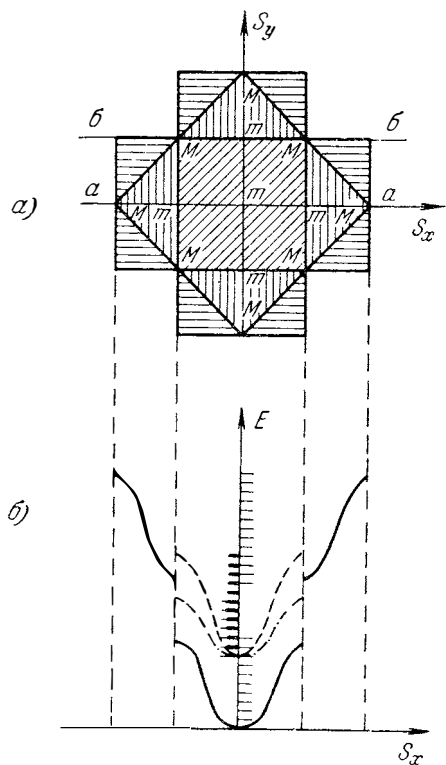


Рис. 8.

В первой зоне, окружающей $s_x = s_y = 0$, минимум соответствует середине этой зоны $s_x = s_y = 0$, а максимумы — углам зоны. Во второй зоне, состоящей из четырех треугольников, максимумы соответствуют прямым углам треугольников, а минимумы — точкам с $s_x = 0$ или $s_y = 0$, примыкающим к границам первой зоны. На рис. 8, б сплошной кривой изображена зависимость $E(s)$ в пределах первой и второй зон для $s_y = 0$, т. е. по линии (aa) рис. 8, а, штрих-пунктирной и пунктирной кривыми — два возможных случая той же зависимости в пределах первой же зоны для $s_y = s_{гр1}$, т. е. по линии (bb) рис. 8, а. Штрих-пунктирная

линия относится к случаю, когда максимальная энергия в первой зоне меньше минимальной энергии во второй зоне. В этих условиях первая и вторая энергетические зоны разделены запрещенным интервалом энергий (зоны не перекрываются), как это и показано на рис. 8, б. Пунктирная кривая соответствует случаю, когда максимальная энергия в первой зоне (в углу зоны Бриллюэна) больше, чем минимальная энергия во второй зоне. Энергетические зоны перекрываются, а запрещенный промежуток энергий отсутствует.

Найти зависимость $E(s_x, s_y)$ для двумерного кристалла для всех значений s_x и s_y трудно. Однако если ограничиться значениями s_x и s_y в узком интервале около $s_{x_{\text{гп}}}$ и $s_{y_{\text{гп}}}$, т. е. вблизи границ энергетических зон, то можно и здесь получить приближенное выражение для зависимости $E(s_x, s_y)$, используя разложение функции $E(s_x, s_y)$ в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} E(s_x, s_y) = & E(s_{x_{\text{гп}}}, s_{y_{\text{гп}}}) + (s_x - s_{x_{\text{гп}}}) \left(\frac{\partial E}{\partial s_x} \right)_{s_{x_{\text{гп}}}} + \\ & + (s_y - s_{y_{\text{гп}}}) \left(\frac{\partial E}{\partial s_y} \right)_{s_{y_{\text{гп}}}} + \frac{1}{2} (s_x - s_{x_{\text{гп}}})^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial s_x^2} \right)_{s_{x_{\text{гп}}}} + \\ & + \frac{1}{2} (s_x - s_{x_{\text{гп}}}) (s_y - s_{y_{\text{гп}}}) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial s_x \partial s_y} \right)_{s_{x_{\text{гп}}}, s_{y_{\text{гп}}}} + \dots \end{aligned}$$

Здесь аналогично случаю одномерного кристалла

$$\left(\frac{\partial E}{\partial s_x} \right)_{s_{x_{\text{гп}}}} = \left(\frac{\partial E}{\partial s_y} \right)_{s_{y_{\text{гп}}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial s_x \partial s_y} \right)_{s_{x_{\text{гп}}}, s_{y_{\text{гп}}}} = 0,$$

так как $\frac{\partial^2 E}{\partial s_x \partial s_y} = \frac{\partial}{\partial s_x} \left(\frac{\partial E}{\partial s_y} \right)$, а $\frac{\partial E}{\partial s_y}$ для границ зоны Бриллюэна равно нулю. Из симметрии кристалла следует, что

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial s_x^2} \right)_{s_{x_{\text{гп}}}, s_{y_{\text{гп}}}} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial s_y^2} \right)_{s_{x_{\text{гп}}}, s_{y_{\text{гп}}}},$$

поэтому

$$\begin{aligned} E(s_x, s_y) = & E(s_{x_{\text{гп}}}, s_{y_{\text{гп}}}) + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial s^2} \right)_{\text{гп}} [(s_x - s_{x_{\text{гп}}})^2 + (s_y - s_{y_{\text{гп}}})^2], \end{aligned} \quad (2.20)$$

т. е. и в этом случае имеет место параболическая зависимость E от $(s_x - s_{x_{\text{гп}}})$ и $(s_y - s_{y_{\text{гп}}})$.

Наконец, для трехмерного простого кубического кристалла, где энергия E зависит от трех квантовых чисел s_x, s_y, s_z , для области их значений, близких к $s_{x_{\text{гп}}}, s_{y_{\text{гп}}}, s_{z_{\text{гп}}}$, которым соответствуют

наименьшие и наибольшие энергии в данной зоне Бриллюэна, можно показать, что зависимость $E(s_x, s_y, s_z)$ также выражается формулой, аналогичной (2.20):

$$E(s_x, s_y, s_z) = E(s_{x_{\text{гп}}}, s_{y_{\text{гп}}}, s_{z_{\text{гп}}}) + \frac{\hbar^2}{2m^*L^2} [(s_x - s_{x_{\text{гп}}})^2 + (s_y - s_{y_{\text{гп}}})^2 + (s_z - s_{z_{\text{гп}}})^2],$$

где $m^* = \frac{\hbar^2}{L^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial s^2} \right)^{-1}$. Тогда расчеты, подобные тем, которые вели к формуле (2.13), приведут здесь к выражению

$$\Delta Z = g \frac{2\pi}{\hbar^3} (2|m^*|)^{3/2} |E - E_{\text{гп}}|^{1/2} \Delta E, \quad (2.21)$$

где g — статистический вес зоны.

Из (2.21) видно, что плотность состояний возрастает пропорционально $|E - E_{\text{гп}}|^{1/2}$ в нижней части зоны и убывает пропорционально $|E_{\text{гп}} - E|^{1/2}$ у верхней границы зоны. Зависимость dZ/dE от E в пределах простой неперекрывтой зоны схематически изображена на рис. 9. Для сложных зон, возникших в результате перекрытия простых зон, вид зависимости $\frac{dZ}{dE}(E)$

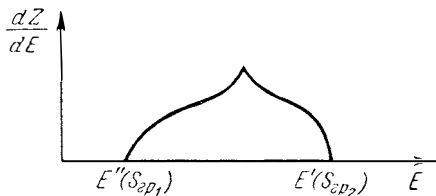


Рис. 9.

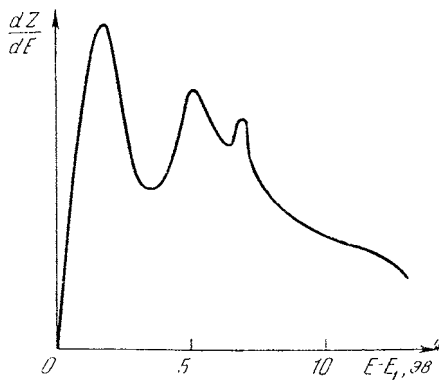


Рис. 10.

более сложный. На рис. 10 для примера дано графическое изображение функции распределения плотности состояний в зависимости от энергии для зоны проводимости вольфрама.

Таким образом, наиболее важный результат, получающийся из приближения слабо-связанных электронов (по сравнению с приближением свободных электронов), вытекающий из периодического хода функции $U(r)$, сводится к

появлению зонной структуры энергетического спектра электронов.

3. Приближение сильно-связанных электронов. Как было указано выше, приближение сильно-связанных электронов при-

менимо при рассмотрении состояний электронов твердого тела с наименьшими энергиями, так как их электронные облака локализованы вблизи ядер. Потенциальная функция этого приближения имеет вид (2.2), где за нулевое приближение взяты потенциальные функции электрона в изолированных атомах. Волновые функции электронов около k -го узла $\psi^{(0)}(\mathbf{r})$, т. е. при $\mathbf{r} \sim \mathbf{R}_k$, и значения энергии $E^{(0)}$ в нулевом приближении поэтому соответствуют волновым функциям электронов $\psi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k)$ и значениям их энергии $E_a(n, l)$ в изолированных атомах:

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}) = \psi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k), \quad (2.22)$$

если $\mathbf{r}$ близко к $\mathbf{R}_k$, а

$$E^{(0)} = E_a(n, l), \quad (2.23)$$

где n и l — значения главного и орбитального квантовых чисел, от которых зависит энергия электрона в атоме. Однако между нулевым приближением сильно-связанных электронов в решетке и состояниями электронов в изолированном атоме есть одно существенное различие. В последнем случае мы имеем только одну потенциальную яму, тогда как в случае твердого тела эти ямы периодически повторяются в пространстве, вследствие чего облако электронов с энергией $E_a(n, l)$ может быть локализовано около любого узла решетки $\mathbf{R}_k$. Это означает, что в кристалле заданному значению $E_a(n, l)$ соответствует число волновых функций, равное N_i , т. е. каждый энергетический уровень $E_a(n, l)$ оказывается многократно вырожденным; степень вырождения равна числу атомов решетки N_i . В этом случае общее решение уравнения Шредингера, соответствующее данному значению $E_a(n, l)$ (или, что то же самое, волновая функция нулевого приближения для данного $E_a(n, l)$), является линейной комбинацией частных решений $\psi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k)$:

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} A_k \psi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k), \quad (2.24)$$

где A_k — произвольно выбранные коэффициенты.

Учтем теперь возмущающий потенциал соседних атомов $\delta U(\mathbf{r})$ и рассмотрим результаты решения задачи в первом приближении. В качестве параметра возмущающего потенциала выберем расстояние между соседними атомами a , которое для кристалла равно постоянной решетки. Очевидно, что чем меньше параметр a , тем сильнее возмущение. Физически учет $\delta U(\mathbf{r})$ при уменьшении a эквивалентен рассмотрению процесса сближения атомов. Расчеты

методом теории возмущений квантовой механики приводят к следующим основным выводам.

Во-первых, оказывается, что в первом приближении коэффициенты A_n в выражении (2.24) взаимно связаны и не могут принимать любые значения (см. § 3). Из них можно составить различные наборы этих коэффициентов, которые соответствуют разным волновым функциям $\psi^{(1)}(r)$. Число таких наборов, а следовательно, и количество различных волновых функций $\psi^{(1)}(r)$ равно числу атомов решетки N_i , т. е. каждое квантовое состояние электрона в изолированном атоме расщепляется в N_i состояний кристалла. Но $N_i = F^3$, где F — число ячеек в основной области циклического кристалла. Каждое состояние в зоне будет определяться тремя квантовыми числами s_x, s_y, s_z , как и в приближении слабо-связанных электронов. В каждой зоне любое из чисел s_x, s_y и s_z может принимать F различных значений в пределах от $-F/2$ до $+F/2$, т. е. всего F^3 комбинаций значений s_x, s_y и s_z (для линейного кристалла это показано в § 4).

Во-вторых, оказывается, что различными волновым функциям первого приближения $\psi^{(1)}(r)$ соответствуют различные поправочные значения энергии $\delta E(n, l)$, т. е. дискретный энергетический уровень изолированного атома распадается в кристалле на целую систему уровней. Расстояние между расщепленными уровнями, однако, мало; оно зависит от энергии связи электрона в атоме (эта зависимость тем меньше, чем сильнее связан электрон) и от величины возмущающего потенциала, возрастая с уменьшением a . Схематически распад дискретного уровня изолированного атома

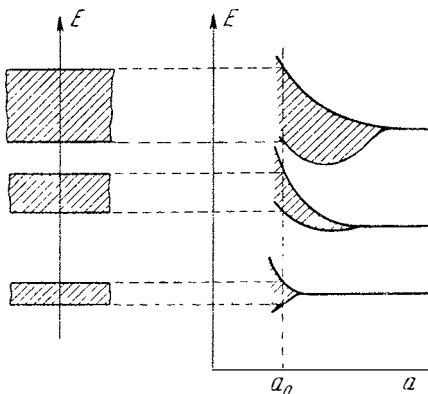


Рис. 11.

на систему подуровней в процессе сближения атомов, т. е. при уменьшении a , показан на рис. 11.

Таким образом, каждому квантовому состоянию изолированного атома с данными значениями главного квантового числа n и орбитального квантового числа l ($l = 0$ для S -состояний, $l = 1$ для P -состояний и т. д.) в кристалле можно сопоставить зону квазинепрерывных разрешенных значений энергии.

Эти зоны принято обозначать теми же символами, что и состояния в атомах. Так, из $1S$ -состояний в изолированных атомах в кристалле возникают зоны, обозначаемые как $1S$ -зоны, $2S$ -состояния расщепляются

в $2S$ -зоны, $2P$ -состояния — в $2P$ -зоны, и т. д. Разрешенные зоны разделены интервалами запрещенных значений энергии (запрещенные зоны), ширина которых для сильно-связанных электронов превосходит ширину разрешенных зон. Каждая разрешенная зона имеет свой статистический вес — g . Под статистическим весом зоны подразумевают число электронов, которые могут занимать некоторое квантовое состояние в данной зоне. Эти веса для той или иной зоны равны статистическим весам квантовых состояний в изолированных атомах, из которых возникла рассматриваемая зона. Так, в любом состоянии S -зоны могут находиться два электрона с противоположно ориентированными спинами, т. е. статистический вес этих зон $g_s = 2$. P -состояния в атомах трехкратно вырождены по магнитному квантовому числу m ($m = 0, \pm 1$), так что любому значению n и значению $l = 1$ (без учета спина) соответствуют уже три различных квантовых состояния с совпадающей энергией. В связи с этим и каждое из N_i квантовых состояний P -зоны будет тройным. При учете спина электрона статистический вес P -зоны окажется равным шести, т. е. $g_p = 6$.

Сопоставлять энергетические уровни электронов в изолированном атоме соответствующим энергетическим зонам в твердом теле в большинстве случаев можно не только для сильно-связанных, но и для слабо-связанных электронов. В этом случае, однако, запрещенные зоны могут оказаться малыми или даже совсем исчезнуть из-за перекрытия зон. Но, конечно, для валентных электронов или электронов проводимости рассмотрение энергетических зон в приближении сильно-связанных электронов неприемлемо.

Если кристалл состоит из атомов разной природы (например, кристаллы NaCl или CaSO_4), в зоны расщепляются дискретные уровни всех сортов атомов, причем число квантовых состояний в зоне, возникшей из уровня данного сорта атомов, равно числу этих атомов, входящих в кристалл. В этом случае, кроме наименования уровня, из которого возникла данная зона, принято указывать и атом, которому соответствует этот уровень. Так, в щелочно-галогидных соединениях типа MX основной заполненной зоной является P -зона галоида (PX -зона), тогда как зоной проводимости — S -зона металла (SM -зона).

Таким образом, зонная структура энергетического спектра электронов получается как из приближения слабо-связанных электронов, так и из приближения сильно-связанных электронов. Поэтому можно считать, что она не является следствием тех упрощений, которые были приняты в этих двух совершенно разных приближенных рассмотрениях, и свойственна всем электронам твердого тела.

§ 3. Состояние электронов в пространственно-периодическом поле (теорема Блоха)

Для определения волновых функций ψ электронов твердого тела в адиабатическом одноэлектронном приближении необходимо, как было указано выше, решить систему уравнений Шредингера (1.13). Однако некоторые выводы, касающиеся общего вида волновых функций ψ , описывающих состояние электронов в кристалле, можно получить и не решая уравнение Шредингера, а исходя только из свойств пространственной периодичности силового поля в кристалле (т. е. функции $U(\mathbf{r})$) и модели циклического кристалла. Выводы будут относиться как к волновым функциям приближения слабо-связанных электронов, так и к функциям приближения сильно-связанных электронов.

Так как все элементарные ячейки кристалла одинаковы, то и распределение плотности электронных облаков в них одинаково, следовательно, произведение $\psi_k \psi_k^*$ должно быть пространственно-периодической функцией с периодом, равным периоду решетки. Отсюда следует, что значения самой функции ψ_k в соответственных точках соседних ячеек могут отличаться лишь фазовым множителем с модулем, равным единице, например,

$$\psi_k(x + a, y, z) = \exp[i\varphi] \psi_k(x, y, z), \quad (3.1)$$

т. е. замена x на $x + a$ изменяет функцию в $\exp[i\varphi]$ раз. Но тогда

$$\psi_k(x + na, y, z) = \exp[ni\varphi] \psi_k(x, y, z). \quad (3.2)$$

Если наложить на функцию ψ_k условие цикличности (2.7), то для кубического кристалла, грани которого имеют длину L и содержат F элементарных ячеек на этой длине, будем иметь

$$\begin{aligned} \psi_k(x + L, y, z) &= \psi_k[x + Fa, y, z] = \\ &= \exp[iF\varphi] \psi_k(x, y, z) = \psi_k(x, y, z), \end{aligned}$$

следовательно, $\exp[iF\varphi] = 1$, т. е. $F\varphi = 2\pi s_x$ или

$$\varphi = \frac{2\pi}{F} s_x, \quad (3.3)$$

где s_x — любое целое число.

Теперь (3.1) примет вид

$$\psi_k(x + a, y, z) = \exp\left[\frac{2\pi i}{F} s_x\right] \psi_k(x, y, z),$$

т. е.

$$\psi_k(x, y, z) = \exp\left[-\frac{2\pi i}{F} s_x\right] \psi_k(x + a, y, z).$$

Умножая обе части на $\exp\left[-\frac{2\pi i}{Fa}xs_x\right]$, имеем

$$\exp\left[-\frac{2\pi i}{Fa}xs_x\right]\psi_k(x, y, z) = \exp\left[-\frac{2\pi i}{Fa}s_x(x+a)\right]\psi_k(x+a, y, z), \quad (3.4)$$

т. е. функция

$$\psi_k(x, y, z) \exp\left[-\frac{2\pi i}{Fa}xs_x\right] = \psi_k(x, y, z) \exp\left[-\frac{2\pi i}{L}xs_x\right]$$

есть периодическая функция координаты x с периодом, равным постоянной решетки a . Аналогичными рассуждениями легко прийти к выводу, что выражение

$$\psi_k(x, y, z) \exp\left[-\frac{2\pi i}{L}(xs_x + ys_y + zs_z)\right]$$

есть периодическая функция всех координат с периодом, равным постоянной решетки. Поэтому для самой функции ψ можно написать

$$\psi(x, y, z) = f(x, y, z) \exp\left[\frac{2\pi i}{L}(xs_x + ys_y + zs_z)\right] \quad (3.5)$$

или

$$\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \exp\left[\frac{2\pi i}{L}(\mathbf{r}, \mathbf{s})\right], \quad (3.5a)$$

где $\mathbf{s}$ — вектор с компонентами (s_x, s_y, s_z) ; здесь $f(x, y, z)$ — пространственно-периодична, как сказано выше, с периодом, равным постоянной решетки, а s_x, s_y, s_z — любые целые числа.

Уравнение (3.5a), дающее общий вид волновой функции электрона, находящегося в пространственно-периодическом силовом поле, впервые было получено Блохом и утверждение о виде функции $\psi(\mathbf{r})$ по (3.5a) часто называют теоремой Блоха, а функцию, стоящую в правой части уравнения (3.5a), — функцией Блоха. Из (3.5a) следует, что искомая волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ изображается плоскими волнами де-Бройля, амплитуда которых модулирована множителем $f(\mathbf{r})$ с пространственным периодом, равным периоду решетки. Функцию $f(\mathbf{r})$ можно представить в виде

$$f(\mathbf{r}) = C_0 + C_1\varphi(\mathbf{r}),$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — периодическая функция с периодом решетки, причем $0 \leq \varphi(\mathbf{r}) \leq 1$, C_0 и C_1 — постоянные. Для свободных электронов $C_1 = 0$; для слабо-связанных электронов $C_0 \gg C_1$ и для сильно-связанных электронов $C_0 \ll C_1$. Для одномерной модели функции $f(x)$ условно изображены на рис. 12 (кривая 1 — для свободных электронов, кривая 2 — для слабо-связанных электронов, кривая 3 — для сильно-связанных электронов).

Определим длину волны Λ для электронных волн, описываемых функцией Блоха. Очевидно, что величина Λ равна отрезку в направлении вектора $\mathbf{s}$, при перемещении на который фазовый множитель функции Блоха изменится на $2\pi i$, т. е. будет иметь место равенство

$$\exp \left[\frac{2\pi i}{L} \Lambda s \right] = \exp [2\pi i],$$

откуда

$$\Lambda = \frac{L}{s}. \quad (3.6)$$

При $s = F$, $\Lambda = a$; при $s < F$ получим $\Lambda > a$. Например, если $s = 1$, то $\Lambda = L$. Так как величина волнового вектора $\mathbf{k}$ электронных волн, описываемых функцией Блоха, равна

$$\mathbf{k} = \frac{1}{L} \mathbf{s},$$

т. е.

$$k_x = \frac{1}{L} s_x, \quad k_y = \frac{1}{L} s_y, \quad k_z = \frac{1}{L} s_z.$$

Вид функции $f(x, y, z)$ зависит от вида функции $U(x, y, z)$ и может быть найден из уравнения Шредингера. Подставляя в него вместо ψ выражение (3.5), получим для $f(x, y, z)$ уравнение вида

$$\Delta f + \frac{4\pi i}{L} \left(s_x \frac{\partial f}{\partial x} + s_y \frac{\partial f}{\partial y} + s_z \frac{\partial f}{\partial z} \right) + \left[\frac{8\pi^2 m}{h} (E - U) - \frac{4\pi^2}{L^2} (s_x^2 + s_y^2 + s_z^2) \right] f = 0. \quad (3.7)$$

Задав определенные значения (s_x, s_y, s_z) , принципиально возможно найти периодические, с периодом решетки, решения $f_1, f_2, \dots, f_n$ и соответствующие им собственные значения энергии $E_1, E_2, \dots, E_n$. Для других значений (s'_x, s'_y, s'_z) соответствующие решения f'_n и собственные значения E'_n будут иные. Таким образом, состояние электрона и его энергия для заданного периодического поля определяются, во-первых, значениями трех квантовых чисел (s_x, s_y, s_z) и, во-вторых, числом n , которое выбирает конкретный тип решения

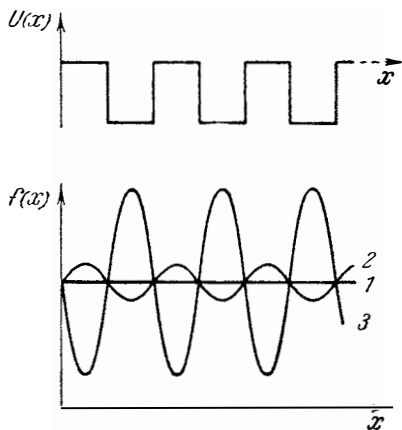


Рис. 12.

$1/\Lambda$, то, учитывая (3.6), для самого волнового вектора $\mathbf{k}$ получим

из группы решений, соответствующих фиксированным значениям квантовых чисел. При этом оказывается, что для макроскопического кристалла значения E_n и E'_n для разных наборов квантовых чисел (s_x, s_y, s_z) и (s'_x, s'_y, s'_z) различаются между собой меньше, чем значения E_n и E_{n+1} , соответствующие фиксированным s_x, s_y и s_z , т. е. значения энергий E_n для разных наборов (s_x, s_y, s_z) группируются в квазинепрерывные разрешенные зоны, разделенные интервалами запрещенных значений энергий. Различные разрешенные зоны соответствуют различным фиксированным значениям n (рис. 13).

Таким образом, для электрона, находящегося в периодическом силовом поле, волновые функции являются функциями Блоха (3.5), а энергетический спектр имеет зонную структуру.

§ 4. Модель Кронига — Пенни

В предыдущих параграфах высказан ряд утверждений о свойствах волновых функций электронов в кристалле, а также об энергетическом спектре электронов, об их импульсах и т. д.

Однако это сделано без достаточного математического обоснования, так что связь этих утверждений с уравнением Шредингера (1.13) не вскрыта и не чувствуется.

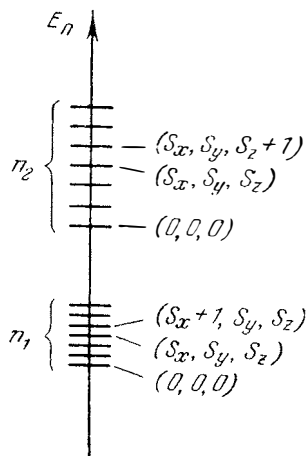


Рис. 13.

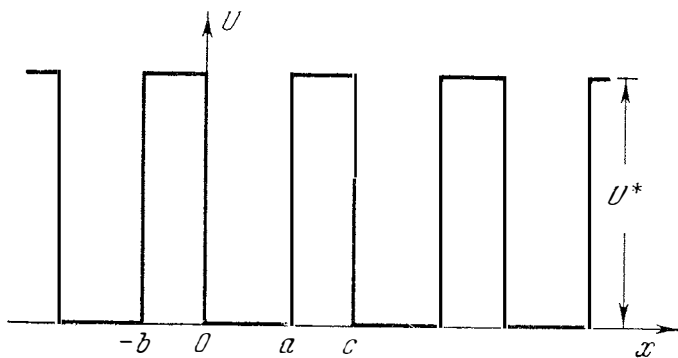


Рис. 14.

В настоящем параграфе мы постараемся обосновать эти утверждения. Чтобы избежать больших математических трудностей,

сделаем это для упрощенной схематизированной одномерной модели кристалла.

Пусть потенциальная функция частицы $U(x)$ изображается кривой рис. 14, т. е. представляет собой ряд одинаковых прямоугольных потенциальных ям шириной a , разделенных одинаковыми потенциальными барьерами шириной b и высотой U^* (одномерная модель кристаллической решетки твердого тела).

Здесь $c = a + b$ — постоянная решетки. Пусть энергия электрона, находящегося в этом поле, меньше высоты потенциальных барьеров между ямами:

$$E < U^*.$$

Для частицы, обладающей одной степенью свободы (ось x), уравнение Шредингера примет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} [E - U(x)] \psi = 0. \quad (4.1)$$

Для области $0 < x < a$ решение уравнения (4.1), как известно, имеет вид

$$\psi(x) = \alpha \exp[i\lambda x] + \beta \exp[-i\lambda x], \quad (4.2)$$

где

$$\lambda = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE},$$

а для области $-b < x < 0$ будет иметь вид

$$\psi(x) = \gamma \exp[\kappa x] + \delta \exp[-\kappa x], \quad (4.3)$$

где

$$\kappa = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(U^* - E)},$$

а α , β , γ и δ — постоянные коэффициенты.

Решения для следующих барьеров и ям имеют, очевидно, тот же вид, с другими лишь, вообще говоря, коэффициентами α' , β' , γ' и δ' .

Например, для $a < x < c$

$$\psi(x) = \gamma' \exp[\kappa(x - c)] + \delta' \exp[-\kappa(x - c)].$$

При этом, по теореме Блоха, коэффициенты γ' и δ' могут отличаться от γ и δ лишь множителями $\exp[i\varphi]$, т. е. для $a < x < c$

$$\psi(x) = \exp[i\varphi] \{ \gamma \exp[\kappa(x - c)] + \delta \exp[-\kappa(x - c)] \}. \quad (4.4)$$

Для области $c + a < x < 2c$

$$\psi'' = \gamma \exp[2i\varphi] \quad \text{и} \quad \delta'' = \delta \exp[2i\varphi]$$

и т. д.

Для неограниченного кристалла вещественное число φ может иметь любое значение.

Условия непрерывности функций (4.2) и (4.3) и их производных на общей границе, т. е. при $x = 0$, дают

$$\alpha + \beta = \gamma + \delta, \quad (4.5)$$

$$i\lambda(\alpha - \beta) = \kappa(\gamma - \delta), \quad (4.6)$$

а для функций (4.2) и (4.4) на их общей границе $x = a$:

$$\alpha \exp[i\lambda a] + \beta \exp[-i\lambda a] = \exp[i\varphi](\gamma \exp[-\kappa b] + \delta \exp[\kappa b]), \quad (4.7)$$

$$i\lambda(\alpha \exp[i\lambda a] - \beta \exp[-i\lambda a]) = \kappa \exp[i\varphi](\gamma \exp[-\kappa b] - \delta \exp[\kappa b]). \quad (4.8)$$

Выполнение этих условий, очевидно, обеспечивает непрерывность ψ и $\partial\psi/\partial x$ и на всех других границах.

Для того чтобы однородная система уравнений (4.5) — (4.8) имела решения для α , β , γ , δ , отличные от нуля, определитель системы должен равняться нулю. Это требование приводит к уравнению:

$$\cos \lambda a \frac{\exp[\kappa b] + \exp[-\kappa b]}{2} + \frac{\kappa^2 - \lambda^2}{2\kappa\lambda} \sin \lambda a \frac{\exp[\kappa b] - \exp[-\kappa b]}{2} = \cos \varphi. \quad (4.9)$$

Так как λ и κ выражаются через E , то, задавая различные значения φ и решая (4.9), можно определить $E(\varphi)$. Тогда из выражений для $\lambda(E)$ и $\kappa(E)$ можно вычислить $\lambda(\varphi)$ и $\kappa(\varphi)$, а следовательно, найти $\psi_\varphi(x)$. Однако решение трансцендентного уравнения (4.9) достаточно сложно.

Для упрощения решения этого уравнения, следуя Кронику и Пенни, мы рассмотрим предельный случай этой задачи. А именно, будем уменьшать ширину барьеров, устремив ее к нулю ($b \rightarrow 0$), и в то же время увеличивать их высоту, устремив ее к бесконечности ($U^* \rightarrow \infty$), причем так, чтобы произведение bU^* оставалось ограниченным и равным постоянной величине, которую мы обозначим $\frac{h^2}{4\pi^2 ma} P$, т. е.

$$\frac{4\pi^2 ma}{h^2} bU^* = P = \text{const.}$$

Величина P характеризует теперь барьеры между ямами. При таком предельном переходе, очевидно, $c \rightarrow a$, $\kappa \rightarrow \infty$, $\frac{\lambda}{\kappa} \rightarrow 0$;

при этом $\kappa b \rightarrow 0$ как $b^{1/2}$, так как

$$\kappa b = \frac{2\pi}{h} [2m(U^* - E)]^{1/2} b \rightarrow \frac{2\pi}{h} (2mU^*b)^{1/2} b^{1/2} = \left(\frac{2P}{a}\right)^{1/2} b^{1/2},$$

следовательно,

$$\frac{\exp[\kappa b] + \exp[-\kappa b]}{2} \rightarrow 1, \quad \frac{\exp[\kappa b] - \exp[-\kappa b]}{2} \rightarrow \kappa b,$$

поэтому

$$\frac{\kappa^2 - \lambda^2}{2\kappa\lambda} \cdot \frac{\exp[\kappa b] - \exp[-\kappa b]}{2} \rightarrow \frac{\kappa}{2\lambda} \kappa b \rightarrow \frac{(\kappa b)^2}{2\lambda} \frac{1}{b} \rightarrow \frac{P}{\lambda a}.$$

Уравнение (4.9) примет более простой вид:

$$P \frac{\sin \lambda a}{\lambda a} + \cos \lambda a = \cos \varphi. \quad (4.10)$$

Решения этого трансцендентного уравнения можно найти для любого φ графически. Обозначим

$$F(\lambda a) = P \frac{\sin \lambda a}{\lambda a} + \cos \lambda a$$

и построим график этой функции (ее вид приведен на рис. 15). При $\lambda a = 0$ имеем $F(0) = P + 1$; при $0 < |\lambda a| < \pi$ функция

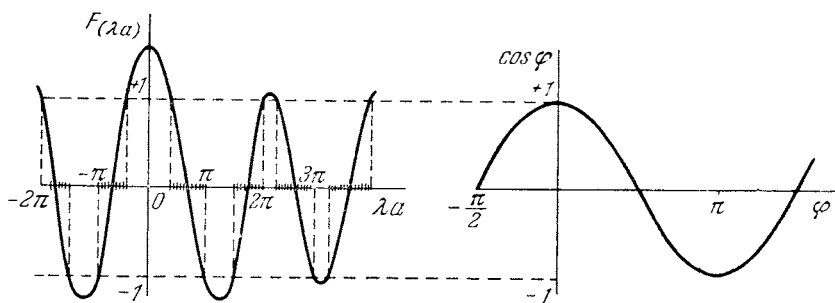


Рис. 15.

$F(\lambda a)$ убывает, делаясь равной единице при $\lambda a = \pm \pi$. При $|\lambda a| > \pi$ функция $F(\lambda a)$ делается меньше минус единицы, достигает минимума, далее вновь растет, принимая при $\lambda a = 2\pi$ значение $F = +1$, затем на некотором участке делается больше единицы и, достигнув максимума, убывает, достигая в точках $|\lambda a| = 2n\pi$ значения $F(\lambda a) = +1$; при $|\lambda a| = (2n+1)\pi$ — значения $F(\lambda a) = -1$. Очевидно, что интервалы λa , примыкающие к $\lambda a = N\pi$, для которых $|F(\lambda a)| > 1$, делаются все уже при возрастании $|\lambda a|$, а области, где $|F(\lambda a)| < 1$, — расширяются.

Для нахождения значения λa , соответствующего некоторому значению числа φ , строим рядом с графиком $F(\lambda a)$ график правой части уравнения (4.10), т. е. $\cos \varphi$.

Задав некоторое значение φ , находим соответствующее значение $\cos \varphi$. Проведя на высоте $y = \cos \varphi$ прямую, параллельную оси абсцисс, находим точки пересечения ее с графиком $F(\lambda a)$; абсциссы этих точек и есть корни уравнения, соответствующие данному φ . При этом очевидно, что в тех областях значений λa , где $|F(\lambda a)| > 1$, корней уравнения нет. Отсюда следует, что для этих значений λa уравнение (4.1) не имеет решений, непрерывных при всех x и имеющих непрерывную производную, т. е. состояния с соответствующими значениями λ , а следовательно, с соответствующими значениями энергии

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \lambda^2,$$

невозможны.

Таким образом, весь интервал значений λ , а следовательно, и энергии E , распадается на области (зоны) разрешенных и запрещенных значений E и λ . Каждому разрешенному значению E соответствуют два состояния со значениями λ , отличающимися знаком. С возрастанием $|\lambda|$ ширина разрешенных зон возрастает за счет уменьшения запрещенных.

Ширина зон зависит также и от величины P , характеризующей барьер между ямами. При $P \rightarrow \infty$ разрешенные зоны будут сужаться, а значения энергии для всех состояний зоны будут стремиться к дискретным значениям, соответствующим $\lambda a = n\pi$, где $n = \pm 1, \pm 2, \dots$, т. е. к значениям λ , соответствующим изолированной потенциальной яме. При $P \rightarrow 0$, наоборот, запрещенные зоны будут исчезать; при этом $\lambda a \rightarrow \varphi$ и всем значениям φ соответствуют возможные значения λ , т. е. мы перейдем к зоммерфельдовскому аналогу одномерной модели.

Для достаточно сильно связанных электронов (большие P), для которых разрешенные области значений λa тесно примыкают к значениям $n\pi$, т. е. могут быть представлены в виде $\lambda a = n\pi + \delta$ (причем $\delta \ll 1$), можно найти $E(\varphi)$ в явном виде. В уравнении (4.10) при этом можно положить:

$$\cos \lambda a \rightarrow (-1)^n, \quad \lambda a \rightarrow n\pi, \quad \sin \lambda a \rightarrow (-1)^n \delta.$$

Это эквивалентно замене отрезка кривой $F(\lambda a)$ (в пределах разрешенной зоны значений λa) прямой линией. Решение уравнения (4.10) тогда можно переписать в виде

$$-\delta \simeq \frac{n\pi}{P} [1 - (-1)^n \cos \varphi] \quad (4.11)$$

и

$$\lambda a = n\pi + \delta = n\pi \left\{ 1 - \frac{1}{P} [1 - (-1)^n \cos \varphi] \right\}.$$

Наконец, из соотношения $E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \lambda^2$, учитывая малость второго члена в выражении для λa по сравнению с единицей, получим

$$E_n(\varphi) = \frac{h^2 n^2}{8a^2 m} \left[1 - \frac{2}{F} + \frac{2}{F} (-1)^n \cos \varphi \right]$$

или

$$E_n(\varphi) = A_n + (-1)^n B_n \cos \varphi. \quad (4.12)$$

Для цинлического линейного кристалла из условий периодичности функций $\psi(x)$ (2.7) следует, что φ может иметь лишь дискретные значения, т. е.

$$\varphi = \frac{2\pi}{F} s,$$

где s — любое целое число, включая нуль, а F — число «ячеек» на длине кристалла, т. е. $F = \frac{L}{a}$. Для изменения $\cos \varphi$ во всем диапазоне от $+1$ до -1 необходимо φ изменять от нуля до π . Для этого квантовое число s должно измениться от нуля до $F/2$.

Число энергетических уровней в каждой разрешенной зоне будет соответствовать числу значений, которые пробегает квантовое число s . Однако данному значению s из этого интервала соответствуют два различных решения: одно с $\lambda > 0$, другое с $\lambda < 0$, т. е. в каждой зоне всего будет F различных квантовых состояний (но $F/2$ энергетических уровней).

Учитывая два возможных знака у квантового числа s и сопоставляя в каждой зоне состоянию с положительным λ положительное s , а отрицательному λ — отрицательное s , мы можем любое состояние характеризовать номером энергетической зоны n и квантовым числом s' , меняющимся в пределах

$$-\frac{F}{2} < s' < +\frac{F}{2}.$$

Такое квантовое число, изменяющееся в указанных пределах в каждой разрешенной зоне, называется приведенным квантовым числом. (Заметим, что в нечетных зонах энергия, как нетрудно видеть из графического решения уравнения (4.10), возрастает с увеличением приведенного квантового числа, а в четных — убывает.) Можно, однако, оставить пределы изменения s от $-\infty$ до $+\infty$, но сопоставлять состояния, соответствующие нижней энергетической зоне, примыкающей к $\lambda a = \pm \pi$, квантовым числам от $-F/2$ до $+F/2$; для следующей энергетической зоны, примыкающей к $\lambda a = 2\pi$, — квантовым числам в пределах $\frac{F}{2} < |s| < F$ и т. д. В этом случае каждому квантовому числу соответствует одно опре-

деленное состояние из всей совокупности их (а не только в пределах одной зоны). Такие квантовые числа называются свободными квантовыми числами. При $P \rightarrow 0$ эти свободные квантовые числа, очевидно, переходят в квантовые числа, характеризующие состояние свободных электронов в зоммерфельдовской теории. При $P \rightarrow \infty$ зоны сжимаются в дискретные энергетические уровни изолированной ямы, причем всем значениям квантового числа s в каждой зоне соответствует один и тот же уровень энергии.

Зависимость энергии E и импульса p от квантового числа s в модели Кронига — Пенни уже не будет такой простой, как для свободных электронов. На рис. 6, а схематически изображена зависимость энергии E от свободного квантового числа s , на рис. 6, в — эта же зависимость, но от приведенного квантового числа s' .

Выясним зависимость импульса p от s в модели Кронига — Пенни для состояний, соответствующих границам зон.

Так как

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \lambda^2,$$

то, по (2.19),

$$p = \frac{L\hbar}{4\pi^2} \lambda \frac{d\lambda}{ds}$$

и, следовательно, задача сводится к выяснению зависимости λ от s . Из графического решения уравнения (4.10) вытекает, что $\frac{d\lambda}{ds}$ может быть вычислено следующим способом:

$$\begin{aligned} \frac{dF(\lambda a)}{d\lambda a} &= - \frac{d \cos \varphi}{d\lambda a}, \\ \frac{dF(\lambda a)}{d\lambda a} &= \sin \varphi \frac{d\varphi}{d\lambda a} = \frac{2\pi}{L} \sin \varphi \frac{ds}{d\lambda}, \end{aligned}$$

откуда

$$\frac{d\lambda}{ds} = \frac{2\pi}{L} = \frac{\sin \varphi}{\frac{dF(\lambda a)}{d\lambda a}}.$$

У границы каждой зоны $\sin \varphi = 0$, но $\frac{dF(\lambda a)}{d\lambda a} \neq 0$, значит,

$$\left(\frac{d\lambda}{ds} \right)_{\text{гп}} = 0,$$

а тогда

$$\left(\frac{dE}{ds} \right)_{\text{гп}} = 0,$$

и, следовательно,

$$p_{\text{гp}} = 0.$$

Заметим, что это же следует из выражения (4.12). Заменим в нем φ через $\frac{2\pi}{F}s$ и пайдем производную $\frac{dE_n}{ds}$:

$$\frac{dE_n}{ds} = -(-1)^n B_n \frac{2\pi}{F} \sin \frac{2\pi}{F}s.$$

При $\frac{2\pi}{F}s = n\pi$ (границы зон), поэтому имеем

$$p_{\text{гp}} \approx \left(\frac{dE_n}{ds} \right)_{\text{гp}} = 0.$$

§ 5. Кристаллы с дефектами

Зонная теория твердого тела позволяет объяснить различие в электрических свойствах металлов и диэлектриков. Если в кристалле данного твердого тела имеется такое количество электронов, что в верхней энергетической зоне не все квантовые состояния окажутся ими занятыми, тело будет обладать свойствами металла. Хотя каждый электрон тела и обладает некоторым импульсом, однако в отсутствие электрического поля каждому электрону с определенным значением импульса в кристалле будет соответствовать электрон с противоположным значением его, а вся совокупность электронов будет обладать импульсом, равным нулю (рис. 16, а). Электрическое поле, в котором сила, действующая

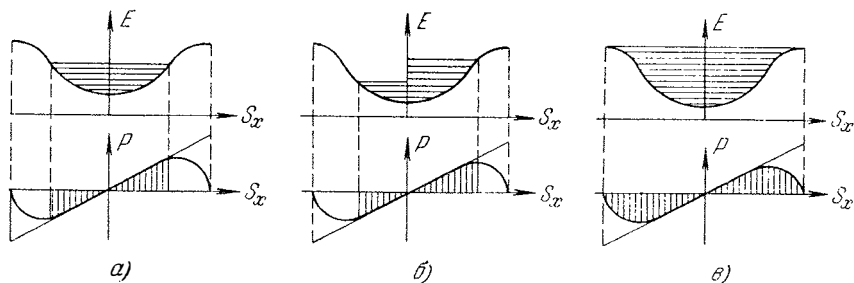


Рис. 16.

на электрон, направлена по положительной оси x , в кристалле вызовет изменение состояний электронов, заставляя их переходить в состояния с большими значениями квантового числа S_x . Поэтому число электронов с импульсами в направлении силы возрастет, а с противоположно направленными — уменьшится, совокупность их будет обладать преимущественным импульсом

в направлении электрической силы, и в теле потечет электрический ток (рис. 16, б).

Взаимодействие электронов с тепловыми колебаниями ионов решетки твердого тела ограничивает такое «переселение» их в состояния с импульсами, направленными в одну сторону, и приводит к установлению при каждом значении электрического поля внутри кристалла своего стационарного распределения электронов по состояниям. Мы, однако, не будем здесь рассматривать подробно этот вопрос.

Если число электронов в незаряженном твердом теле таково, что они занимают все состояния некоторого числа зон, не оставляя в этих зонах незанятых квантовых состояний, и если от верхнего уровня последней заполненной зоны до нижнего энергетического уровня следующей лежащей выше зоны имеется достаточно широкий запрещенный энергетический интервал, то такое тело будет диэлектриком. Действительно, так как все состояния зоны заняты электронами (рис. 16, в), то запрет Паули не позволит электрическому полю создать асимметрию в распределении электронов по импульсам, т. е. вызвать ток.

Если для некоторого твердого тела электрический интервал ΔE_z между верхними уровнями заполненной зоны (ее называют основной или валентной зоной) и нижними уровнями лежащей выше зоны (ее называют зоной проводимости) небольшой, то при достаточно высокой температуре тепловое движение ионов решетки кристалла может возбудить часть электронов основной зоны и перевести их в состояния, соответствующие зоне проводимости. При этих условиях внешнее электрическое поле может создать асимметрию в распределении электронов по состояниям с импульсами, направленными по полю и против него, как для электронов основной зоны, так и зоны проводимости. Тело делается способным проводить электрический ток. Чем выше температура тела, тем большее число электронов будет возбуждено и тем больше будет его электропроводность. Тела, электропроводность которых обусловлена тепловым возбуждением электронов из основной зоны в состояния зоны проводимости, называются собственными полупроводниками.

Если запрещенный интервал энергий между основной зоной и зоной проводимости велик ($\Delta E_z \gg kT$), то число электронов, возбуждаемых тепловым движением в зону проводимости, будет ничтожно мало, и тело будет диэлектриком. Конечно, нет резкой качественной границы, отличающей диэлектрики и собственные полупроводники. Идеальный диэлектрик есть лишь предельный случай собственного полупроводника с $\Delta E_z \rightarrow \infty$.

В большинстве случаев, однако, полупроводниковые свойства кристалла связаны не с малостью запрещенного энергетического

интервала между основной зоной и зоной проводимости, а с нарушением строгой периодичности строения кристаллической решетки твердого тела.

Остановимся на тех видоизменениях зонных энергетических схем веществ, которые связаны с локальными отклонениями хода потенциала в пространстве кристалла от строго периодического. Совершенная пространственная периодичность потенциального рельефа имеет место только в идеальном кристалле. Так как такая структура решетки соответствует минимуму ее полной энергии, она может быть равновесной только при $T = 0$ и притом лишь в кристаллах стехиометрического состава. При $T > 0$ часть ионов за счет теплового движения перейдет в междоузлия, появятся пустые узлы и междоузельные ионы: строгая периодичность расположения узлов решетки нарушится. Равновесная степень беспорядка зависит от температуры кристалла, увеличиваясь с ее повышением. Равновесная концентрация дефектов в строении решетки при каждой температуре соответствует минимуму свободной энергии решетки при этой температуре. Концентрацию дефектов можно на некоторое время сделать выше ее равновесного значения при данной температуре T кристалла, если его нагреть до более высоких температур, а затем быстро охладить и, тем самым «заморозить» дефекты, существовавшие при этих более высоких температурах. Создать избыточные дефекты можно и другими путями, например, деформируя кристалл, бомбардируя его ионами и т.д. К появлению дефектов в кристалле приводит также нарушение его стехиометрического состава, а также замена атомов или ионов вещества кристалла атомами или ионами чужеродных веществ.

Известны три основных типа локальных дефектов: 1) дефекты по Френкелю — междоузельные ионы; 2) дефекты по Шоттки — пустые узлы; 3) замещенные узлы (чужеродные атомы).

Так как при образовании дефектов в области их расположения в решетке, вообще говоря, появляются избыточные положительные или отрицательные заряды, дефекты можно также разделить на два класса в зависимости от знака их заряда: 1) электроположительные дефекты; 2) электроотрицательные дефекты.

К дефектам 1-го класса относятся:

а) замещенные ионы с зарядом Z , находящиеся в узлах решетки вместо ионов основного вещества с зарядом Z_0 , если $Z > Z_0$; б) междоузельные ионы в атомной решетке, если они положительно заряжены; в) междоузельные ионы металлов в ионных кристаллах; г) пустые металлоидные узлы в ионных кристаллах.

К дефектам 2-го класса относятся: а) замещенные ионы при $Z < Z_0$; б) пустые узлы в атомных решетках; в) междоузельные ионы металлоида в ионных кристаллах; г) пустые узлы в ионных

кристаллах, в которых должны были бы находиться положительные ионы металла.

В дальнейшем мы будем в основном рассматривать ионные кристаллы, а именно — щелочно-галогидные соли и окислы щелочноземельных металлов (соединения типа MX). В соединениях указанного типа зоной проводимости является зона, возникающая из уровней валентных электронов металла, т. е. SM -зона, а основной зоной — либо PX -зона галоида (в щелочно-галогидных кристаллах), либо PM -зона металла (в окислах щелочноземельных металлов).

Рассмотрим стационарные состояния электронов в кристалле с дефектами. Решения уравнения Шредингера для такой системы распадаются на решения двух типов. Во-первых, это будут решения, соответствующие обычным зонным состояниям, описываемым функцией $\psi(r)$, отличной от нуля во всем объеме кристалла, и которым в циклических кристаллах соответствуют импульсы, вообще говоря, отличные от нуля. Значения энергии для этих состояний образуют зоны, совпадающие с зонами идеальных кристаллов. Число состояний в зонах, образующихся расщеплением уровней некоторого сорта атомов, образующих кристалл, равно числу правильно расположенных атомов данного сорта, умноженному на статистический вес этих зон.

Во-вторых, будут решения, соответствующие так называемым локальным состояниям, описываемым функциями $\psi_{\text{л}}(r)$, отличными от нуля только вблизи дефекта; им соответствуют импульсы, равные нулю. Число таких состояний равно количеству дефектов в кристалле, а значения энергии лежат в области запрещенных для идеального кристалла интервалов энергии. Впрочем, при большой плотности дефектов их энергетические уровни могут образовать соответствующую примесную зону, в которой импульс электронов уже может быть и отличным от нуля. Энергетические уровни $E_{\text{л}+}$, соответствующие электроположительным дефектам и называемые донорными, располагаются ближе к дну зоны проводимости, тогда как энергетические уровни $E_{\text{л}-}$, соответствующие

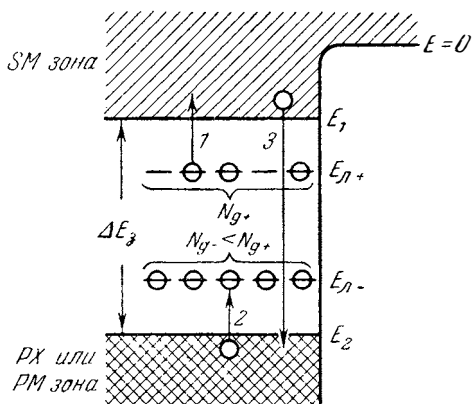


Рис. 17.

щие электроотрицательным дефектам и называемые акцепторными, находятся ближе к верху основной заполненной зоны (рис. 17).

Упомянем еще об одном типе состояний, существующих у ограниченных кристаллов, в том числе и у кристаллов, не имеющих дефектов в объеме. Границу кристалла, где кончается пространственная периодичность в направлении, перпендикулярном к этой границе (ось x), можно рассматривать как локализованное по оси x нарушение идеальной периодичности. По аналогии с локальными нарушениями идеальной периодичности, вызываемой дефектами, наличие такого нарушения должно также приводить к появлению дополнительных решений уравнения Шредингера, соответствующих неким состояниям, отличным от зонных и от рассмотренных выше локальных состояний. Действительно, как впервые показал И. Е. Тамм, для ограниченной по длине одномерной модели кристалла (без дефектов), уравнение Шредингера, помимо зонных решений, соответствующих стоячим волнам, функции ψ которых, вообще говоря, отличны от нуля на протяжении всего ограниченного кристалла, имеет еще два дополнительных решения. Волновые функции этих решений отличны от нуля лишь вблизи концов кристалла («концевые решения»). «Концевым решениям» соответствуют «концевые состояния» с импульсом, равным нулю. Для трехмерного ограниченного кристалла из уравнения Шредингера вытекает, что, кроме зонных состояний, существуют так называемые поверхностные состояния электронов. Для них функции ψ также отличны от нуля лишь вблизи границ кристалла. Число различных поверхностных состояний на данной границе равно числу поверхностных атомов на ней. Уровни энергии электронов, находящихся в таких состояниях, могут лежать в области запрещенных зон энергии. Равной нулю в этих состояниях оказывается компонента импульса, перпендикулярная к поверхности тела; две же другие компоненты не обязательно равны нулю. Это обстоятельство может обусловить поверхностную проводимость тела, если не все поверхностные состояния заняты электронами.

Наличие дефектов в кристаллах приводит к изменению их электрических и оптических свойств. Если в кристалле имеются дефекты только одного сорта, то при $T = 0$ донорные уровни заняты электронами, а акцепторные — свободны; основная зона полностью заполнена электронами, а в зоне проводимости электронов нет. При $T > 0$ в кристаллах только с электроположительными дефектами часть электронов с донорных уровней за счет энергии теплового движения решетки будет возбуждена в зону проводимости, и у кристалла появится электронная проводимость. В кристаллах только с электроотрицательными дефектами часть электронов из заполненной зоны также за счет энергии теплового движения решетки возбудится и перейдет на акцепторные уровни;

в заполненной зоне появятся свободные, незанятые электронами состояния — дырки, которые обеспечат так называемую дырочную проводимость кристалла.

Кристаллы, содержащие как электроположительные, так и электроотрицательные дефекты (рис. 17) в количестве N_{g+} и N_{g-} , при $T > 0$ также, вообще говоря, будут проводящими. При этом их проводимость зависит от различия в количестве дефектов разных знаков. В таких кристаллах при $T > 0$ электроны с донорных уровней будут переходить в зону проводимости (переход 1), а электроны заполненной зоны — на акцепторные уровни (переход 2). Но тогда электроны, появившиеся в зоне проводимости, могут перейти на свободные уровни в основной зоне и заполнить дырки (переход 3). (Вероятность прямых переходов электронов непосредственно с донорных уровней на акцепторные очень мала.) В результате таких сложных многоэтапных переходов донорные уровни будут освобождаться от электронов, а акцепторные — заполняться электронами. Но если $N_{g+} > N_{g-}$, не все электроны с донорных уровней смогут перейти на акцепторные при заполнении всех акцепторных уровней; $(N_{g+} - N_{g-})$ электронов останутся на донорных уровнях, и у кристалла будет электронная проводимость. При $N_{g+} < N_{g-}$ — не все акцепторные уровни окажутся занятыми электронами с донорных уровней, и кристалл будет обнаруживать дырочную проводимость. Только при $N_{g+} = N_{g-}$, т. е. у кристаллов стехиометрического состава, примесной проводимости не будет. Лишь с повышением T возникнет собственная проводимость.

Однако наличие донорных и акцепторных уровней и в таком кристалле может быть обнаружено по его оптическим свойствам. Щелочно-галогидные кристаллы, не содержащие дефектов, всегда прозрачны для видимого света и не имеют окраски; они поглощают свет только в ультрафиолетовой части спектра (рис. 18). При этом первый максимум основного поглощения имеет не фотоэлектрическую природу (см. ниже), тогда как следующий за ним второй максимум — фотоэлектрической природы и соответствует переходам электронов из основной зоны в зону проводимости: $h\nu_{гр}$ для этого поглощения равно ΔE_z .

В нормальном невозбужденном состоянии кристалла стехиометрического состава, как указано выше, все донорные уровни

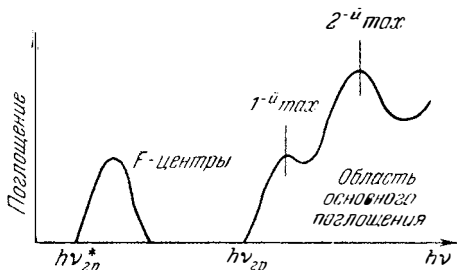


Рис. 18.

будут свободны. Если облучить такой кристалл фотонами или электронами с энергиями, превосходящими ширину запрещенной зоны, т. е. ΔE_z , то это облучение приведет к возбуждению части электронов из основной зоны в зону проводимости (рис. 19, пере-

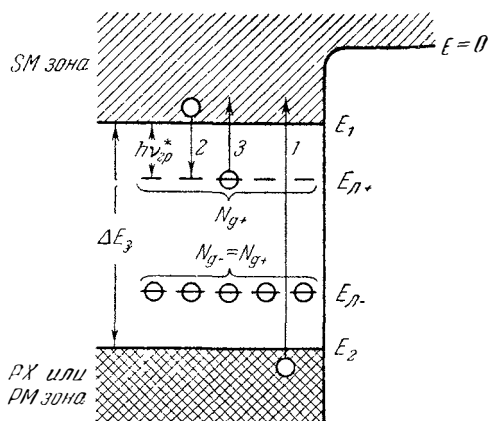


Рис. 19.

ход 1); из нее электроны смогут переходить на свободные донорные уровни (переход 2), а с них, казалось бы, на свободные уровни в заполненной зоне. Однако, оказывается, что вероятность последнего перехода очень мала. Состояние электрона, находящегося на донорном уровне в таких условиях, является метастабильным. Электрон, захваченный электроположительным дефектом (в кристаллах окислов и щелочно-галогидных солей такими дефектами являются пустые

узлы металлоида), называется *F*-центром. Кристаллы, содержащие *F*-центры, обнаруживают оптическое поглощение уже и в некоторой видимой области спектра, т. е. имеют окраску (отсюда обозначение: *F*-центры, т. е. центры окраски, по-немецки «Farbenzentren»). При таком поглощении света происходит возбуждение электронов *F*-центров в зону проводимости (рис. 19, переход 3) и граничная частота этого поглощения $\nu_{гp}^*$ определяется разностью энергетических уровней, соответствующих дну зоны проводимости E_1 и дефекту $E_{л+}$, т. е. $h\nu_{гp}^* = E_1 - E_{л+}$ (см. рис. 19). Так как $E_1 - E_{л+} < E_1 - E_2$, то $\nu_{гp}^*$ меньше, чем граница поглощения, соответствующая возбуждению электронов из основной зоны в зону проводимости, и соответствует видимой части спектра (рис. 18).

Кристаллы стехиометрического состава, содержащие *F*-центры, т. е. те, для которых $N_{g+} = N_{g-}$, постепенно «высвечиваются» и теряют свою окраску, так как электроны *F*-центров постепенно через зону проводимости возвращаются на вакантные места в основную зону. (Оказывается, что вероятность таких сложных переходов больше вероятности прямого перехода электрона с донорного уровня в основную зону.) Однако можно создать и устойчивую окраску щелочно-галогидных соединений. Такими свойствами обладают аддитивно окрашенные кристаллы, т. е. кристаллы, со-

державшие избыток атомов щелочного металла или, что то же самое, недостаток атомов галоида, т. е. кристаллы, у которых $N_{g+} > N_g$. Для получения аддитивно окрашенного щелочно-галоидного кристалла достаточно его прогреть в парах соответствующего щелочного металла. В аддитивно окрашенных кристаллах основная зона является полностью заполненной, так что электроны F -центров не могут в нее перейти, поэтому окраска кристалла является устойчивой.

Пустой металлоидный узел, захвативший электрон, т. е. F -центр, есть нейтральное образование. Схематически его всегда можно рассматривать как отрицательный ион галоида, замещенный электроном. Но электрон и электроположительный пустой металлоидный узел являются системой, аналогичной атому водорода. Основное различие между этими двумя системами, как это следует из несколько схематического и приближенного рассмотрения, состоит в том, что атом водорода находится в пустоте, а F -центр — в диэлектрической среде с диэлектрической постоянной D . Поэтому потенциальная функция в области кристалла около электроположительного дефекта будет равна e^2/Dr , а не e^2/r , как в атоме водорода. Вследствие этого размеры электронных облаков в F -центре будут в D раз больше, чем в атоме водорода, а энергия, требующаяся для возбуждения электрона из F -центра в зону проводимости, в D^2 раз меньше энергии ионизации атома водорода. Большая протяженность электронных облаков F -центров в кристалле по сравнению с электронными облаками в атомах, приводит к следующему явлению: расщепление дискретных уровней энергии электрона изолированных F -центров в энергетическую зону происходит при больших расстояниях между соседними F -центрами по сравнению с расщеплением в зоны атомных уровней.

Мы рассмотрели лишь один тип центров окраски в щелочно-галоидных соединениях. В действительности помимо этого типа в них могут существовать и центры иной природы [573].

В адиабатическом приближении ионы предполагаются неподвижными. Благодаря этому, как уже упоминалось в § 1, из рассмотрения выпадают вопросы, связанные с обратным влиянием распределения плотности электронных облаков в решетке на состояние этой решетки. При рассмотрении некоторых вопросов таким влиянием пренебречь нельзя и учет его позволяет объяснить некоторые на первый взгляд противоречивые экспериментальные факты. В частности, оказывается, что энергия ΔE_i , поглощенная кристаллом в момент локализации зонного электрона в дефекте, например, при переходе электрона на этот уровень из заполненной зоны, не равна энергии образования F -центра (ΔE_T). Опыт показывает, что $\Delta E_i > \Delta E_T$ (рис. 20). Дело в том, что при наличии в решетке пустого металлоидного узла вблизи

дефекта появляется избыточный положительный заряд, который локально деформирует решетку: соседние положительные ионы несколько удаляются от дефекта, тогда как отрицательные ионы, наоборот, приближаются к дефекту (рис. 21). При переходе электрона из зоны на уровень дефекта происходит изменение пространственного распределения электронного облака этого электрона, которое локализуется вблизи дефекта. Избыточный положительный заряд дефекта нейтрализуется отрицательным электронным облаком локализовавшегося электрона, а деформированная решетка должна вновь перестроиться. Однако процесс релаксации решетки протекает гораздо медленнее, чем электронный переход (принцип Франка — Кондона). Поэтому локализация электрона

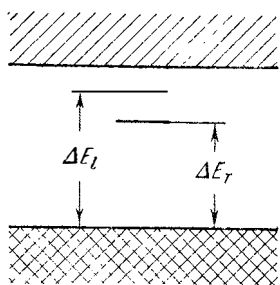


Рис. 20.

происходит в деформированной еще решетке и требует затраты энергии ΔE_l (энергия оптического перехода) большей, чем разность энергий равновесной решетки с пустым металлоидным узлом и равновесной же («релаксировавшей»). При термодинамическом рассмотрении электронного перехода фигурирует разность указанных выше двух равновесных систем ΔE_r , и она будет меньше ΔE_l на величину, равную разности энергий деформированной и равновесной решеток вблизи дефекта при наличии в нем электрона.

Остановимся несколько подробнее на природе первой полосы собственного поглощения щелочно-галогидных кристаллов. С точки зрения зонной теории поглощение света идеальным кристаллом возможно при энергии квантов $h\nu \geq \Delta E_g$ и должно приводить к

появлению электрона в зоне проводимости и дырки в заполненной зоне, что должно сопровождаться появлением фотопроводимости. Во многих случаях, действительно, поглощение света приводит к появлению фотопроводимости. Однако в случае щелочно-галогидных соединений при оптическом поглощении, соответствующем первой полосе, проводимость в кристаллах не наблюдается. В течение довольно длительного периода это явление не поддавалось объяснению. Оно было дано Я. И. Френкелем, который связал поглощение в области первой полосы с появлением в кристалле экситонов — неких возбужденных состояний кристалла,

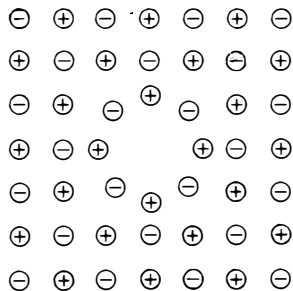


Рис. 21.

понимание природы которых лежит вне рамок зонной теории. Экситон — это нейтральное образование из связанных друг с другом электрона и дырки; при этом, в отличие от зонных состояний, электрон даже в отсутствие дефектов оказывается локализованным внутри кристалла в поле положительно заряженной дырки, а дырка — в поле отрицательно заряженного электрона. Система электрон — дырка образует нечто вроде атома водорода. Распад экситона с переходом в зонные состояния (электрона — в зону проводимости, а дырки — в основную зону) можно рассматривать как ионизацию экситона, т. е. этот распад требует дополнительной затраты энергии. Поэтому энергия, необходимая для образования экситона, меньше ширины запрещенной зоны. Экситоны способны двигаться по кристаллу и, следовательно, переносить энергию, затраченную на их образование. Движение экситонов не сопровождается переносом какого-либо заряда и, следовательно, не может приводить к появлению электропроводности кристалла. Экситон — образование метастабильное. Если он подойдет к F -центру, то он может разрушиться (электрон и дырка «аннигилируют») и передать свою энергию электрону F -центра, возбуждив его в зону проводимости. Разрушение экситонов может происходить и на границе кристалла.

Вне рамок зонной теории находится также понятие о плазмонах. Зонная теория, как было указано в § 1, основана, в частности, на одноэлектронном приближении. Упрощение, составляющее это приближение, касается характера взаимодействия электронов друг с другом. Считается, что действие, которое оказывают на данный рассматриваемый электрон системы все остальные электроны этой же системы, можно усреднить. В результате многоэлектронная задача о движении электрона в поле других электронов сводится к одноэлектронной задаче движения этого электрона в некотором внешнем по отношению к нему усредненном поле других электронов. Такая замена исключает из рассмотрения любые корреляции в движениях электронов. Между тем, так как кулоновские силы являются дальнедействующими, и, собственно говоря, каждый из электронов системы взаимодействует одновременно со всеми остальными ее электронами, эти корреляционные эффекты при рассмотрении некоторых вопросов могут быть существенны.

Теория, описывающая состояние электронов проводимости в металлах с учетом корреляционных взаимодействий, была развита в 1952—1953 гг. в работах Ёома и Пайнса [2]. В качестве модели твердого тела в работах [2] использована система, состоящая из однородно распределенного положительного заряда ионного остатка, в поле которого находится свободный вырожденный электронный газ. Было показано, что кулоновские взаимодействия

электронов друг с другом условно могут быть заменены двумя видами взаимодействий: 1) парными взаимодействиями электронов друг с другом, подчиняющимися экранированному кулоновскому закону; область их действия порядка $1 \text{ \AA}$, и 2) дальнедействующими коллективными взаимодействиями электронного газа, приводящими к появлению организованных движений. Эти движения сводятся к колебаниям системы электронов с определенной характеристической частотой ν_p . Они аналогичны колебаниям электронов в ионно-электронной плазме и называются плазменными колебаниями. Частота плазменных колебаний в простейшем случае определяется соотношением

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2},$$

где n — концентрация электронного газа. Энергия плазменных колебаний, называемая плазмоном, равна $\hbar\nu_p$. Возбуждение плазмонов, в противоположность обычным одноэлектронным переходам, представляет собой энергетический переход системы электронов, при котором каждый из электронов принимает лишь малую долю энергии возбуждения. Таким образом, учет корреляционных взаимодействий приводит к появлению в энергетическом спектре системы электронов наряду с уровнями, соответствующими состояниям отдельных электронов, уровни, отвечающего коллективному возбуждению электронов.

Величины плазмонов в разных металлах заключены в интервале примерно от 3 до 30 эв. Следовательно, плазменные колебания не могут быть возбуждены за счет тепловой энергии решетки. Кроме того, для каждого металла максимальная энергия электронов проводимости также всегда меньше $\hbar\nu_p$. Поэтому для возбуждения плазмонов в металлах требуется сообщить энергию электронному газу извне. В частности, в теории показано, что плазменные колебания может возбудить быстрый электрон, вошедший в металл и движущийся в нем. Любые столкновения, испытываемые электронами, совершающими коллективные колебания, приводят к затуханию этих колебаний.

Сначала теория плазменных колебаний была развита применительно к металлам. В дальнейшем ее представления были распространены на полупроводники и диэлектрики.

§ 6. Распределение электронов по энергиям в твердом теле (металлы)

В предыдущих параграфах был рассмотрен вопрос о возможных состояниях электронов в твердом теле и об их энергетических спектрах. При построении электронной теории твердого тела требуется определить, какое число dN электронов в теле находится

в квантовых состояниях, соответствующих некоторому интервалу энергий dE , иначе говоря, надо найти закон распределения электронов по энергиям. Функция $f(E) = \frac{dN}{dE}$, характеризующая это распределение, определяется, во-первых, функцией распределения плотности состояний dZ/dE и, во-вторых, вероятностью $w(E)$ заполнения квантового состояния с энергией E электроном:

$$f(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{dZ}{dE} w(E). \quad (6.1)$$

Функция $w(E) = \frac{dN}{dZ}$ зависит от свойств частиц, образующих систему. Системы тождественных частиц согласно квантовой механике подчиняются принципу неразличимости; для частиц со спином, равным $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ (фермионы), в частности для электронов, из этого принципа вытекает принцип Паули.

При температуре $T = 0$ равновесным распределением любых частиц является распределение, соответствующее минимуму полной энергии. Для фермионов это условие будет выполнено, если ими будут заняты квантовые состояния, соответствующие самым низким энергетическим уровням; число этих состояний Z , очевидно, равно N .

При $T > 0$ равновесное состояние соответствует минимуму свободной энергии. Для системы фермионов это условие удовлетворяется, если вероятность $w(E)$ равна

$$w(E) = \frac{dN}{dZ} = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_0}{kT}\right] + 1}, \quad (6.2)$$

где E_0 — так называемый электрохимический потенциал системы (часто его называют также уровнем электрохимического потенциала или уровнем Ферми). Величина E_0 для системы электронов в некотором теле, взятая с обратным знаком, называется также работой выхода этого тела и обозначается через χ или $e\phi$, т. е. $-E_0 = \chi = e\phi$. Формулу (6.2) принято называть формулой Ферми.

Из (6.1), учитывая (6.2), получим

$$f(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_0}{kT}\right] + 1} \frac{dZ}{dE}. \quad (6.3)$$

Распределение электронов по энергиям, даваемое формулой (6.3), называется распределением Ферми. Для того чтобы написать формулу этого распределения в явном виде, требуется знать электрохимический потенциал системы E_0 и закон распределения

плотности состояний электронов dZ/dE . Электрохимический потенциал E_0 вычисляется из условия нормировки:

$$\int_0^{\infty} \frac{dN}{dE} dE = N, \quad (6.4)$$

где N — полное число электронов системы.

Найдем закон распределения электронов по энергиям для металлов в приближении свободных электронов. В этом приближении, как было указано в § 2, удобно пользоваться шкалой энергий W , в которой за нуль отсчета принимается энергия электрона, покоящегося внутри тела. Обозначим в этой шкале энергий уровень электрохимического потенциала через W_i (очевидно, что работа выхода $e\phi$ в этой шкале энергий будет равна $W_a - W_i$).

Подставляя в (6.3) выражение (2.13а), определим число электронов dN_W , энергия которых заключена в пределах от W до $W + dW$:

$$dN_W = L^3 \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \frac{W^{1/2} dW}{\exp \left[\frac{W - W_i}{kT} \right] + 1}. \quad (6.5)$$

Аналогично подстановка (2.12а) в (6.3) определяет число электронов dN_p , концы векторов импульсов которых заключены в интервалах dp_x, dp_y, dp_z около значений p_x, p_y, p_z :

$$dN_p = \frac{2L^3}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{\exp \left[\frac{W(p_x, p_y, p_z) - W_i}{kT} \right] + 1}, \quad (6.6)$$

где $W(p_x, p_y, p_z)$ дается формулой (2.4).

Вычислим, исходя из условия нормировки (6.4), величину W_i . Практически это нетрудно сделать в двух крайних случаях — невырожденного или сильно вырожденного электронного газа. Газ называется невырожденным, если количество электронов dN , приходящееся на любой энергетический интервал, существенный при интегрировании в (6.4), много меньше числа возможных состояний dZ , приходящихся на этот же интервал dW , т. е.:

$$dN \ll dZ. \quad (6.7)$$

Газ называется сильно вырожденным, если хотя бы в некотором интервале значений W имеем

$$dN \approx dZ. \quad (6.8)$$

Из (6.5) очевидно, что если (6.8) выполняется для некоторого значения W^* , то оно имеет место во всем интервале W , меньших W^* , вплоть до $W = 0$.

1. Невырожденный газ. Неравенство (6.7) выполняется, когда экспоненциальный член в знаменателе (6.5) или (6.6) при всех W намного превосходит единицу. При этом единицей в знаменателе (6.5) или (6.6) можно пренебречь, и распределение Ферми переходит в распределение Максвелла:

$$dN_W = L^3 \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \exp\left[-\frac{W_i}{kT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{W}{kT}\right] W^{1/2} dW. \quad (6.9)$$

Подстановка (6.9) в (6.4) после соответствующих математических преобразований дает

$$\exp\left[-\frac{W_i}{kT}\right] = \frac{2}{nh^3} (2\pi mkT)^{3/2}, \quad (6.10)$$

где $n = \frac{N}{L^3}$ — концентрация электронов. Из (6.10) получаем

$$W_i = -kT \ln \frac{2(2\pi mkT)^{3/2}}{nh^3}. \quad (6.11)$$

Согласно (6.11) W_i почти линейно меняется с температурой.

Из (6.10) видно, что первое слагаемое в знаменателе (6.5) будет велико по сравнению с единицей для газа с данными n и m (т. е. этот газ будет невырожден) при достаточно высоких температурах.

2. Сильно вырожденный газ. Газ будет сильно вырожден, очевидно, при достаточно низких для данного газа температурах T . Введем понятие критической температуры вырождения T_c , равной

$$T_c = \frac{W_i}{k}. \quad (6.12)$$

Тогда условие сильного вырождения принимает вид

$$T \ll T_c. \quad (6.13)$$

В этом случае подынтегральное выражение (6.4) можно разложить в ряд по (четным) степеням малого параметра T/T_c и, соответственно, определить W_i в виде степенного ряда от T/T_c , т. е.

$$W_i(T) = W_{i0} + a \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 + b \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 + \dots$$

Первый член разложения,

соответствующий нулевой степени T/T_c , определяет, очевидно, значение $W_i = W_{i0}$ при $T = 0$. Его легко найти, полагая в (6.4) с самого начала $T = 0$. При этом оказывается, что $dN = dZ$ при $W < W_{i0}$ и $dN = 0$ при $W > W_{i0}$, т. е. электроны занимают все состояния с энергиями от $W = 0$ до W_{i0} и нет ни одного электрона с более высокими энергиями. Тогда, учитывая, что $dN = dZ_W$, подставляя в (6.4) выражение для

dZ_W по (2.13а) и интегрируя от 0 до W_{i0} , после ряда математических преобразований определим число электронов N в виде

$$N = L^3 \frac{2 \frac{4\pi}{3} (2mW_{i0})^{3/2}}{h^3},$$

откуда

$$W_{i0} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (6.14)$$

Если $T > 0$ (но, по-прежнему, $T \ll T_c$), то при вычислении (6.4) следует учесть члены, пропорциональные степеням T/T_c . Можно показать, что во втором приближении будем иметь

$$W_i = W_{i0} \left[1 - \frac{\pi}{12} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad (6.15)$$

где $T_c = \frac{W_{i0}}{k}$, т. е.

$$T_c = \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (6.16)$$

Из (6.16) следует, что T_c зависит от концентрации частиц, возрастающая при ее увеличении, и от массы частиц, возрастающая при ее уменьшении.

Обычные атомные и молекулярные газы из-за большой массы частиц даже при больших сжатиях и практически достижимых низких температурах ничтожно вырождены. Так, самый легкий газ из атомных частиц — протонный газ, для которого $m = 1,7 \cdot 10^{-21}$ г, в состоянии сильного сжатия, когда $n = 3 \cdot 10^{21}$ см⁻³, имеет $T_c \approx 1^\circ$ К. Для всех остальных газов из атомных частиц температуры вырождения будут еще ниже. Для электронного газа в металле наблюдается существенно иная картина: ввиду громадной плотности его ($n \approx 10^{22}$ см⁻³) и малой массы электрона ($m = 9 \cdot 10^{-28}$ г) критическая температура вырождения T_c здесь порядка $70\,000^\circ$ К, т. е. при всех доступных опыту температурах электронный газ сильно вырожден.

Формула (6.15) определяет температурную зависимость W_i . Подставляя в (6.15) температуру вырождения электронного газа $T_c \approx 70\,000^\circ$ К и, к примеру, $T = 2500^\circ$ К, получим $W_i \approx W_{i0} (1 - 10^{-3})$, т. е. для вырожденного газа, в отличие от невырожденного, W_i практически от температуры не зависит:

$$W_i \approx W_{i0}. \quad (6.17)$$

На рис. 22 и 23 приведены зависимости $w(W)$ и $\frac{dN}{dW}(W)$ при $T = 0$ (сплошные линии) и при $T > 0$ (пунктирные линии).

Отступление кривых, соответствующих $T > 0$, от кривых для $T = 0$, наблюдается только в интервале энергий порядка нескольких kT вблизи $W \approx W_{i0}$.

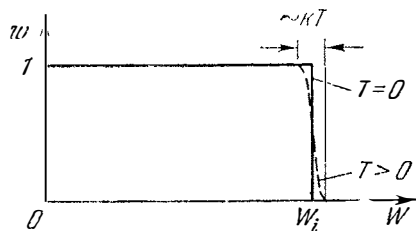


Рис. 22.

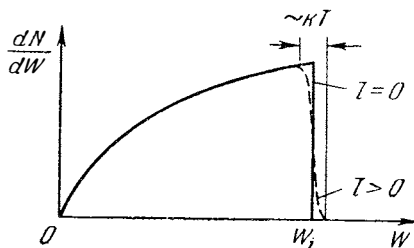


Рис. 23.

В пространстве импульсов состояния электронов, в которых они находятся при $T = 0$, соответствуют значениям векторов импульсов, лежащих лишь внутри сферы Ферми с радиусом $p_F = (2mW_{i0})^{1/2}$ (рис. 24). Заметим, что при учете пространственно-периодического потенциала в кристалле поверхности равной энергии $W = \text{const}$ уже не будут в пространстве импульсов сферами. В том числе и поверхность, соответствующая $W = W_{i0}$ (поверхность Ферми), не будет сферической, а будет иметь более сложную форму.

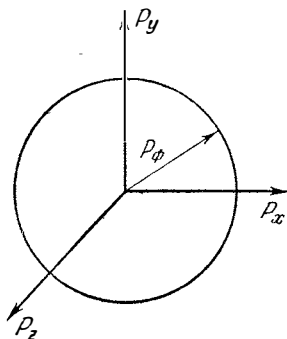


Рис. 24.

Из (6.3) и (6.4) нетрудно показать, что зависимость $W_i(T)$ определяется ходом кривой распределения плотности состояний $\frac{dZ}{dW}$ в интервале нескольких kT вблизи границы Ферми W_i (см. § 27). Если $\left(\frac{dZ}{dW}\right)_{W \approx W_i} > 0$, то $\frac{dW_i}{dT} < 0$, а при $\left(\frac{dZ}{dW}\right)_{W \approx W_i} < 0$, наоборот, $\frac{dW_i}{dT} > 0$; при этом $\frac{dW_i}{dT}$ тем больше, чем сильнее меняется $\left(\frac{dZ}{dW}\right)_{W \approx W_i}$ с W . Так, для закона распределения плотности состояний $\frac{dZ}{dW} \sim W^{1/2}$ $\frac{dW_i}{dT} < 0$ (см. (6.15)), так как $\frac{dZ}{dW} > 0$, а величина $\frac{dW_i}{dT}$ для вырожденного газа мала потому, что при

$W_i \gg kT$ величина $\frac{dZ}{dW}$ в интервале нескольких kT изменяется мало (рис. 25).

Рассмотрим вопрос о теплоемкости электронного газа. Полная тепловая энергия Q газа определяется соотношением

$$Q = \int W dN_W, \quad (6.18)$$

где dN_W имеет прежние значения (6.5). Аналогично (6.4) интегрирование (6.18) легко произвести при $T \gg T_c$ и при $T \ll T_c$. В первом случае получится обычное «классическое» значение

$$Q_k = \frac{3}{2} NkT, \text{ и } Q_k = 0 \text{ при } T = 0;$$

теплоемкость газа в этом случае равна $C_k = \frac{dQ_k}{dT} = \frac{3}{2} Nk$. Во втором случае, полагая, как и при вычислении (6.14), $T = 0$, легко найдем

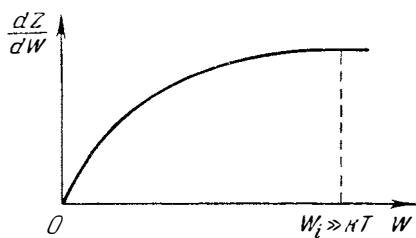


Рис. 25.

$$Q_{T=0} = \int_0^{W_{i0}} W dZ_W = \frac{3}{5} NW_{i0}, \quad (6.19)$$

т. е. $Q \neq 0$ и при $T = 0$. При $T > 0$ (но $T \ll T_c$) можно получить с точностью до членов порядка $\left(\frac{T}{T_c}\right)^2$ следующее выражение, которое мы, аналогично (6.15), приводим здесь без вывода:

$$Q = \frac{3}{5} NW_{i0} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (6.19a)$$

Теплоемкость вырожденного газа равна

$$C = \frac{dQ}{dT} = C_k \left[\frac{\pi^2}{3} \frac{T}{T_c} \right], \quad (6.20)$$

и гораздо меньше ее «классического» значения $\frac{3}{2} Nk$, если $\frac{T}{T_c} \ll 1$.

Зависимость Q от T иллюстрирует график рис. 26.

В отличие от электронного газа, рассматриваемого классической электронной теорией, для сильно вырожденного газа и теплоемкость его C , и энергия Q при данной температуре неодинаковы в разных металлах (так как n , а следовательно, по (6.16), и критические температуры вырождения T_c в разных металлах различны). Поэтому при протекании тока через контакт двух металлов та часть электронного газа, которая перетекает из металла, где его

энергия Q^* при данной температуре больше, в металл, где энергия при той же T меньше, должна отдать избыток энергии решетке второго металла. При обратном направлении тока перетекший электронный газ отнимет энергию от решетки металла. Таким образом, при протекании электрического тока через контакт двух металлов энергия в зависимости от направления тока будет либо отниматься от решетки, либо передаваться решетке металла, что вызовет ее охлаждение или нагревание (эффект Пельтье), причем этот эффект не связан с существованием какого-либо скачка потенциала на границе.

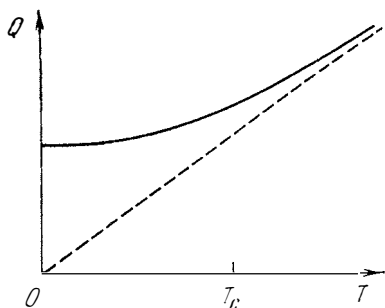


Рис. 26.

Вычислим количество «свободных» электронов dv_{p_x} , падающих на квадратный сантиметр плоской поверхности металла изнутри его за 1 сек, с компонентами импульса по нормали (ось x) к этой поверхности, лежащими в пределах от p_x до $p_x + dp_x$. Число электронов, находящихся в 1 см^3 и обладающих любыми компонентами импульса p_y и p_z , но имеющих p_x , лежащие в пределах dp_x , будет, как следует из (6.6), равно

$$dn_{p_x} = \frac{2dp_x}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_y dp_z}{\exp \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - W_i \right) \right] + 1}.$$

Выполняя интегрирование и обозначая $W_x = \frac{1}{2m} p_x^2$, найдем

$$dn_{p_x} = \frac{2\pi m}{h^3} (2m)^{1/2} kT \ln \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{W_x - W_i}{kT} \right] \right\} dW_x. \quad (6.21)$$

Число же электронов, падающих на 1 см^2 за 1 сек с этим значением энергии W_x , будет

$$dv_{p_x} = v_x dn_{p_x} = \left(\frac{2W_x}{m} \right)^{1/2} dn_{p_x}, \quad (6.22)$$

т. е.

$$dv_{p_x} = \frac{4\pi m}{h^3} kT \ln \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{W_x - W_i}{kT} \right] \right\} dW_x. \quad (6.23)$$

Формулу (6.23) можно упростить в двух случаях. Во-первых, при $W_i - W_x \gg kT$ единиц в скобках по сравнению со вторым

членом можно пренебречь. Тогда в первом приближении получим

$$dv_{px} = \frac{4\pi m}{h^3} (W_i - W_x) dW_x. \quad (6.24)$$

Формула (6.24) совершенно точна лишь при $T = 0$. Во-вторых, при $W_x - W_i \gg kT$, учитывая малость второго члена в скобках

в (6.23) по сравнению с единицей и пользуясь приближенной формулой $\ln(1 - \alpha) \approx -\alpha$, справедливой для $\alpha \ll 1$, находим

$$dv_{px} = \frac{4\pi mkT}{h^3} \times \exp\left[-\frac{W_x - W_i}{kT}\right] dW_x. \quad (6.25)$$

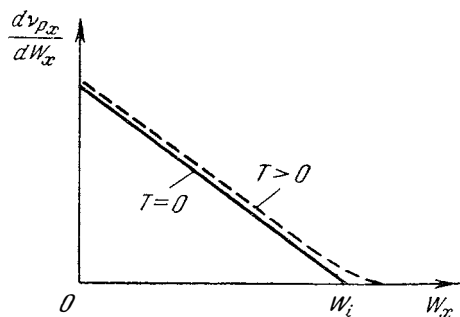


Рис. 27.

График зависимости

$\frac{dv_{px}}{dW_x}$ от W_x дан на рис. 27.

То, что кривая в области $W_x < W_i$ для $T > 0$ приподнята над прямой (6.24), следует из рассмотрения последующих членов разложения

$$\ln\left\{1 + \exp\left[-\frac{W_x - W_i}{kT}\right]\right\} \text{ при } W_i - W_x \gg kT.$$

§ 7. Распределение электронов по энергиям в твердом теле (полупроводники и диэлектрики)

Формулы (6.1) — (6.4) предыдущего параграфа справедливы, очевидно, для любого твердого тела. Определим, пользуясь ими, уровень электрохимического потенциала в полупроводниках. Общее выражение для него довольно сложно. Величина E_0 зависит от природы основной зоны и зоны проводимости (S -зоны, P -зоны), от плотности дефектов n_d , от положения уровней нижней границы зоны проводимости E_1 , верхней границы основной зоны E_2 и локальных уровней E_d , а также и от температуры T . Рассмотрим величину E_0 в некоторых частных случаях для собственного, донорного и акцепторного полупроводников.

Собственный полупроводник: $n_d = 0$. При $T = 0$ в собственном полупроводнике электроны полностью заполняют все состояния основной зоны, т. е. при $E \leq E_2$ $w = 1$; в зоне проводимости нет ни одного электрона, т. е. $w = 0$ при $E \geq E_1$; отсюда, по (6.2), $E_2 < E_0 < E_1$. Ограничимся рассмотрением случая, когда $E_1 - E_2 \gg kT$.

Уровень электрохимического потенциала E_0 определяется из условия постоянства числа электронов в нейтральном кристалле, выраженного уравнением (6.4). В случае собственного полупроводника это условие при любой температуре T сводится к равенству числа электронов N_{1c} , находящихся в состояниях зоны проводимости, и числа дырок в основной зоне N_{2g} , т. е. числа электронов, ушедших из этой зоны. Переходы электронов из одних состояний с энергией E' в другие, с энергией $E'' > E'$, тем вероятнее, чем меньше разность $E'' - E'$, если принцип Паули не запрещает такие переходы. Поэтому при $E_1 - E_2 \gg kT$ из основной зоны в зону проводимости преимущественно уйдут электроны с энергетических уровней, лежащих вблизи верхней границы заполненной зоны. Энергетические уровни, на которые перейдут эти электроны, в зоне проводимости главным образом будут находиться вблизи нижней границы зоны проводимости. Выражения для плотности электронных состояний вблизи границ зон по (2.21) имеют вид

$$dZ_E = g \frac{2\pi}{h^3} (2 |m^*|)^{3/2} (|E - E_{gp}|)^{1/2} dE, \quad (7.1)$$

где g — статистический вес рассматриваемой зоны, m^* — эффективная масса электронов вблизи края зоны. Обозначим число состояний в интервале энергий dE и эффективные массы электронов у верхней границы заполненной зоны и нижней границы зоны проводимости через dZ_{E_1} , dZ_{E_2} и m_1^* , m_2^* , а статистические веса этих зон — через g_1 и g_2 соответственно. Тогда из (7.1) имеем

$$dZ_{E_1} = L^3 \frac{2\pi (2 |m_1^*|)^{3/2} g_1}{h^3} (E - E_1)^{1/2} dE, \quad (7.2)$$

$$dZ_{E_2} = L^3 \frac{2\pi (2 |m_2^*|)^{3/2} g_2}{h^3} (E_2 - E)^{1/2} dE. \quad (7.3)$$

Число электронов, находящихся в состояниях некоторого интервала энергий dE вблизи дна зоны проводимости, согласно (6.3) и (7.2) будет равно:

$$dN_{1c} = L^3 g_1 \frac{2\pi}{h^3} (2 |m_1^*|)^{3/2} \frac{(E - E_1)^{1/2} dE}{\exp \left[\frac{E - E_0}{kT} \right] + 1}. \quad (7.4)$$

Если $E_1 - E_2 \gg kT$, а $E_2 < E_0 < E_1$ и уровень E_0 не находится в непосредственной близости от границ зон E_1 и E_2 (это априори будет показано результатом вывода выражения E_0 для рассматриваемого случая), то $E_1 - E_0 \gg kT$ и, тем более, $E - E_0 \gg kT$. Тогда в (7.4) можно пренебречь единицей в знаменателе.

Полное число электронов во всех состояниях зоны проводимости поэтому можно представить в виде

$$N_{1e} = L^3 g_1 \frac{2\pi}{h^3} (2 |m_1^*|)^{3/2} \int_{E_1}^{\infty} (E - E_1)^{1/2} \exp \left[-\frac{E - E_0}{kT} \right] dE = \\ = L^3 g_1 \frac{(2\pi |m_1^*| kT)^{3/2}}{h^3} \exp \left[\frac{E_0 - E_1}{kT} \right].$$

Строго говоря, интегрирование следовало вести лишь до верха зоны проводимости, а не до бесконечности. Однако, вследствие быстрого убывания экспоненциального множителя под интегралом с ростом E , такое расширение верхнего предела интегрирования не приводит к ощутимой ошибке. По той же причине невелика погрешность, происходящая от использования формулы (7.1), справедливой лишь вблизи границ зон.

Число электронов, ушедших из состояний некоторого интервала энергий dE вблизи верхней границы основной зоны, используя (6.3), можно представить в виде

$$dN_{2g} = dZ_2 - dN_2 = \\ = dZ_2 \left(1 - \frac{1}{\exp \left[\frac{E - E_0}{kT} \right] + 1} \right) = dZ_2 \frac{\exp \left[\frac{E - E_0}{kT} \right]}{\exp \left[\frac{E - E_0}{kT} \right] + 1}.$$

Из $E_0 - E_2 \gg kT$ (а тогда тем более для любых E в основной зоне $E_0 - E \gg kT$) следует, что первым членом в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей. Учитывая это, используя для dZ_2 выражение (7.3) и интегрируя по всем состояниям основной зоны, найдем для полного числа электронов N_{2g} , ушедших из состояний основной зоны, выражение

$$N_{2g} = L^3 g_2 \frac{2\pi}{h^3} (2 |m_2^*|)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_2} (E_2 - E)^{1/2} \exp \left[\frac{E - E_0}{kT} \right] dE = \\ = L^3 g_2 \frac{(2\pi |m_2^*| kT)^{3/2}}{h^3} \exp \left[\frac{E_2 - E_0}{kT} \right].$$

Привравнивая N_{1e} и N_{2g} , находим

$$g_1 (2 |m_1^*|)^{3/2} \exp \left[\frac{E_0 - E_1}{kT} \right] = g_2 (2 |m_2^*|)^{3/2} \exp \left[\frac{E_2 - E_0}{kT} \right],$$

откуда получается:

$$E_0 = \frac{1}{2} (E_1 + E_2) - \frac{kT}{2} \ln \frac{g_1}{g_2} \left| \frac{m_1^*}{m_2^*} \right|^{3/2}. \quad (7.5)$$

В (7.5) второй член справа почти всегда значительно меньше первого, поэтому уровень электрохимического потенциала для собственного полупроводника лежит приблизительно посередине запрещенной зоны (рис. 28). Отсюда и следует правильность сделанного выше предположения о том, что E_0 не находится в непосредственной близости от E_1 и E_2 . Как было упомянуто в § 5, диэлектрики можно рассматривать как полупроводники с широкой запрещенной зоной. Поэтому выражение (7.5) относится также и к ним.

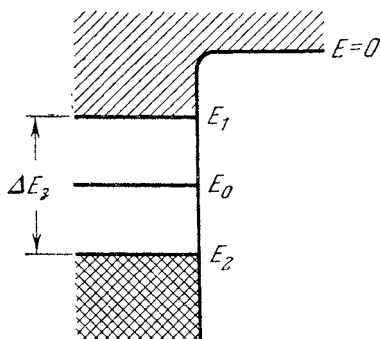


Рис. 28.

Вычислим положение уровня электрохимического потенциала и распределение по энергиям электронов, находящихся в зоне проводимости, для донорного (электронного) полупроводника, в котором концентрация дефектов равна n_d . Сделаем ряд упрощающих предположений. Во-первых,

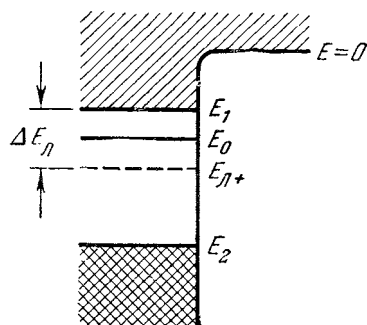


Рис. 29.

мы будем полагать n_d не зависящей от температуры. Во-вторых, будем предполагать, что число электронов N_{1e} , перешедших с уровней доноров в зону проводимости, мало по сравнению с числом доноров $n_d L^3$. В-третьих, примем, что переходы в зону проводимости из основной зоны в рассматриваемых условиях отсутствуют (т. е. $E_1 - E_2 \gg kT$; обозначения см. на рис. 29). При этих предположениях для любого

интервала энергий в зоне проводимости число занятых электронами состояний dN_{1e} составляет малую часть всех состояний этого интервала dZ_1 , т. е.

$$\frac{dN_{1e}}{dZ_1} \ll 1. \quad (7.6)$$

Для числа электронов на уровнях доноров E_d по (6.3) имеем

$$N_d = \frac{L^3 n_d}{\exp \left[\frac{E_d - E_0}{kT} \right] + 1}. \quad (7.7)$$

По нашему предположению, число электронов, перешедших в зону проводимости, $N_{1e} = n_{11}L^3 - N_{11}$ значительно меньше $n_{11}L^3$. Согласно (7.7) это условие будет выполнено, если $\exp\left[\frac{E_{11} - E_0}{kT}\right] \ll 1$, т. е. если $E_{11} < E_0$ и притом $E_1 - E_0 \gg kT$. Тогда (7.7) принимает вид

$$N_{11} = n_{11}L^3 \left(1 - \exp\left[\frac{E_{11} - E_0}{kT}\right]\right). \quad (7.8)$$

Число электронов в зоне проводимости N_{1e} будет равно

$$N_{1e} = \int_{E_1}^{\infty} \frac{dZ_{E_1}}{\exp\left[\frac{E - E_0}{kT}\right] + 1}. \quad (7.9)$$

Подставляя сюда для dZ_{E_1} его выражение (7.3) и на основании (7.6) пренебрегая единицей в знаменателе подынтегрального выражения в (7.9), найдем

$$N_{1e} = L^3 \frac{g_1}{h^3} (2\pi |m_1^*| kT)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right]. \quad (7.10)$$

Но $N_{1e} + N_{11} = n_{11}L^3$; это равенство, учитывая (7.8) и (7.10), можно переписать в виде

$$\frac{g_1}{h^3} (2\pi |m_1^*| kT)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right] = n_{11} \exp\left[\frac{E_{11} - E_0}{kT}\right].$$

Определяя отсюда E_0 , найдем

$$E_0 = \frac{E_1 + E_{11}}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{g_1}{h^3 n_{11}} (2\pi |m_1^*| kT)^{3/2}. \quad (7.11)$$

В (7.11), так же как и в (7.5), второй член справа в большинстве случаев гораздо меньше первого, так что уровень электрохимического потенциала в донорном полупроводнике лежит приблизительно посередине между дном зоны проводимости и донорными уровнями (рис. 29).

Подставляя (7.11) в (7.10) для N_{1e} , получим

$$N_{1e} = L^3 \frac{g_1^{1/2}}{h^{3/2}} (2\pi |m_1^*| kT)^{3/4} n_{11}^{1/2} \exp\left[-\frac{E_1 - E_{11}}{2kT}\right]. \quad (7.12)$$

Отсюда для концентрации электронов проводимости n_{1e} имеем

$$n_{1e} = \frac{g_1^{1/2}}{h^{3/2}} (2\pi |m_1^*| kT)^{3/4} n_{11}^{1/2} \exp\left[-\frac{E_1 - E_{11}}{2kT}\right]. \quad (7.12a)$$

Электропроводность σ электронного полупроводника пропорциональна числу электронов в зоне проводимости. Поэтому

для полупроводника, для которого выполняются перечисленные выше предположения, эта величина будет возрастать с повышением его температуры по уравнению

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{\Delta E_{\text{л}}}{2kT} \right], \quad (7.13)$$

здесь σ_0 — медленно изменяющаяся с температурой по сравнению с экспоненциальным членом величина, а $\Delta E_{\text{л}} = E_1 - E_{\text{л}}$. Отсюда

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E_{\text{л}}}{2kT}, \quad (7.14)$$

т. е. измерив электропроводность как функцию температуры и построив график $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$, можно определить энергетический интервал между локальными уровнями $E_{\text{л}}$ и дном зоны проводимости E_1 .

Подставляя (7.11) в (6.3) и отбрасывая из условия $\frac{dN_{1e}}{dZ_1} \ll 1$ единицу в знаменателе по сравнению с экспоненциальным членом, учитывая (7.10) и (7.1), найдем закон распределения по энергиям электронов в зоне проводимости:

$$dN_{1e} = N_{1e} (kT)^{-3/2} \pi^{-1/2} \exp \left[-\frac{E - E_1}{kT} \right] (E - E_1)^{1/2} dE$$

или, заменяя $E - E_1$ через W , имеем

$$dN_{1e} = N_{1e} (kT)^{-3/2} \pi^{-1/2} \exp \left[-\frac{W}{kT} \right] W^{1/2} dW, \quad (7.15)$$

т. е. максвелловское распределение электронов по энергиям W . Напомним, что N_{1e} в (7.15) не постоянно, но зависит от температуры по (7.12).

Итак, ту часть электронов, которая находится в состояниях, соответствующих зоне проводимости, можно рассматривать как газ, подчиняющийся статистике Максвелла — Больцмана, т. е. как классический газ. При этом, однако, следует помнить, во-первых, что истинная масса электрона заменена эффективной массой (влияние наличия периодического потенциала решетки), во-вторых, что выполняется условие $\frac{dN_{1e}}{dZ_1} \ll 1$. Последнее неравенство имеет место, когда мало число электронов, перешедших в зону проводимости как из основной зоны, так и с уровней дефектов (т. е. $E_0 - E_{\text{л}} \gg kT$ и $n_g \ll n_{\text{л}}$). При невыполнении неравенства $\frac{dN_{1e}}{dZ_1} \ll 1$ газ в зоне проводимости будет уже вырож-

денным. В этом случае тело иногда называют не полупроводником, а полуметаллом. При достаточно высокой температуре, когда почти все электроны с локальных уровней перейдут в зону проводимости

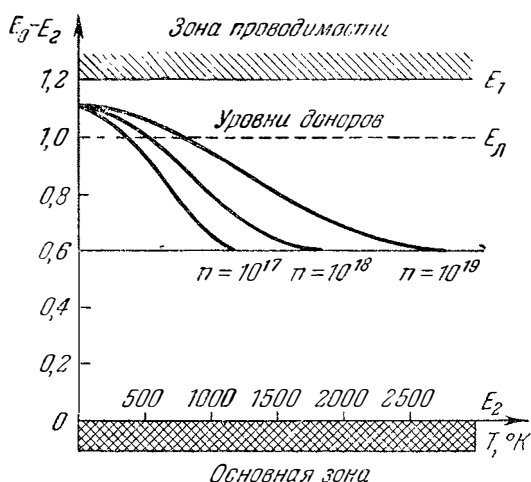


Рис. 30.

($N_L \ll n_L L^3$) и начнется переход электронов из основной зоны, уровень электрохимического потенциала E_0 будет понижаться, стремясь к значению, определяемому выражением (7.5). На рис. 30

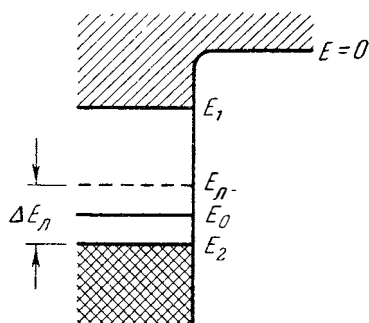


Рис. 31.

изображены графики изменения уровня электрохимического потенциала, в зависимости от температуры, у донорного полупроводника для трех различных концентраций доноров n_L ($n_L = 10^{17}$, 10^{18} и 10^{19} см^{-3}) и при условии, что $E_1 - E_0 = 0,2 \text{ эВ}$; $E_1 - E_2 = 1,2 \text{ эВ}$; $m_1^* = m_2^*$ и $g_1 = g_2 = 2$. Обратим внимание на то, что E_0 при $T = \text{const}$ повышается при увеличении концентрации дефектов. Например, для случая, иллюстрируемого рис. 30, при

$T = 1000^\circ \text{ К}$ E_0 повышается на $0,3 \text{ эВ}$ при возрастании плотности дефектов от 10^{17} до 10^{19} см^{-3} .

Можно показать, подобно тому как это было сделано в случае донорного полупроводника, что в акцепторном (дырочном) полупроводнике уровень электрохимического потенциала при не очень высоких температурах лежит примерно посередине между акцеп-

торными уровнями и верхним краем заполненной зоны (рис. 34). С ростом температуры он повышается и при достаточно высоких температурах, так же как и в донорном полупроводнике, приближается к значению, определяемому формулой (7.5).

§ 8. Контактная разность потенциалов

Рассмотрим состояние системы электронов в двух различных телах, находящихся в электрическом контакте. Пока тела были изолированы друг от друга, электроны каждого из них представляли отдельные системы, а уровни электрохимических потенциалов их E_{01} и E_{02} имели значения, определяемые свойствами каждого тела в отдельности. Если при этом оба тела были электрически нейтральны (заряды q_1 и q_2 равны 0), то во всем внешнем пространстве электрическое поле $\mathcal{E}$ равнялось нулю и полная энергия покоящегося вне тел электрона всюду была одинакова (рис. 32, а).

На рис. 32, б изображена схема энергетических состояний электронов для двух металлов. Обозначим величины $-E_{01}$ и $-E_{02}$ через $e\varphi_1$ и $e\varphi_2$. При этом почти все уровни энергии с $E < -(e\varphi_1 + fkT)$ в первом металле и с $E < -(e\varphi_2 + fkT)$ во втором (здесь f — небольшое положительное число) заняты электронами, а уровни с $E > -(e\varphi_1 - fkT)$ в первом металле и с $E > -(e\varphi_2 - fkT)$ во втором — не заняты. Таким образом, электроны металла (1) с большей работой выхода $e\varphi_1$ находятся на уровнях энергии, которые в металле (2) с меньшей работой выхода $e\varphi_2$ заняты электронами этого металла. В металле же (2) есть и электроны на уровнях энергии, свободных в металле (1).

На рис. 32, в дана аналогичная энергетическая диаграмма для двух нейтральных электронных полупроводников (1) и (2) с работами выхода $e\varphi_1 = -E_{01}$ и $e\varphi_2 = -E_{02}$. Здесь в полупровод-

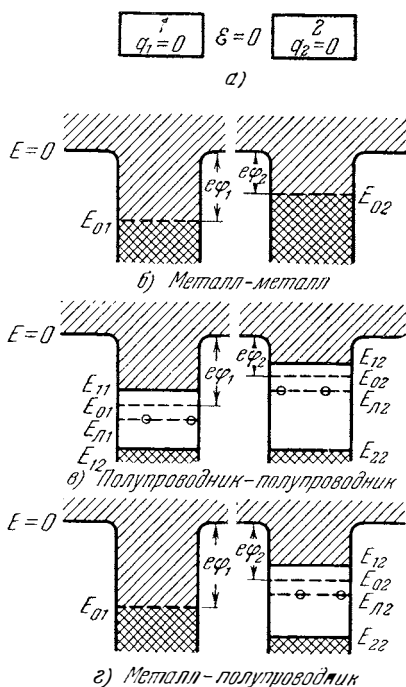


Рис. 32.

нике (1) с большей работой выхода $e\phi_1$ в зоне проводимости есть электроны с энергиями, с которыми они в полупроводнике (2) существовать не могут, а в полупроводнике (2) в зоне проводимости есть электроны с энергиями, с которыми они могут существовать также и в полупроводнике (1); в полупроводнике (1) эти уровни не заняты электронами. На рис. 32, а дана аналогичная энергетическая диаграмма для случая металл (с работой выхода $e\phi_1$) и полупроводник (с работой выхода $e\phi_2$).

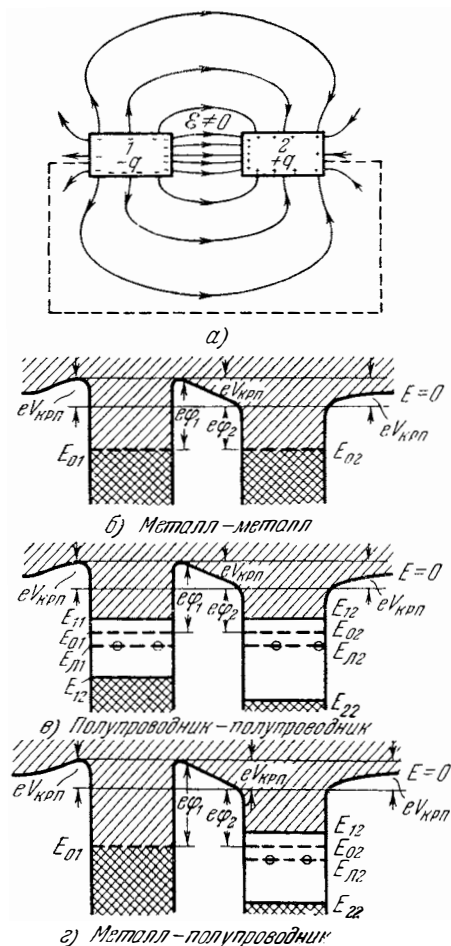


Рис. 33.

тела (2) — понижаться. Так как разность энергий электрона, покоящегося у поверхности тела, и уровня электрохимического потенциала $-e\phi$ при этом не будет изменяться, то уровень E_{01} будет также повышаться, а уровень E_{02} — понижаться, т. е. эти уровни будут сближаться. Казалось бы, что изменение концентрации электро-

Если два рассматриваемые тела привести в электрический контакт, например, соединив их проводником, то электроны тела (2) с меньшей работой выхода $e\phi_2$ будут частично переходить с уровней $E > -e\phi_1$ на соответствующие свободные уровни в тело (1); тело (1) станет заряжаться отрицательно, а тело (2) — положительно. При этом между поверхностями тел возникнет электрическое поле $\mathcal{E} \neq 0$ (см. рис. 33, а, где показаны линии сил, действующих на электрон, а не силовые линии!). Энергия покоящегося электрона у поверхности тела (1) будет повышаться по сравнению с энергией электрона, покоящегося на бесконечности, а у поверхности положительно заряженного

нов n из-за перераспределения их между телами может сдвигать и уровни E_0 относительно уровня электрона, покоящегося у поверхности вне тела, так как по (6.14) E_0 (или W_{i0}) зависят от концентрации n электронов в теле. Однако эти сдвиги для макроскопических тел исчезающе малы. Покажем это на примере шарообразного тела радиусом R . Для того чтобы зарядить его до потенциала V , ему надо сообщить заряд $q = RV$, т. е. изменить число электронов в нем на величину, равную $\frac{q}{e} = \frac{RV}{e}$, где e — заряд электрона. Концентрация электронов в теле при этом изменится на $\Delta n = \frac{RV}{e} : \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{3V}{4\pi e R^3}$. Например, для тела с $R = 1$ см при $V = 1$ в (так как работа выхода различных тел меняется в пределах нескольких эв; см. § 17) величина Δn окажется равной $2 \cdot 10^6$ см $^{-3}$, что составляет ничтожно малую долю от концентрации электронов в незаряженных телах (например, в металлах $n = 10^{22}$ см $^{-3}$, а в полупроводниках обычно $n_{ie} > 10^{13}$ см $^{-3}$).

Переход электронов из тела с меньшей работой выхода $e\varphi_2$ в тело с большей $e\varphi_1$ будет происходить до тех пор, пока уровни электрохимических потенциалов E_{01} и E_{02} не сравняются, как это изображено на рис. 33, б, в и г. При этом уровни энергии незанятые, частично занятые и полностью занятые в одном теле окажутся лежащими на той же высоте, что и соответствующие уровни энергии во втором теле. Вероятности $w(E)$ нахождения электрона в некотором состоянии с энергией E , равные $\left(\exp\left|\frac{E-E_0}{kT}\right| + 1\right)^{-1}$, станут одинаковыми в обоих телах, так как для всей системы электронов обоих тел будет один общий уровень электрохимического потенциала E_0 . Установится контактное равновесие в этой единой системе электронов обоих тел. Это условие контактного равновесия имеет место для контакта любых двух тел. Время установления этого равновесия зависит от электропроводности тел. Для идеальных диэлектриков оно равно бесконечности.

При этом между любой точкой над поверхностью одного тела (1) и любой точкой над поверхностью другого тела (2) будет су-

ществовать разность потенциалов $\int_{(1)}^{(2)} \mathcal{E}(r) dr$ (здесь $\mathcal{E}(r)$ — век-

тор напряженности электрического поля контактной разности потенциалов в точке r пространства между телами), равная разности их работ выхода и называемая контактной разностью потенциалов: $V_{крп} = \varphi_1 - \varphi_2$. Следовательно, даже в отсутствие внешней разности потенциалов ($V_n = 0$) в состоянии равновесия между поверхностями двух проводников существует «внутренняя» разность потенциалов $V_b = V_{крп}$ (если $\varphi_1 \neq \varphi_2$).

В равновесной системе перераспределившиеся электроны создадут заряды противоположных знаков на поверхностях проводников (1) и (2), как показано на рис. 33, а. При этом, в соответствии с теоремой Гаусса, поверхностная плотность заряда $\sigma_i(\mathbf{r}_s)$ некоторого элемента ds поверхности проводника будет связана с напряженностью электрического поля контактной разности потенциалов у этого элемента $\mathcal{E}_i(\mathbf{r}_s)$ соотношением

$$\mathcal{E}_i(\mathbf{r}_s) = 4\pi\sigma_i(\mathbf{r}_s) \quad (8.1)$$

(если проводники находятся в вакууме), где $\mathbf{r}_s$ — радиус-вектор точки на поверхности тела. При изменении расстояния между телами напряженность поля контактной разности потенциалов в пространстве $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ и у поверхности проводников $\mathcal{E}_i(\mathbf{r}_s)$ будет также меняться, так

как интеграл $\int_{(1)}^{(2)} \mathcal{E}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ дол-

жен оставаться постоянным и равным $V_{\text{крп}} = \Phi_1 - \Phi_2$. Поэтому по (8.1) и $\sigma_i(\mathbf{r}_s)$ а, следовательно, и полный заряд каждого тела $q_i = \int_s \sigma_i(\mathbf{r}_s) ds$ будут при этом изменяться. Следовательно,

количество электронов $\frac{q_i}{e}$, перешедшее из одного тела в другое для достижения контактного равновесия, будет зависеть от их взаимного расположения и от их формы.

Если между проводниками от некоторого источника э. д. с. приложена еще и внешняя разность потенциалов $V_H \neq 0$ (рис. 34, а), то полная внутренняя разность потенциалов V_B равна сумме внешней и контактной разности потенциалов:

$$V_B = V_H + V_{\text{крп}} \quad (8.2)$$

Напряженность поля $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ в некоторой точке пространства, создаваемая этими проводниками, будет пропорциональна полной внутренней разности потенциалов; например, в плоском конденсаторе с расстоянием d между пластинами $\mathcal{E} = \frac{V_B}{d} = \frac{V_H + V_{\text{крп}}}{d}$.

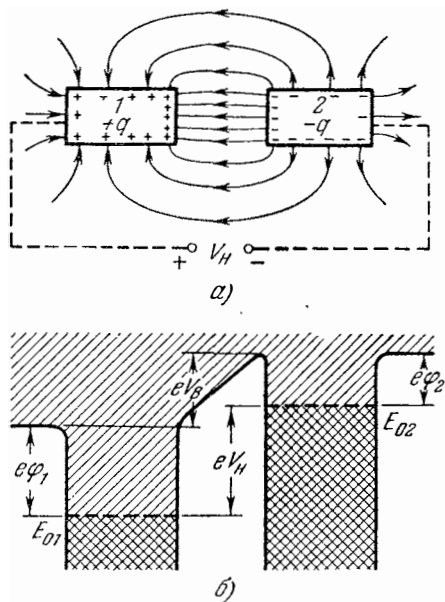


Рис. 34.

Нетрудно заметить, что V_n и $V_{крп}$ будут одного знака, если источник V_n присоединен плюсом к телу с меньшей, а минусом — к телу с большей работой выхода. При противоположной полярности V_n и $V_{крп}$ имеют разные знаки. В частности, если $|V_n| = |V_{крп}|$, то в последнем случае $V_b = 0$, и электрическое поле в пространстве, окружающем тела, отсутствует. Таким образом, распределения электронов по энергетическим уровням, изображенные на рис. 32, могут оставаться равновесными распределениями даже и при контакте тел, но лишь при наличии внешней разности потенциалов соответствующей полярности.

В общем случае равновесным распределением электронов в двух проводниках, к которым приложена внешняя разность потенциалов V_n , будет такое, при котором уровень электрохимического потенциала E_{02} в теле, присоединенном к минусу источника V_n , расположен на eV_n выше, чем уровень E_{01} в теле, присоединенном к положительному полюсу источника V_n , как это схематически показано на рис. 34, б.

Поле контактной разности потенциалов существует не только между поверхностями разных тел с различными работами выхода, но и между частями поверхности одного и того же тела, если эти части обладают неодинаковыми работами выхода. Линии сил, действующих на электроны, начинаются над областями с большими работами выхода — $e\varphi_{max}$, а оканчиваются над областями с меньшими работами выхода — $e\varphi_{min}$. Поэтому силы поля контактной разности потенциалов, действующие на электроны, направлены к поверхности тела там, где $\varphi = \varphi_{min}$, и от поверхности там, где $\varphi = \varphi_{max}$.

Таким образом, поверхность проводящего тела в состоянии равновесия не представляет собой эквипотенциальной поверхности, если работа выхода неодинакова по всей этой поверхности.

Области поверхности тела с той или иной работой выхода называют «пятнами», а всю поверхность — пятнистой. Поле, обусловленное контактной разностью потенциалов между пятнами, называют «полем пятен».

ОБЪЕМНЫЕ ЗАРЯДЫ И ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ВАКУУМЕ

§ 9. Закон «трех вторых»

Рассмотрим закономерности прохождения потоков заряженных частиц (электронов или ионов) между электродами простейшей двухэлектродной вакуумной системы: эмиттер — коллектор.

Состояния заряженных частиц в какой-либо системе определяются их взаимодействиями. При движении заряженных частиц в вакууме такими взаимодействиями являются, во-первых, кулоновские взаимодействия их друг с другом и, во-вторых, взаимодействия их с внешними электрическими или магнитными полями. Специфические квантовомеханические взаимодействия, например, учитываемые принципом Паули, практически никакой роли не играют из-за малых концентраций частиц в межэлектродном пространстве диода. Волновые свойства частиц здесь также можно не учитывать, так как изменения потенциалов в полях, имеющих место в межэлектродных промежутках на отрезках протяженностью в длину де-бройлевской волны, очень малы.

Рассмотрение закономерностей движения заряженных частиц мы проведем на примере термоэлектронов. Однако все полученные выводы будут применимы и к анализу движения ионов с тепловыми начальными скоростями. В последнем случае вследствие значительно большей массы ионов по сравнению с массой электронов при тех же полях в межэлектродном пространстве скорость движения ионов значительно меньше, а поэтому объемная плотность заряда при равных плотностях электронного и ионного тока значительно больше в случае ионов, чем в случае электронов.

Начнем с рассмотрения качественной картины движения электронов. Предположим вначале для простоты, что система состоит из электрически соединенных плоских эмиттера (катода) и коллектора (анода). Направим ось x перпендикулярно к плоскостям катода и анода, а оси y и z параллельно им и поместим

начало координат в плоскости катода. Расстояние между катодом и анодом обозначим через d . Пусть протяженность электродов в направлении осей y и z много больше d . Ясно, что все физические величины для этого случая зависят только от одной переменной x , т. е. рассматривается одномерная задача.

Распределение по составляющей v_{x0} начальной скорости вдоль оси x для термоэлектронов подчиняется закону Максвелла (см. § 20):

$$dv = a' \exp \left[-\frac{mv_{x0}^2}{2kT} \right] v_{x0} dv_{x0}, \quad (9.1)$$

где dv — количество электронов, проходящих через единицу поверхности катода, с составляющей скорости по оси x , лежащей в интервале от v_{x0} до $v_{x0} + dv_{x0}$; a' — постоянная, m — масса электрона, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Обозначим часть начальной кинетической энергии, связанную с компонентой скорости по оси x , через W_{x0} :

$$\frac{mv_{x0}^2}{2} = W_{x0}. \quad (9.2)$$

Тогда из (9.1) имеем

$$dv = a \exp \left[-\frac{W_{x0}}{kT} \right] dW_{x0}, \quad (9.3)$$

где a — константа, равная a'/m . Из (9.3) легко получить среднее значение величины W_{x0} в потоке:

$$\bar{W}_{x0} = kT. \quad (9.4)$$

Например, при $T = 1000^\circ\text{K}$ $\bar{W}_{x0} = 0,085$ эв, т. е. $\bar{W}_{x0}$ малы и составляют сотые или десятые доли эв. Это позволит в дальнейшем при приближенном рассмотрении задачи положить $W_{x0} = 0$.

В случае электронов будем отсчитывать потенциалы от потенциала катода. Тогда наружная разность потенциалов V_n просто будет равна анодному потенциалу V_A . Положим, что внешняя разность потенциалов $V_n = V_A$ такова, что внутренняя разность потенциалов V_b равна нулю (но ток, протекающий через диод, не равен, вообще говоря, нулю). В этом разделе током с анода мы будем пренебрегать. Объемный заряд индуцирует на катоде и на аноде положительные поверхностные заряды с равными плотностями $\sigma_{ок}$ и $\sigma_{оА}$, на которых начинаются силовые линии электрического поля, создаваемого в межэлектродном пространстве движущимися электронами. Так как эти силовые линии кончаются на отрицательных зарядах в разных точках объема (рис. 35), густота силовых линий, а следовательно, и абсолютная величина напряженности электрического поля $|\mathcal{E}_0|$ наибольшими будут у катода

и анода. При этом $\mathcal{E}_0(0) > 0$, тогда как $\mathcal{E}_0(d) < 0$. Так как $\mathcal{E}(x)$ — непрерывная функция, она проходит через нуль при некотором значении $x = x_m$. Но тогда при $x = x_m$ имеется минимум потенциала $V(x_m) = V_m$, а у потенциальной энергии электрона $eV(x)$ — максимум (рис. 36).

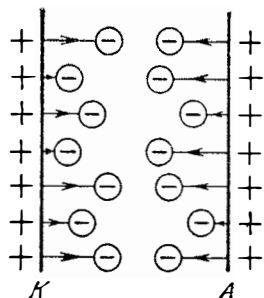


Рис. 35.

Таким образом, электроны, движущиеся в межэлектродном пространстве, создают потенциальный барьер, который со своей стороны влияет на их движение. Очевидно, что если у эмитируемого электрона $W_{x0} < eV_m$, то такой электрон не сможет преодолеть этот барьер. При $W_{x0} > eV_m$ электрон преодолевает задерживающее поле и достигнет анода. Таким образом, лишь часть электронов, эмитируемых катодом, достигнет анода.

Обозначим плотность этого тока, протекающего через диод, j , а плотность тока, соответствующего прохождению через диод всех термоэлектронов, эмитируемых катодом, через j_s (сокращенно будем называть j током диода, а j_s — током насыщения или током эмиссии катода). При $V_B = 0$ имеем $j < j_s$. Отметим, что наличие минимума потенциала в промежутке катод — анод является характерным свойством поля объемного заряда $\rho(x)$; оно сохраняется и при $V_B \neq 0$.

В случае $V_B \neq 0$ напряженность $\mathcal{E}(x)$ и потенциал $V(x)$ электрического поля в межэлектродном пространстве складываются из напряженности $\mathcal{E}_p(x)$ и потенциала $V_p(x)$ поля объемных зарядов и напряженности $\mathcal{E}_B = -\frac{V_B}{d}$ и потенциа-

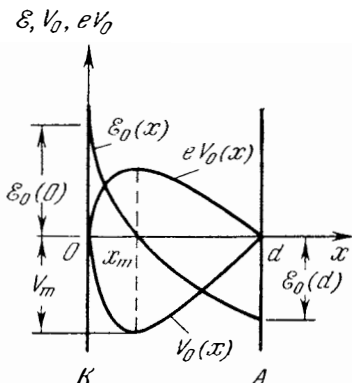


Рис. 36.

ла $V_B(x) = \frac{V_B}{d}x$ поля внутренней разности потенциалов $V_B = V_A + V_{крп}$, т. е.:

$$\mathcal{E}(x) = \mathcal{E}_p(x) + \mathcal{E}_B = \mathcal{E}_p(x) - \frac{V_B}{d}, \quad (9.5)$$

$$V(x) = V_p(x) + V_B(x) = V_p(x) + \frac{V_B}{d}x. \quad (9.6)$$

Для каждого значения V_B установится свое поле объемных зарядов $V_p(x)$. Если $\mathcal{E}_B < 0$, то знаки $\mathcal{E}_p$ и $\mathcal{E}_B$ у катода противоположны, тогда как у анода одинаковы. Поэтому даже в случае поля $\mathcal{E}_B$, ускоряющего электроны от катода к аноду, напряженность результирующего поля у катода $\mathcal{E}(0)$ может быть отрицательна, равна нулю или положительна. Рассмотрим режимы работы диода во всех этих трех случаях.

1) $\mathcal{E}(0) < 0$ и, следовательно, учитывая (9.5), $\mathcal{E}_p(0) < -\mathcal{E}_B = \frac{V_B}{d}$. Так как $\mathcal{E}_p(x)$ наибольшая у катода, то во всем межэлектродном пространстве $\mathcal{E}(x) < 0$, так что всюду между катодом и анодом на электроны действует только ускоряющее поле. Результирующая кривая $eV(x)$ максимума не имеет. Схематический вид зависимостей $\mathcal{E}_p(x)$, $\mathcal{E}_B(x)$ и $\mathcal{E}(x)$, а также $eV_p(x)$, $eV_B(x)$ и $eV(x)$ показан на рис. 37, а и б. Очевидно, что при $\mathcal{E}(0) < 0$ через диод

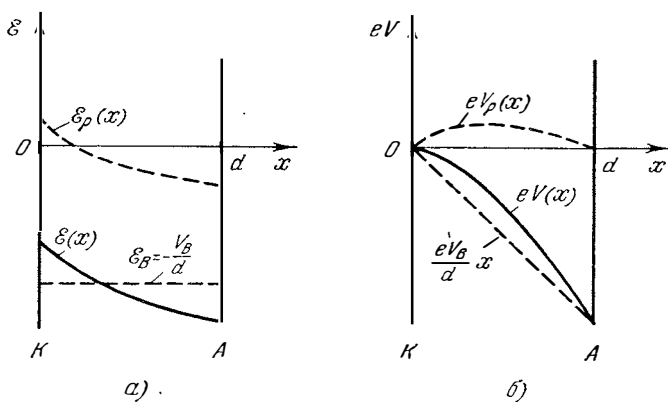


Рис. 37.

протекает ток j , равный току насыщения катода. Будем называть этот режим режимом тока насыщения.

2) $\mathcal{E}(0) > 0$. Это означает, что $\mathcal{E}_p(0) > -\mathcal{E}_B = V_B/d$. Так как по мере удаления от катода $\mathcal{E}_p(x)$ уменьшается и проходит через нуль, кривая $\mathcal{E}(x)$ также будет проходить через нуль, а зависимость $eV(x)$ — иметь максимум eV_m (рис. 38, а и б).

В этом случае анода достигнут только те электроны, энергии W_{x_0} которых достаточны для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер; через диод протекает ток j , меньший j_s . Такой режим работы ($j < j_s$) будем называть режимом ограничения тока объемным зарядом.

3) $\mathcal{E}(0) = 0$. Это означает, что $\mathcal{E}_p(0) = -\mathcal{E}_B = V_B/d$. Тогда при всех $x > 0$ напряженность поля $\mathcal{E}(x) < 0$. Кривая $eV(x)$

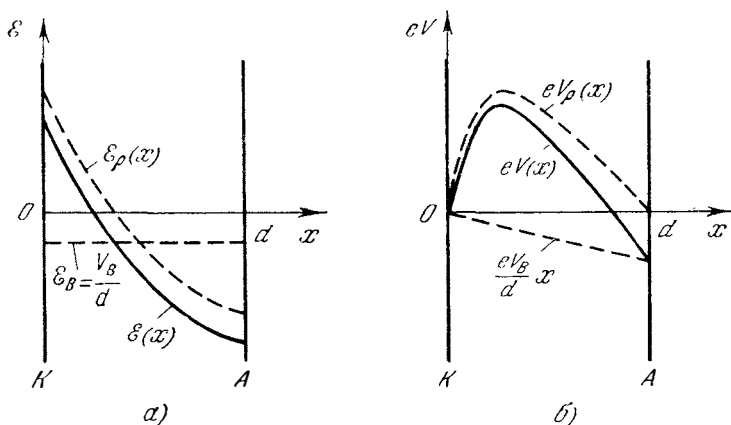


Рис. 38.

имеет максимум лишь при $x = 0$ (рис. 39, а и б). При этом $j = j_s$. Очевидно, что режим тока насыщения в данном диоде наблюдается при больших V_B , чем режим ограничения тока объемным зарядом.

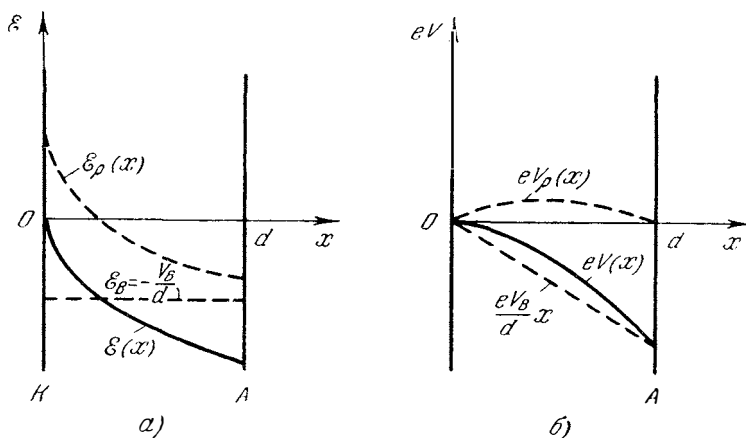


Рис. 39.

В последнем режиме очевидно, что чем ниже V_B , тем меньше j по сравнению с j_s . Случай $\mathcal{E}(0) = 0$, соответствующий некоторому значению $V_B = V_B^*$, разделяет указанные две области V_B .

Хотя при этом $j = j_s$, чтобы отличить этот режим от режима, при котором $\mathcal{E}(0) < 0$, будем его называть переходным.

Из приведенных качественных рассуждений вытекает, что вольт-амперная характеристика диода — $j(V_B)$ — имеет вид, схематически показанный на рис. 40.

Если изобразить вольт-амперную характеристику такого же диода, откладывая по оси абсцисс анодное напряжение V_A , то лишь в случае $\varphi_A = \varphi_K$, т. е. $V_{крп} = 0$, она совпадает с характеристикой рис. 40. При $\varphi_A \neq \varphi_K$ характеристика сместится на величину $V_{крп} = |\varphi_K - \varphi_A|$ влево, если $\varphi_A < \varphi_K$, и сместится вправо на ту же величину, если $\varphi_A > \varphi_K$ (рис. 41).

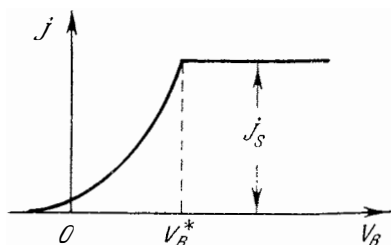


Рис. 40.

Отметим, что если пренебречь начальными энергиями электронов и положить их равными нулю, режим ограничения тока объемным зарядом, в отличие от рассмотренного выше, может иметь

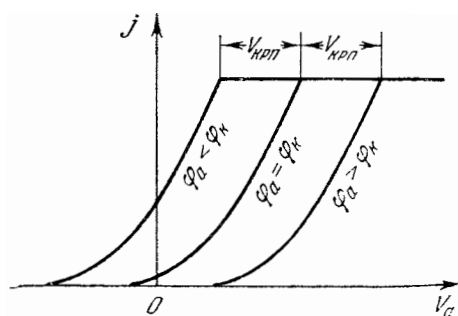


Рис. 41.

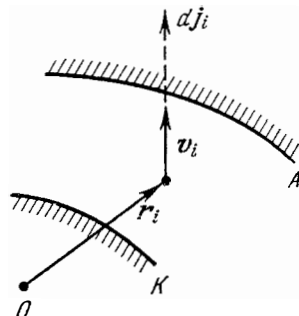


Рис. 42.

место только при $\mathcal{E}(0) = 0$. Правда, в этом случае остается неясным вопрос о механизме запираания части тока насыщения.

Очевидно, что вычисление конкретного вида зависимости $j(V_B)$ в режиме ограничения тока объемным зарядом и значения V_B^* для данного диода требует количественного рассмотрения электрического поля в нем, создаваемого как объемным зарядом $\rho(r)$, так и разностью потенциалов V_B . Перейдем к решению этой задачи.

Выпишем сначала необходимые соотношения в общем виде. Пусть катод и анод имеют произвольную форму. Начало отсчета выберем в некоторой точке O (рис. 42). Тогда исходными соотношениями будут следующие.

1. Уравнение Пуассона, связывающее потенциал электрического поля с плотностью объемных зарядов:

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (9.7)$$

2. Уравнение, связывающее элементарную плотность тока $d\mathbf{j}$, создаваемую в некоторой точке пространства группой электронов, имеющей в этой точке скорость $\mathbf{v}_i$, со скоростью $\mathbf{v}_i$ и плотностью объемного заряда $d\rho_i$, создаваемого этой группой электронов:

$$d\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}_i(\mathbf{r}) d\rho_i(\mathbf{r}). \quad (9.8)$$

Очевидно, что

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\rho_i(\mathbf{r}) \quad (9.9)$$

и

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \int \mathbf{v}_i(\mathbf{r}) d\rho_i(\mathbf{r}), \quad (9.10)$$

где интегрирование надо провести по всем группам электронов, проходящих через точку $\mathbf{r}$.

3. Закон сохранения энергии

$$\frac{1}{2} m v_i^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} m v_{i0}^2 - eV(\mathbf{r}), \quad (9.11)$$

где v_{i0} — начальная скорость электрона.

В общем виде выражение для электрического поля в диоде не найдено. Задача решена для некоторых частных, наиболее простых и в то же время представляющих наибольший практический интерес, случаев. Во-первых, задача решена для электронов нулевых начальных энергий в случаях плоской, цилиндрической и сферической конфигураций электродов и, во-вторых, для электронов с максвелловским распределением скоростей в случае плоских электродов.

Прежде всего рассмотрим те упрощения уравнений (9.7) — (9.11), которые следуют из пренебрежения начальными энергиями электронов. Из предположения $v_{i0} = 0$ вытекает равенство энергий всех электронов, движущихся в точке $\mathbf{r}$ и одинаковость направлений их движения. Вынося одинаковое для всех электронов значение скоростей $\mathbf{v}_i(\mathbf{r})$ из-под интеграла в (9.10) и отбрасывая $\frac{1}{2} m v_{i0}^2$ в (9.11), получим

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}), \quad (9.12)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \quad (9.13)$$

$$\frac{1}{2} m v^2(\mathbf{r}) = -eV(\mathbf{r}). \quad (9.14)$$

При этом векторное равенство (9.13) можно привести к скалярному:

$$\rho(r) = \frac{j(r)}{v(r)} = \frac{j(r)}{v(r)}, \quad (9.15)$$

в котором для того, чтобы получить правильный знак $\rho(r)$, необходимо иметь в виду, что для электронов (или отрицательных ионов) j и v имеют разные знаки, тогда как для положительных ионов — одинаковые знаки.

Учитывая (9.15) и (9.14), получим

$$\rho(r) = \frac{j(r)}{\left[-\frac{2e}{m} V(r)\right]^{1/2}}. \quad (9.16)$$

Тогда, подставляя в (9.12) значение $\rho(r)$, согласно (9.16), имеем

$$\Delta V(r) = -\frac{4\pi j(r)}{\left[-\frac{2e}{m} V(r)\right]^{1/2}}. \quad (9.17)$$

Для удобства решения перейдем в уравнении (9.17) к абсолютным значениям входящих в него величин, которые обозначим так:

$$j' = |j|, \quad e' = |e|, \quad V'(r) = |V(r)|.$$

Тогда в случае $e < 0$ имеем

$$e = -e', \quad V = V', \quad \Delta V = \Delta V' \quad \text{и} \quad j = -j',$$

и уравнение (9.17) перепишется в виде

$$\Delta V'(r) = \frac{4\pi j'(r)}{\left[\frac{2e'}{m} V'(r)\right]^{1/2}}. \quad (9.18)$$

Аналогичным образом для $e > 0$ получим

$$e = e', \quad V = -V', \quad \Delta V = -\Delta V' \quad \text{и} \quad j = j',$$

и уравнение (9.17) также принимает вид (9.18).

Таким образом, для случая нулевых начальных энергий система уравнений (9.12)—(9.14) приводит к уравнению (9.18).

Рассмотрим теперь упрощения задачи, вытекающие из плоской конфигурации электродов [3]. Для плоского случая все величины могут зависеть только от одной переменной x . Кроме того, для плоского диода в стационарном состоянии имеем

$$j'(x) = j' = \text{const.} \quad (9.19)$$

При указанных условиях уравнение (9.18) принимает вид

$$\frac{d^2 V'}{dx^2} = \frac{4\pi j'}{\left[\frac{2e'}{m} V'(x) \right]^{1/2}} \quad (9.20)$$

или

$$\frac{d^2 V'}{dx^2} = B (V')^{-1/2}, \quad (9.21)$$

где

$$B = 4\pi j' \left(\frac{m}{2e'} \right)^{1/2}.$$

Помножив уравнение (9.21) на $\frac{dV'}{dx}$, получим

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV'}{dx} \right)^2 \right] = \frac{d}{dx} [2B (V')^{1/2}],$$

откуда первый интеграл уравнения (9.21) равен

$$\left(\frac{dV'}{dx} \right)^2 = 4B (V')^{1/2} + C, \quad (9.22)$$

где C — постоянная интегрирования. Определим величину C для случая

$$\left. \frac{dV'}{dx} \right|_{x=0} = 0. \quad (9.23)$$

Условие (9.23) при нулевых начальных энергиях электронов соответствует значениям $V_B \leq V_B^*$. Из (9.22) и (9.23) получаем $C = 0$. Тогда

$$\frac{dV'}{dx} = 2B^{1/2} (V')^{1/4}. \quad (9.24)$$

Интегрируя уравнение (9.24), получим

$$(V')^{3/4} = \frac{3}{2} B^{1/2} x + C',$$

где C' — постоянная интегрирования, которая определяется из условия $V' = 0$ при $x = 0$; отсюда $C' = 0$. Тогда

$$V'(x) = \left(\frac{9}{4} B \right)^{2/3} x^{4/3}. \quad (9.25)$$

Подставляя в (9.25) значение B , получим

$$V'(x) = \left[\frac{9}{2} \pi j' \left(\frac{2m}{e'} \right)^{1/2} \right]^2 x^{4/3} \quad (9.26)$$

и, следовательно,

$$\mathcal{C}'(x) = \frac{dV'}{dx} = \frac{4}{3} \left[\frac{9}{2} \pi j' \left(\frac{2m}{e'} \right)^{1/2} \right]^{2/3} x^{1/3}, \quad (9.27)$$

$$\rho'(x) = \frac{1}{4\pi} \frac{d\mathcal{C}'}{dx} = \frac{1}{9\pi} \left[\frac{9\pi}{2} j' \left(\frac{2m}{e'} \right)^{1/2} \right]^{2/3} x^{-2/3}. \quad (9.28)$$

Распределения потенциала, напряженности поля и плотности объемных зарядов, определяемых уравнениями (9.26) — (9.28), изображены на рис. 43.

Подставляя в (9.26) $x = d$, найдем V'_B , необходимую для того, чтобы диод мог пропустить ток j' . С другой стороны, разрешив (9.26) относительно j' и подставив в него также $x = d$, можно найти ток j' , который может протекать через диод при разности потенциалов V'_B :

$$j' = \frac{2}{9\pi} \left(\frac{e'}{2m} \right)^{1/2} \frac{(V'_B)^{3/2}}{d^2}. \quad (9.29)$$

Таким образом, формула (9.29) определяет «токовую пропускную способность» плоского диода при данном V'_B . В случае, если определенный по (9.29) ток $j' < j_s$, диод при выбранном значении j' работает в режиме ограничения тока объемным зарядом. При $j' = j_s$ $V'_B = V'_B^*$. Таким образом, формула (9.29) является вольт-амперной характеристикой плоского диода при $V_B \leq V_B^*$ в приближении нулевых начальных энергий электронов. Подставляя численные значения входящих в (9.29) величин, выражая j' в а.с.м.⁻², V' в вольтах и d — в см, получим

$$j' = 5,4 \cdot 10^{-8} \frac{V_B^{3/2}}{M^{1/2} d^2}, \quad (9.30)$$

где M — молекулярный вес вещества заряженных частиц, который для электронов равен 1/1840. Тогда для электронов имеем

$$j' = 2,25 \cdot 10^{-6} \frac{V_B^{3/2}}{d^2}.$$

Проанализируем теперь применимость полученных формул к реальным эмиттерам, у которых $v_{0i} \neq 0$. Прежде всего

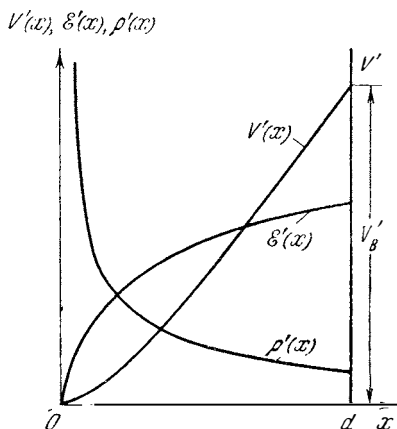


Рис. 43.

заметим, что формулы выведены для случая $\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=0} = 0$. Для реального эмиттера это условие выполняется только для переходного режима, т. е. при $V_B = V_B^*$. Далее, из формулы (9.28) следует, что $\rho(0) = \infty$. Этот результат вытекает уже из формулы (9.13) при $v(0) = 0$. В реальном диоде из-за наличия начальных скоростей у термоэлектронов приближенно имеем $\rho(0) = 1/\bar{v}_0$, где $\bar{v}_0$ — средняя начальная скорость термоэлектронов. Так как $V(x)$ и $\mathcal{E}(x)$ определяются $\rho(x)$, то и значения потенциала и напряженности поля вблизи катода, описываемые формулами (9.26) и (9.27), также отличны от реальных. Поскольку в действительности $\rho(x)$ у катода меньше ее теоретического значения, определяемого (9.28), то и значения $V(x)$ и $\mathcal{E}(x)$ у катода в реальном эмиттере меньше значений, даваемых (9.26) и (9.27). Область указанных заметных отклонений простирается от катода на расстояния, где начальные энергии электронов сравнимы с энергиями, полученными в межэлектродном промежутке, т. е. $eV'(x) \approx \bar{W}_{x0} = kT$. Так как $\bar{W}_{x0}$ составляют сотые или десятые доли эв, то при $eV_B^* \gg kT$, что во многих случаях имеет место, рассматриваемая область вблизи катода мала, так что для реальных диодов в большей части межэлектродного пространства найденные по (9.26) — (9.28) значения $\rho'(x)$, $\mathcal{E}'(x)$ и $V'(x)$ мало отличаются от действительных. Что касается величины V_B^* при фиксированном значении тока j_s , то в силу сказанного выше она окажется несколько меньше, чем это следует по (9.29). Однако при $eV_B^* \gg kT$ это различие незначительно.

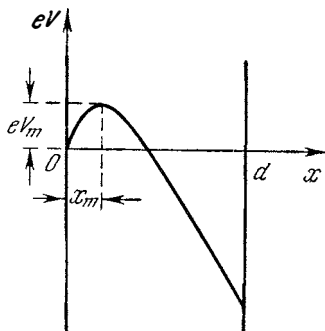


Рис. 44.

Таким образом, формула (9.29) достаточно хорошо определяет «токовую пропускную способность» реального плоского диода для режима $\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=0} = 0$, если $eV_B^* \gg kT$.

Обсудим теперь вопрос о возможности применения полученных формул для реального плоского диода при работе его в режиме ограничения тока объемным зарядом, т. е., когда $\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=0} < 0$ (рис. 44). Обратим внимание на то, что в этом случае в плоскости $x = x_m$ вы-

полняется условие $\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=x_m} = 0$. Следовательно, для области пространства от x_m до d при условии, что $eV_B \gg kT$, можно использовать полученные выше формулы. Тогда «токовая пропускная способность» этой части диода приближенно определяется

уравнением (9.29), в котором, очевидно, следует заменить V'_B величиной $V'_B + V'_m$, а d — величиной $d - x_m$, т. е.

$$j' = \frac{2}{9\pi} \left(\frac{e}{2m} \right)^{1/2} \frac{(V'_B + V'_m)^{3/2}}{(d - x_m)^2}. \quad (9.31)$$

При $V'_m \ll V'_B$ и $x_m \ll d$ формула (9.31) совпадает с (9.29). Указанные неравенства при $eV'_B \gg kT$, как будет показано в следующем параграфе, обычно выполняются.

Таким образом, формула (9.31) (или менее точная формула (9.29)) приближенно является вольт-амперной характеристикой реального плоского диода при $eV'_B \gg kT$. Это означает, что при работе реального плоского диода в режиме ограничения тока объемным зарядом при данном V'_B в межэлектродном пространстве возникает потенциальный барьер, который обеспечивает прохождение через него такой доли тока эмиссии катода j_s , которая примерно находится в соответствии с законом (9.29). При eV'_B , лишь несколько превосходящих kT или сравнимых с kT , вольт-амперная характеристика описывается формулами, отличными от полученных выше.

Отметим, что при учете начальных скоростей становится ясным механизм, который делит эмитируемый катодом поток электронов на два: поток, проходящий через диод, и поток, который возвращается на катод. Именно величина начальной скорости электрона определяет, пройдет ли электрон над потенциальным барьером.

Из формулы (9.29) следует, что для фиксированного значения тока j_s величина V'_B возрастает с увеличением d . Это означает, что крутизна вольт-амперной характеристики для данного j_s увеличивается при уменьшении d (рис. 45).

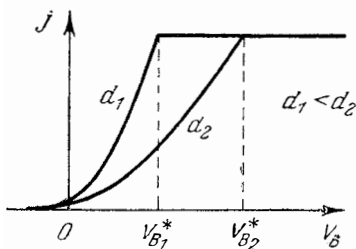


Рис. 45.

Перейдем к рассмотрению в приближении нулевых начальных скоростей случая, когда электроды системы представляют собой два бесконечно длинных коаксиальных цилиндра [4]. Радиусы внутреннего и наружного цилиндров равны r_1 и r_2 соответственно. Пусть внутренний цилиндр является катодом. Из соображений симметрии следует, что в этом случае все величины зависят только от r . Поэтому будем решать задачу в цилиндрических координатах, в которых уравнение Пуассона принимает вид

$$\frac{d^2 V'}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV'}{dr} = 4\pi\rho'(r) \quad (9.32)$$

или, используя формулу (9.16),

$$\frac{d^2 V'}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV'}{dr} = \frac{4\pi j'(r)}{\left[\frac{2e}{m} V'(r) \right]^{1/2}}. \quad (9.33)$$

Условие стационарности протекания тока в цилиндрическом диоде

$$2\pi r j(r) = i_1 = \text{const}, \quad (9.34)$$

где i_1 — ток, проходящий через единицу длины диода.

Тогда из (9.33) получим

$$\frac{d^2 V'}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV'}{dr} = \frac{2i_1'}{r \left[\frac{2e'}{m} V'(r) \right]^{1/2}}. \quad (9.35)$$

Будем искать решение этого уравнения в виде

$$V'(r) = Cr^\alpha, \quad (9.36)$$

где C и α — постоянные величины. Подстановка (9.36) в (9.35) дает

$$C^{3/2} \alpha^2 r^{(\frac{3}{2}\alpha - 1)} = i_1' \left(\frac{2m}{e'} \right)^{1/2}. \quad (9.37)$$

Так как правая часть уравнения (9.37) не зависит от r , то не должна от него зависеть и левая часть, т. е. $\alpha = 2/3$; но тогда

$$C = \left[\frac{9}{4} i_1' \left(\frac{2m}{e'} \right)^{1/2} \right]^{2/3},$$

а следовательно, из (9.36) найдем

$$V'(r) = \left[\frac{81}{16} (i_1')^2 \frac{2m}{e'} \right]^{1/3} r^{2/3}. \quad (9.38)$$

Подставляя сюда $r = r_2$ и соответственно $V'(r_2) = V'_B$, получим

$$V'_B = \left[\frac{81}{16} (i_1')^2 \frac{2m}{e'} \right]^{1/3} r_2^{2/3}, \quad (9.39)$$

откуда

$$i_1' = \frac{4}{9} \left(\frac{e'}{2m} \right)^{1/2} \frac{(V'_B)^{3/2}}{r_2}. \quad (9.39a)$$

Полученная формула (9.39 а) дает зависимость $i_1' (V'_B)$ такого же вида, как и формула (9.29) для плоского диода, только с другим численным коэффициентом. Однако между формулами (9.39а) и (9.29) есть и одно существенное различие. Оно состоит в том, что хотя функция (9.39) и является частным решением уравнения

(9.32), она не удовлетворяет условию $\frac{dV}{dr}\Big|_{r=r_1} = 0$, а дает $\frac{dV}{dr}\Big|_{r=r_1} > 0$.

Поэтому выражение (9.39) определяет не наименьшее значение V'_B , при котором возможен ток i'_1 , т. е. не значение V_{B*}' , а значение V'_B , большее V_{B*}' . Вследствие этого полученная зависимость $i'_1(V'_B)$ не является вольт-амперной характеристикой цилиндрического диода. Однако найденное выражение (9.38) может быть использовано для получения искомого решения. Последнее было найдено С. А. Богуславским, а также Ленгмюром и Адамсом в 1923 г. [4].

Обозначим через B коэффициент, стоящий в формуле (9.38) перед членом $r^{2/3}$. Было показано, что решение, удовлетворяющее уравнению Пуассона и условию $\frac{dV}{dr}\Big|_{r=r_1} = 0$, можно представить в виде

$$V'(r) = Br^{2/3} \left[\beta \left(\frac{r}{r_1} \right) \right]^{4/3}. \quad (9.40)$$

Функция $\beta \left(\frac{r}{r_1} \right)$ была найдена в виде ряда

$$\beta \left(\frac{r}{r_1} \right) = \gamma - \frac{2}{5} \gamma^2 + \frac{11}{120} \gamma^3 - \frac{47}{3300} \gamma^4 + 0,00168 \gamma^5,$$

где $\gamma = \ln \frac{r}{r_1}$. График функции $\beta^2 \left(\frac{r}{r_1} \right)$ приведен на рис. 46.

Из (9.40) находим

$$i'_1 = \frac{4}{9} \left(\frac{e'}{2m} \right)^{1/2} \frac{[V'(r)]^{3/2}}{r \beta^2 \left(\frac{r}{r_1} \right)}. \quad (9.41)$$

Тогда, подставляя в (9.41) $r = r_2$, $V' = V'_B$ и функцию β при $\frac{r}{r_1} = \frac{r_2}{r_1}$, получим вольт-амперную характеристику для этого случая:

$$i'_1 = \frac{4}{9} \left(\frac{e'}{2m} \right)^{1/2} \frac{(V'_B)^{3/2}}{r_2 \beta^2 \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}. \quad (9.42)$$

Из (9.42) прежде всего следует, что зависимость i'_1 от V'_B та же, что и в предыдущем рассмотрении (при $\frac{dV}{dr}\Big|_{r=r_1} > 0$), а именно, $i'_1 \sim (V'_B)^{3/2}$. Далее из графика $\beta^2(r/r_1)$, изображенного на рис. 46, следует, что значения β^2 заметно отличны от единицы только при небольших значениях r/r_1 (меньших 10). При $r/r_1 \geq 10$ значения β^2 отличаются от единицы не более, чем на несколько процентов. Поэтому ход потенциала $V'(r)$ в цилиндрическом диоде сущест-

венно отличается от хода, даваемого формулой (9.38), только вблизи катода при r , близких к r_1 . Что касается вольт-амперной характеристики, то поправочная функция β^2 пренебрежимо мало отличается от единицы, если $r_2/r_1 > 10$. Различия между значениями i_1 , найденными из (9.39а) и (9.42), в этом случае меньше, чем отступления реального тока от вычисленного из (9.42), вызываемые наличием распределения эмитированных электронов по скоростям,

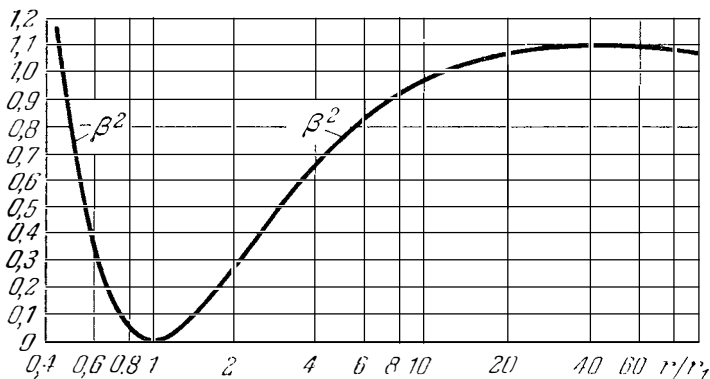


Рис. 46.

которое выше не учитывалось при выводе этих формул. Отметим, что из (9.42) вытекает сильная зависимость тока i_1' от r_2 и слабая зависимость от r_1 (так как r_1 находится под знаком логарифма).

Было показано, что решение (9.42) справедливо также и тогда, когда катодом является внешний цилиндр, а анодом — внутренний, т. е. когда $r/r_1 < 1$. В этом случае для нахождения $\beta^2(r/r_1)$ надо пользоваться левой частью графика $\beta^2(r/r_1)$, соответствующей этим значениям r/r_1 (рис. 46). Таблица функции $\beta^2(r/r_1)$ как для $r/r_1 > 1$, так и для $r/r_1 < 1$ дана, например, в работе [5].

Далее можно показать, что для случая сферических концентрических электродов зависимость полного тока диода i от V_B имеет вид

$$i = \frac{4}{9} \left(\frac{2e'}{m} \right)^{1/2} \frac{(V_B')^{3/2}}{\alpha^2}, \quad (9.43)$$

где α^2 — функция отношения r_1/r_2 (r_1 и r_2 — радиусы катода и анода), графика которой мы не приводим (таблица этой функции дана также в [5]).

Таким образом, в диодах с электродами трех различных конфигураций — плоских, цилиндрических и сферических — ток, ограниченный объемным зарядом, пропорционален $V_B^{3/2}$. Можно доказать, что зависимость $i \sim V_B^{3/2}$ справедлива при любой геомет-

рии электродов, т. е. в общем случае приближенно вольт-амперная характеристика в области ограничения тока объемным зарядом имеет вид

$$i = C V_B^{3/2}, \quad (9.44)$$

где C — постоянная, зависящая от геометрических параметров системы электродов и величины e'/m движущихся в диоде частиц; ее удастся вычислить только для указанных выше трех частных случаев. Уравнение (9.44) принято называть «законом трех вторых».

§ 10. Вольт-амперная характеристика плоского диода с учетом максвелловского распределения скоростей термоэлектронов

Полученные в предыдущем параграфе формулы, описывающие прохождение потока электронов в двухэлектродных системах, из-за неучета распределения термоэлектронов по начальным скоростям приближенно применимы только при выполнении следующих условий:

$$\left. \begin{array}{l} 1) eV_B \gg kT, \\ 2) V_m \leq V_B, \\ 3) x_m \leq d. \end{array} \right\} \quad (10.1)$$

Поэтому решение с учетом распределения электронов по начальным скоростям позволит точно рассчитать зависимость потенциала $V(x)$ и, что особенно важно, его значения в катодной области, где ход $V(x)$ для реального диода, работающего в режиме ограничения тока объемным зарядом, качественно иной по сравнению с ходом $V(x)$, получаемым из приближения нулевых начальных скоростей в том же режиме $j < j_s$. Это различие и выявляет механизм, который отбирает из полного потока термоэлектронов, соответствующего току насыщения катода j_s , поток, соответствующий проходящему через диод току j . С другой стороны, получение точных формул требуется при рассмотрении работы диодов в условиях, в которых не выполняются указанные выше неравенства (10.1). Таковы, например, условия работы термоэлектронных преобразователей тепловой энергии в электрическую (см. § 26).

Задачу об электрическом поле в плоском диоде при учете начальных скоростей решил В. Р. Бурсиан, а также Ленгмюр [6]. Распределение по энергиям W_{x0} термоэлектронов, эмитируемых катодом, в потоке подчиняется, как указано в § 9, закону Максвелла, т. е.

$$d\nu = a \exp \left[-\frac{W_{x0}}{kT} \right] dW_{x0}. \quad (10.2)$$

Выразим постоянную в (10.2) через ток насыщения катода j_s . Как известно, $dj = ev$. Тогда для j_s имеем

$$j_s = e \int_0^{\infty} dv = ea \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{W_{x0}}{kT}\right] dW_{x0} = eakT,$$

откуда

$$a = \frac{1}{ekT} j_s. \quad (10.3)$$

Получение искомых данных о ходе $V(x)$ требует решения системы четырех уравнений (9.7) — (9.11), которые применительно к плоскому случаю имеют следующий вид:

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -4\pi\rho(x), \quad (10.4)$$

$$\rho(x) = \int d\rho_i(x), \quad (10.5)$$

$$dj_i(x) = v_{ix}(x) d\rho_i(x), \quad (10.6)$$

$$v_{ix}(x) = \left[\frac{2W_{x0}}{m} - \frac{2eV(x)}{m} \right]^{1/2}. \quad (10.7)$$

Разделим все межэлектродное пространство на две области: область I — от катода до максимума потенциальной энергии

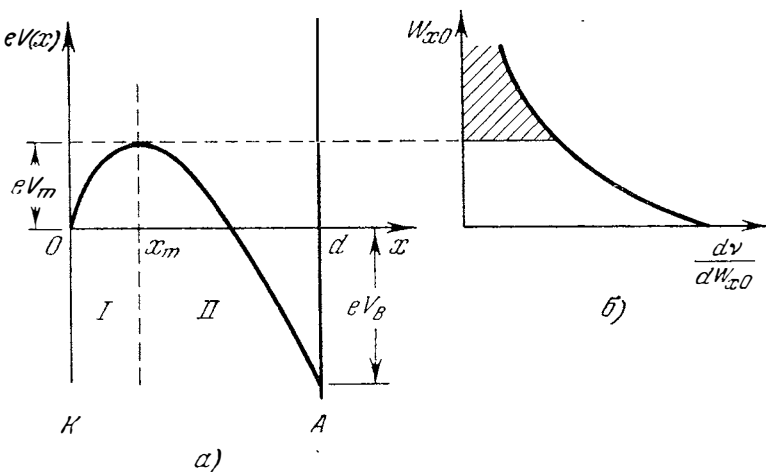


Рис. 47.

электрона ($0 \leq x \leq x_m$), где $\mathcal{E}(x) \geq 0$, и область II — от максимума потенциальной энергии до анода ($x_m \leq x \leq d$), где $\mathcal{E}(x) \leq 0$ (рис. 47, а).

На рис. 47, б показана зависимость $\frac{dv}{dW_{x0}}$ от W_{x0} по (10.2).

Область II. Из формул (10.6) и (10.7), а также соотношения $dj = edv$, имеем

$$d\rho_i(x) = \frac{e dv_i}{\left\{ \frac{2}{m} [W_{x0} - eV(x)] \right\}^{1/2}}, \quad (10.8)$$

откуда, заменяя dv_i по формуле Максвелла, получим

$$d\rho_i(x) = \frac{ea \exp \left[-\frac{W_{x0}}{kT} \right] dW_{x0}}{\left\{ \frac{2}{m} [W_{x0} - eV(x)] \right\}^{1/2}}. \quad (10.9)$$

Для определения полной плотности объемных зарядов в точке x формулу (10.9) следует проинтегрировать по энергии W_{x0} в пределах тех ее значений, обладая которыми электроны могут попасть в область II. Очевидно, что эти пределы будут $eV_m \leq W_{x0} \leq \infty$, т. е.

$$\rho_{II}(x) = \int_{eV_m}^{\infty} \frac{ea \exp \left[-\frac{W_{x0}}{kT} \right] dW_{x0}}{eV_m \left\{ \frac{2}{m} [W_{x0} - eV(x)] \right\}^{1/2}}. \quad (10.10)$$

Тогда уравнение Пуассона (10.4) принимает такой вид:

$$\left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_{II} = -4\pi ea \int_{eV_m}^{\infty} \frac{\exp \left[-\frac{W_{x0}}{kT} \right] dW_{x0}}{eV_m \left\{ \frac{2}{m} [W_{x0} - eV(x)] \right\}^{1/2}}. \quad (10.11)$$

Ток, протекающий в этом случае через область II и равный току диода j , пропорционален площади, ограниченной кривой $\frac{dv}{dW_{x0}}(W_{x0})$ при $W_{x0} \geq eV_m$, (на рис. 47, б указанная площадь заштрихована), т. е.

$$j = e \int_{eV_m}^{\infty} dv = ea \int_{eV_m}^{\infty} \exp \left[-\frac{W_{x0}}{kT} \right] dW_{x0} = eakT \exp \left[-\frac{eV_m}{kT} \right].$$

Или, учитывая (10.3), получим

$$j = j_s \exp \left[-\frac{eV_m}{kT} \right]. \quad (10.12)$$

Область I. В этом случае поток электронов целесообразно разделить на три:

1) поток электронов с энергиями $W_{x0} \geq eV_m$, уходящий на анод и создающий объемную плотность заряда $\rho_1(x)$;

2) поток электронов с энергиями $W_{x0} < eV_m$, идущий от катода и создающий объемную плотность заряда $\rho'_I(x)$;

3) поток электронов с энергиями $W_{x0} < eV_m$, отраженный от потенциального барьера и движущийся к катоду. Так как электрон, движущийся от катода, и тот же электрон, возвращающийся обратно, в данной точке межэлектродного пространства имеет равные по абсолютной величине скорости, объемная плотность, образованная третьим потоком, в точности равна плотности, создаваемой вторым потоком.

Таким образом, для области I имеем:

$$\rho_I(x) = \rho'_I(x) + 2\rho''_I(x). \quad (10.13)$$

Очевидно, что $\rho'_I(x)$ выражается той же самой формулой, которая была получена для $\rho_{II}(x)$. Формула для $\rho''_I(x)$ будет такого же вида, но с другими пределами интегрирования:

$$\rho''_I(x) = \int_{W_{x0}}^{eV_m} \frac{e a \exp\left[-\frac{W_{x0}}{kT}\right] dW_{x0}}{\left\{\frac{2}{m} [W_{x0} - eV(x)]\right\}^{1/2}}. \quad (10.14)$$

Здесь W'_{x0} — нижний предел энергий электронов W_{x0} , еще входящих до точки x . Очевидно, что $W'_{x0} = eV(x)$. Тогда для области I уравнение Пуассона принимает вид

$$\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_I = -4\pi e \left\{ \int_{eV_m}^{\infty} \frac{\exp\left[-\frac{W_{x0}}{kT}\right] dW_{x0}}{\left\{\frac{2}{m} [W_{x0} - eV(x)]\right\}^{1/2}} + \right. \\ \left. + 2 \int_{eV(x)}^{eV_m} \frac{\exp\left[-\frac{W_{x0}}{kT}\right] dW_{x0}}{\left\{\frac{2}{m} [W_{x0} - eV(x)]\right\}^{1/2}} \right\}. \quad (10.15)$$

Интегро-дифференциальные уравнения (10.11) и (10.15) наряду с соответствующими граничными условиями определяют ход потенциала $V(x)$ в межэлектродном пространстве. Граничные условия сводятся, во-первых, к тому, чтобы решение для области I без разрыва переходило в решение для области II (в противном случае в межэлектродном пространстве на границе областей I и II существовал бы двойной электрический слой, которого, очевидно, нет), т. е. $V_I(x_m) = V_{II}(x_m)$. Во-вторых, так как при

$x = x_m$ зависимость $eV(x)$ проходит через максимум, то $\left.\frac{dV_I}{dx}\right|_{x=x_m} = \left.\frac{dV_{II}}{dx}\right|_{x=x_m} = 0$. Отметим, что в уравнения (10.11) и (10.15) входят

температура катода T , ток насыщения j_s (ибо $a = f(j_s)$) и величина V_m (последняя согласно (10.12) полностью определяется величинами T , j_s и j). Поэтому решение уравнений совместно с граничными условиями определяет ход $V(x)$ для данных T , j_s и j . Что касается величины d , то она определяет только значение V_B , необходимое для реализации этого режима. Задача, как указано выше, была решена в [6]. Из-за сложности этого решения мы познакомимся только с конечными результатами.

Искомая зависимость $V(x)$ получена в виде универсальной функции, выраженной в безразмерных переменных η и ξ ,

$$\eta = \frac{e'}{kT}(V - V_m), \quad (10.16)$$

$$\xi = C(x - x_m), \quad (10.17)$$

где

$$C = 4 \left(\frac{\pi}{2k} \right)^{3/4} m^{1/4} (e')^{1/2} T^{-3/4} (j')^{1/2}, \quad (10.18)$$

величина $\frac{1}{C}$ имеет размерность длины. Для электронов, если ток j выражен в $a \cdot \text{см}^{-2}$,

$$C = 9,174 \cdot 10^5 T^{-3/4} (j')^{1/2}. \quad (10.19)$$

Например, для $T = 1000^\circ \text{K}$ и $j_s = 1 a \cdot \text{см}^{-2}$, $C = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, т. е. $L = \frac{1}{C} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$.

Функция $\eta(\xi)$ не выражается через какие-либо известные функции и может быть представлена в виде таблицы (приведенной, например, в работе [5]) или в виде графика, показанного на рис. 48 (для кривой 1 масштаб по оси η слева, для кривой 2 — справа).

Для $\xi \gg 1$, когда $\eta \gg 1$, эту зависимость приближенно можно выразить в виде следующего быстро сходящегося ряда:

$$\xi = \left(\frac{2}{3} \right)^{3/2} \pi^{1/4} \eta^{3/4} + 1,669 \eta^{1/4} - 0,509 - 0,168 \eta^{-1/4} + \dots \quad (10.20)$$

Если в ряде (10.20) ограничиться первым его членом и подставить в него значения ξ и η , то после несложных преобразований получим

$$V - V_m = \left[\frac{9\pi}{2} j' \left(\frac{2m}{e'} \right)^{1/2} \right]^{2/3} (x - x_m)^{1/3}. \quad (10.21)$$

Положив в формуле (10.21) $x = d$ и $V' = V_B$ и решая уравнение относительно j' , найдем

$$j' = \frac{2}{9\pi} \left(\frac{e'}{2m} \right)^{1/2} \frac{(V_B - V_m)^{3/2}}{(d - x_m)^2},$$

т. е. уже известную нам формулу (9.31), полученную без точного учета начальных скоростей. Этого и следовало ожидать, так как неравенства $\xi \gg 1$ и $\eta \gg 1$ равносильны условиям $x \gg x_m$ и $V_b \gg V_m$, при которых и можно не учитывать распределения по начальным энергиям.

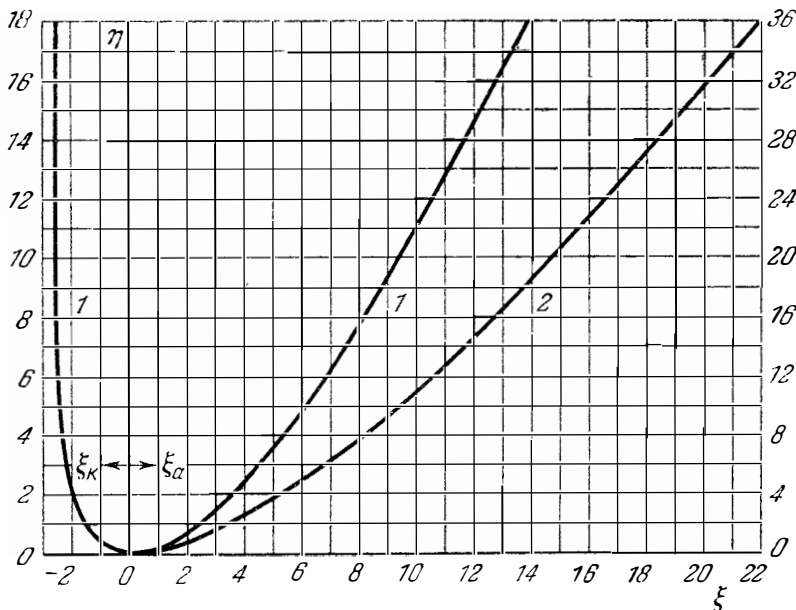


Рис. 48.

Таким образом, приведенное решение при достаточно больших V_b и для области диода, где $\bar{W}_{x0} \ll eV(x)$, переходит в решение, справедливое для упрощенной модели диода. В прикатодной же области начальные энергии электронов существенным образом меняют распределение потенциала. При $V_b \approx V_m$ эта область может простирается достаточно далеко и даже привести к исчезновению области применимости упрощенного решения.

Если взять два члена ряда (10.20), то

$$j'' = \frac{2}{9\pi} \left(\frac{e'}{2m} \right)^{1/2} \frac{(V_b - V_m)^{3/2}}{(d - x_m)^2} \left\{ 1 + 2,658 \left[\frac{e}{kT} (V_b - V_m) \right]^{-1/2} \right\}. \quad (10.22)$$

Изложенная здесь теория исходит из предположения о существовании минимума потенциала в пространстве между электро-

дами. Поэтому ее применимость ограничена как со стороны больших положительных, так и со стороны отрицательных напряжений V_B , т. е. $V_{\min} \leq V_B \leq V_{\max}$. Значение $V_{\max}$ равно такому напряжению, при котором через диод начинает протекать ток насыщения. Значение $V_{\min}$ равно отрицательному напряжению, при котором исчезает минимум потенциала в межэлектродном пространстве (рис. 49). При $V_B < V_{\min}$ ток диода, в случае максвелловского распределения термоэлектронов, будет изменяться с V_B по закону $j = j_s \exp \left| -\frac{eV_B}{kT} \right|$.

Укажем теперь последовательный порядок вычислений хода $V(x)$ с помощью графика $\eta(\xi)$ (или соответствующей таблицы) и, кроме того, рассмотрим еще некоторые задачи из тех, которые можно решить, также пользуясь зависимостью $\eta(\xi)$.

Задача I. Заданными величинами являются: 1) температура катода T ; 2) плотность тока насыщения катода j_s ; 3) ток диода j и 4) расстояние между катодом и анодом d .

Требуется определить ход потенциала $V(x)$.

Ход решения. Из формулы (10.12) вычисляем V_m , зная которое по (10.16) определяем η на катоде $\eta_K = \frac{eV_m}{kT}$. Тогда по левой части графика $\eta(\xi)$ находим ξ на катоде — ξ_K . Но по формуле (10.17) $\xi_K = -Cx_m$. Вычислив C по (10.18) или по (10.19), находим x_m . Далее задаемся разными значениями $x_i \leq d$. Для каждого x_i определяем соответствующее значение ξ_i . Зная ξ_i , по графику $\eta(\xi)$ — по левой и правой его частям — определяем η_i . Зная η_i , по формуле (10.16) для выбранных значений x_i находим соответствующие значения потенциала V_i . В частности, положив $x = d$, найдем значение потенциала анода V_B , необходимого для получения выбранного нами тока j . По набору значений (x_i, V_i) строим искомый график $V(x)$.

Задача II. Заданными величинами являются: 1) температура катода T ; 2) плотность тока насыщения катода j_s ; 3) расстояние между катодом и анодом d .

Требуется найти вольт-амперную характеристику, т. е. зависимость $j(V_B)$.

Ход решения. Задаем ряд значений $j_i (j_i \leq j_s)$. Для каждого выбранного значения j_i по формуле (10.12) вычисляем соответствующее ему значение V_{mi} , зная которое можно по

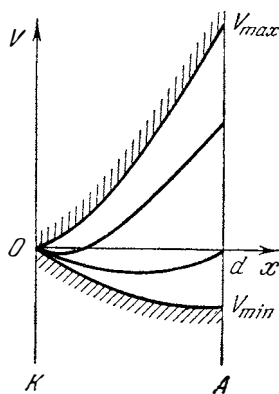


Рис. 49.

формуле (10.16) определить $\eta_{Ki} = \frac{eV_{mi}}{kT}$. Тогда для каждого значения η_{Ki} по левой части графика $\eta(\xi)$ находим ξ_{Ki} . Далее, для каждого j_i по (10.19) вычисляем соответствующие им значения C_i . Тогда из формулы $\xi_K = -C_i x_{mi}$, зная ξ_{Ki} и C_i , определяем x_{mi} . Положив $x = d$, по формулам (10.17) для каждого найденного значения x_{mi} вычисляем значения ξ_{Ai} . Знание ξ_{Ai} позволяет по графику $\eta(\xi)$ найти соответствующие каждому фиксированному значению j_i значения η_{Ai} и, следовательно, из формулы (10.16) и V_{vi} . Имея набор величин (j_i, V_{vi}) , строим вольт-амперную характеристику $j(V_v)$; график характеристики $j(V_A)$ получается смещением предыдущей характеристики на величину $V_{крп} = |\varphi_K - \varphi_A|$ вправо, если $\varphi_A > \varphi_K$, и влево, если $\varphi_A < \varphi_K$.

Для того чтобы иметь представление о порядке величин x_m и V_m , приведем пример результатов вычислений для вольфрамового катода, эмитирующего электроны при температуре $T = 2400^\circ \text{K}$ и при расстоянии от катода до анода $d = 0,5 \text{ см}$. Будем иметь:

$$j_s = 0,16 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}, \quad C = 2680 j_s^{1/2}, \quad \frac{e}{kT} = 0,207.$$

Выбирая $j = j_s, 0,1j_s, 0,01j_s, 0,001j_s$, получим следующие данные, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

$j, \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$	$V_B, \text{ в}$	$V'_m, \text{ в}$	$x_m, \text{ мм}$	$(9.30), \frac{j}{\text{ а} \cdot \text{см}^{-2}}$
$j = j_s = 0,16$	654	0	0	0,155
$j = 0,016$	132	0,48	0,062	0,0145
$j = 0,0016$	24	0,95	0,224	0,00115
$j = 0,00016$	2,56	1,43	0,74	0,000037

Для $j = 0,1j_s$ имеем, как видно, $x_m \ll d$ и $V'_m \ll V_B$. Это означает, что «закон $3/2$ » с хорошим приближением дает то же значение V_B . Но, например, при $j = 0,001j_s$ имеем $x_m \approx 0,1 \text{ см}$, $V_B = 2,56 \text{ в}$, а $V'_m = 1,43 \text{ в}$. Очевидно, что в этой области V_B «закон $3/2$ » неприменим. Согласно «закону $3/2$ » при $V_B = 2,5 \text{ в}$ через диод должен протекать ток, равный $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ а} \cdot \text{см}^2$, тогда как в действительности анодный ток диода будет равен $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$.

Задача III. Заданными величинами являются: 1) температура катода T ; 2) плотность тока насыщения катода j_s ; 3) разность потенциалов V_B , равная нулю; 4) протекающий через диод ток j , равный $1/2 \cdot j_s$.

Требуется найти расстояние d между катодом и анодом.

Решение. При равенстве нулю разности потенциалов V_B из формулы (10.16) следует, что $\eta_K = \eta_A = \frac{eV_m}{kT}$. Но согласно выражению (10.12) $\frac{eV_m}{kT} = \ln j_s/j$. Поэтому $\eta_K = \eta_A = -\ln j_s/j$. Проведем на графике $\eta(\xi)$ горизонтальную прямую с ординатой, равной найденным значениям η_K и η_A , и определим $\xi_A - \xi_K$ или, что то же самое, $|\xi_A| + |\xi_K|$. Но из формулы (10.17) следует, что $|\xi_A| + |\xi_K| = C(x_A - x_K) = Cd$. Тогда, вычислив предварительно по формуле (10.19) значение C , зная $|\xi_A| + |\xi_K|$, найдем d .

Приведем численный пример. Так же как и при рассмотрении предыдущей задачи положим, что катод вольфрамовый, температура его T равна 2400°K и плотность тока насыщения $j_s = 0,16 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$. Тогда $\eta_K = \eta_A = \ln 2 = 0,69$. Из графика $\eta(\xi)$ получим $\xi_A - \xi_K = 2,5$. Значение C равно 760 см^{-1} . Тогда

$$d = \frac{\xi_A - \xi_K}{C} = 0,003 \text{ см.}$$

Задача IV. Заданными величинами являются: 1) температура эмиттера T ; 2) расстояние эмиттер — коллектор d ; 3) потенциал коллектора $V_B < 0$.

Требуется найти плотность тока насыщения эмиттера j_s , которой соответствует предельный режим, когда исчезает минимум потенциала в межэлектродном пространстве.

Решение. При предельном режиме $\eta_{\text{кол}} = \xi_{\text{кол}} = 0$ и $\eta_{\text{эм}} = \frac{eV_B}{kT}$, $\xi_{\text{эм}} = -Cd = 9,17 \cdot 10^5 T^{-3/2} j^{1/2} d$. Находя по левой

части графика $\xi(\eta)$ соответствующее $\eta_{\text{эм}} = -\frac{eV_B}{kT}$ и приравнявая его $\xi_{\text{эм}} = -Cd$, находим $j = \left(\frac{\xi(\eta) T^{3/4}}{9,17 \cdot 10^5 d} \right)^2$, откуда $j_s = j \exp \eta_{\text{эм}}$. Например, для $T = 1500^\circ \text{K}$, $d = 0,1 \text{ см}$ и $V_B = -0,1 \text{ в}$ имеем $\eta_{\text{эм}} = 0,78$, $\xi_{\text{эм}} = -373 j^{1/2}$; $\xi(\eta) = -1,45$, откуда $j = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ и $j_s = 2,17 j = 3,24 \cdot 10^{-5} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$. Очевидно, что $j_s \sim \frac{T^{3/2}}{d^2}$.

Задача V. Заданными величинами являются: 1) температура эмиттера T ; 2) ток насыщения j_s ; 3) отношение проходящего через диод тока j к току насыщения: j/j_s .

Требуется найти потенциал коллектора $V_{\text{кол}}$ и расстояние d между электродами, при которых исчезает минимум потенциала в межэлектродном пространстве.

Решение. Потенциал коллектора, при котором исчезает минимум потенциала в межэлектродном пространстве, соответствует такому предельному режиму, когда этот минимум ока-

зывается на поверхности коллектора, т. е. $x_{\min} = d$ и $V_{\min} = V_{\text{кол}}$, а следовательно, по (10.16) и (10.17) $\xi_{\text{кол}} = 0$ и $\eta_{\text{кол}} = 0$; при этом распределение потенциала во всем промежутке эмиттер — коллектор определяется только левой частью кривой η (ξ). Исходя из заданного значения j/j_s , по (10.12) вычисляем искомый потенциал коллектора $V_{\text{кол}} = -\frac{kT}{e} \ln \frac{j}{j_s}$. Согласно (10.12) и (10.16) $\eta_{\text{эм}} = \ln \frac{j}{j_s}$. Определив $\eta_{\text{эм}}$ по левой части графика η (ξ), находим $\xi_{\text{эм}}$. Зная j (по j_s и j/j_s), а также T , вычисляем C ; из полученных значений C и $\xi_{\text{эм}}$ определяем $d = -\frac{\xi_{\text{эм}}}{C}$. В табл. 2 приведены результаты вычислений величин $V_{\min}$ и d для $T = 2500^\circ \text{ К}$, трех значений $j_s = 0,1$; $0,001$ и $0,00001 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ и четырех значений отношения $j/j_s = 0,5$; $0,1$; $0,05$ и $0,01$.

Т а б л и ц а 2

	$j_s = 0,1, \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$				$j_s = 0,001, \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$				$j_s = 0,00001, \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$			
j/j_s	0,50	0,10	0,05	0,01	0,50	0,10	0,05	0,01	0,50	0,10	0,05	0,01
$d, \text{ мм}$	0,024	0,084	0,12	0,29	0,24	0,84	1,22	2,94	2,40	8,40	12,20	29,40
$V_{\min}, \text{ в}$	0,15	0,50	0,65	1,0	0,15	0,50	0,65	1,0	0,15	0,50	0,65	1,0

§ 11. Поток заряженных частиц в вакууме

Помимо возможности выяснения закономерностей, имеющих место при прохождении термоэлектронами (или термоионами) межэлектродного пространства, важно умение рассчитывать влияние объемных зарядов на движение потоков заряженных частиц, входящих в некое межэлектродное пространство с начальными энергиями, значительно превышающими kT . Здесь будет рассмотрена одна сравнительно простая одномерная задача о влиянии объемного заряда на движение частиц с заданной начальной скоростью в пространстве, где нет внешнего электрического и магнитного полей (дрейфовое пространство). Впервые такую задачу рассмотрел В. Р. Бурсиан [7].

Пусть, например, плоский эмиттер K (рис. 50), имеющий ускоряющий потенциал V_K относительно сетки S , испускает $N \text{ сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$

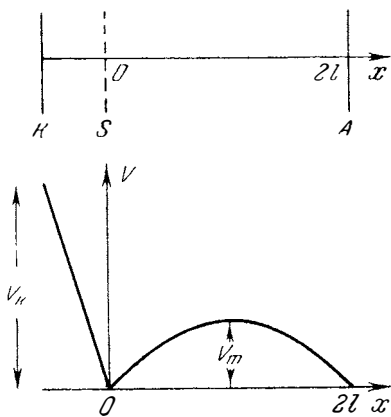


Рис. 50.

частиц. Потенциалы сетки S и коллектора A , находящегося на расстоянии $2l$ от нее, одинаковы и приняты за нуль. В это пространство между S и A поступает, следовательно, N частиц в 1 сек через 1 см^2 , имеющих скорость $v_0 = \left(\frac{2e}{m} V_K\right)^{1/2}$. Если бы не было объемных зарядов, все они двигались бы от S до A по инерции равномерно. Однако поток создает в пространстве (SA) объемный заряд с плотностью $\rho(x)$ и электрическое поле, потенциал которого в некотором сечении x будет $V(x)$.

Очевидно, при этом скорость в точке x окажется равной

$$v(x) = \left[v_0^2 - \frac{2e}{m} V(x)\right]^{1/2}. \quad (11.1)$$

Рассмотрим сначала случай, когда все частицы от S доходят до A ; тогда

$$\rho(x) v(x) = Ne = \text{const}$$

или

$$\rho(x) = \frac{Ne}{\left[v_0^2 - \frac{2e}{m} V(x)\right]^{1/2}} = \frac{Ne}{\left(\frac{2e}{m} V_K\right)^{1/2}} \frac{1}{\left[1 - \frac{V(x)}{V_K}\right]^{1/2}}, \quad (11.2)$$

откуда по уравнению Пуассона

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = - \frac{4\pi Ne}{\left(\frac{2e}{m} V_K\right)^{1/2}} \frac{1}{\left[1 - \frac{V(x)}{V_K}\right]^{1/2}}. \quad (11.3)$$

Введем новые безразмерные переменные:

$$\omega = \frac{V}{V_K}, \quad \xi = \frac{x}{l}. \quad (11.4)$$

В этих переменных уравнение (11.3) можно представить в виде

$$\frac{d^2 \omega}{d\xi^2} = - \frac{M}{4} (1 - \omega)^{-1/2}, \quad (11.5)$$

где через M обозначено:

$$M = \frac{16\pi N e l^2}{\left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} V_K^{3/2}}. \quad (11.6)$$

Наконец, заменяя переменную ξ через $\zeta = M^{1/2} \xi^{1/2}$, получим

$$\frac{d^2 \omega}{d\zeta^2} = - \frac{1}{4} \frac{1}{(1 - \omega)^{1/2}}. \quad (11.7)$$

По нашему условию все частицы доходят до коллектора, т. е. скорость их везде положительна: $v(x) > 0$, следовательно, у радикала $(1 - \omega)^{1/2} \sim v$ надо брать знак плюс,

Обозначив

$$\frac{d\omega}{d\xi} = \eta,$$

имеем

$$\frac{d^2\omega}{d\xi^2} = \eta \frac{d\eta}{d\omega};$$

тогда

$$\eta d\eta = -\frac{1}{4} \frac{d\omega}{(1-\omega)^{1/2}},$$

откуда

$$\eta^2 = (1-\omega)^{1/2} + C. \quad (11.8)$$

Так как $\omega = 0$ при $\xi = 0$ и $\xi = 2$, а $\omega > 0$ между S и A , то $\omega(\xi)$ имеет при некотором значении $\xi = \xi_m$ максимальное значение, т. е. для $\xi = \xi_m$ $\eta = 0$. Если обозначить наибольшее значение ω через ω_m , то из (11.8) следует

$$C = -(1-\omega_m)^{1/2},$$

а тогда (11.8) примет вид

$$\eta^2 = (1-\omega)^{1/2} - (1-\omega_m)^{1/2},$$

т. е.

$$\eta = \frac{d\omega}{d\xi} = [(1-\omega)^{1/2} - (1-\omega_m)^{1/2}]^{1/2}, \quad (11.9)$$

причем $\eta > 0$ в области от $\xi = 0$ до $\xi = \xi_m$ и $\eta < 0$ в области от $\xi = \xi_m$ до $\xi = 2$, т. е. радикал в (11.9) в этих частях пространства надо брать с разными знаками. Решение можно представить в таком виде:

$$\begin{aligned} \xi_m - \xi &= \int_{\omega}^{\omega_m} \frac{d\omega}{[(1-\omega)^{1/2} - (1-\omega_m)^{1/2}]^{1/2}} = \\ &= \frac{4}{3} [(1-\omega)^{1/2} - (1-\omega_m)^{1/2}]^{1/2} [(1-\omega)^{1/2} + 2(1-\omega_m)^{1/2}] \quad (11.10) \end{aligned}$$

или, возвращаясь к переменной ξ ,

$$\begin{aligned} \xi_m - \xi &= \\ &= \frac{4}{3M^{1/2}} [(1-\omega)^{1/2} - (1-\omega_m)^{1/2}]^{1/2} [(1-\omega)^{1/2} + 2(1-\omega_m)^{1/2}]. \end{aligned} \quad (11.11)$$

Определим величину ω_m . Нетрудно показать, что $\xi_m = 1$, т. е. $x_m = l$. Действительно, по предыдущей формуле для $x = 0$,

т. е. $\xi = 0$, имеем

$$\xi_m = \frac{4}{3M^{1/2}} [1 - (1 - \omega_m)^{1/2}]^{1/2} [1 + 2(1 - \omega_m)^{1/2}];$$

для $x = 2l$, т. е. $\xi = 2$, следует, как указано выше, взять знак минус у радикала, т. е.

$$\xi_m - 2 = -\frac{4}{3M^{1/2}} [1 - (1 - \omega_m)^{1/2}]^{1/2} [1 + 2(1 - \omega_m)^{1/2}]$$

или, складывая оба равенства,

$$2\xi_m - 2 = 0,$$

т. е. $\xi_m = 1$ и $x_m = l$. Для $\xi = 0$ и $\omega = 0$ поэтому

$$1 = \frac{4}{3M^{1/2}} [1 - (1 - \omega_m)^{1/2}]^{1/2} [1 + 2(1 - \omega_m)^{1/2}],$$

т. е.

$$(1 - \omega_m)^{3/2} - \frac{3}{4}(1 - \omega_m)^{1/2} - \frac{1}{4} = -\frac{9}{64}M = -M', \quad (11.12)$$

где

$$M' = \frac{9\pi e N l^2}{4 \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} V_K^{3/2}} = \frac{N e}{4 j_0} = \frac{1}{4} \frac{N}{N_0}. \quad (11.13)$$

Здесь через j_0 обозначена величина

$$\frac{1}{9\pi} \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \frac{V_K^{3/2}}{l^2},$$

т. е. ленгмюровская плотность тока между электродами, находящимися на расстоянии l при разности потенциалов между ними, равной V_K , а $N_0 = \frac{j_0}{e}$ — число частиц, проходящих через 1 см^2 в 1 сек при токе j_0 .

Вводя

$$B = (1 - \omega_m)^{1/2},$$

можем (11.12) переписать в виде

$$B^3 - \frac{3}{4}B - \frac{1}{4} = -M', \quad (11.14)$$

что при заданном M' , т. е. заданных l , N и V_K , определяет B , а, следовательно, и ω_m . При этом физический смысл имеет лишь корень, лежащий в пределах от нуля до единицы. Отыскание

корней этого уравнения можно произвести графически, если построить график:

$$y = -B^3 + \frac{3}{4}B + \frac{1}{4},$$

и пересечь его прямой $y = M'$.

В области $0 < B < 1$ кривая $y(B)$ имеет при $B = 1/2$ максимум, равный $1/2$; при $B = 1$ $y = 0$ и при $B = 0$ $y = 1/4$ (рис. 51).

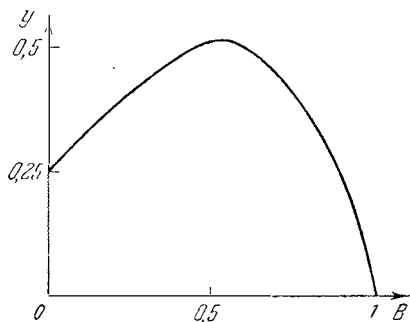


Рис. 51.

Таким образом, задача имеет решение, соответствующее достижению коллектора всеми N частицами, прошедшими сетку S лишь при $M' \leq 1/2$, причем для $M' < 1/4$ — одно решение, а для $M' \geq 1/4$ — два различных решения.

На рис. 52 приведены $V(x)$ для $M' = 0,2$; $0,5$ и для $M' = 0,25$, которому соответствуют два решения с $\omega_m = 1$ и $\omega_m = 0,25$.

Однако для $M' > 0,5$ (а также для интервала M' от $1/4$ до $1/2$) имеются решения, отличные от

рассмотренного типа. Если $\omega_m = 1$ частиц может пройти от S до A , а другая часть дойти лишь до x_m , повернуть обратно к S и далее вернуться на эмиттер.

Пусть M , определяемое по (11.6), соответствует числу частиц N , идущих от эмиттера через сетку S , и M_1 — числу их N_1 , возвращающихся на эмиттер после отражения от максимума потенциала $V_m = V_K$ (рис. 53). Очевидно, что в области I , в которой $0 < \xi < \xi_m$, объемный заряд складывается из зарядов N и N_1 , а в области II , в которой $\xi_m < \xi < 2$, лишь из зарядов $N - N_1$.

Для области II , очевидно, можно повторить рассуждения, которые привели нас к уравнению (11.5), и получить уравнение Пуассона в виде

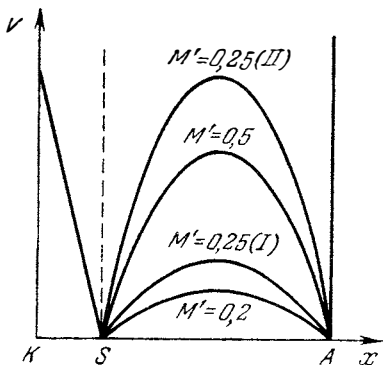


Рис. 52.

$$\frac{d^2\omega}{d\xi^2} = -\frac{M - M_1}{4} \frac{1}{(1 - \omega)^{1/2}}. \quad (11.15)$$

Для области I объемная плотность заряда определится суммой плотностей $\rho = \frac{Ne}{v}$ прямого и $\rho_1 = \frac{N_1 e}{v_1}$ обратного токов, причем v_1 и v — разные по направлению, но по величине одинаковые в одном и том же месте. Поэтому

$$\rho_I = \rho + \rho_1 = \frac{e(N + N_1)}{v(x)} \quad (11.16)$$

и для области I уравнение Пуассона приведет к виду

$$\frac{d^2 \omega}{d\xi^2} = -\frac{M + M_1}{4} \frac{1}{(1 - \omega)^{1/2}}. \quad (11.17)$$

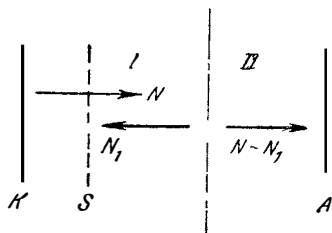


Рис. 53.

Вводя для области I переменную $\zeta = \xi(M + M_1)^{1/2}$, а для области II — переменную

$$\zeta = \xi(M - M_1)^{1/2},$$

мы можем привести оба уравнения к виду, аналогичному (11.7):

$$\frac{d^2 \omega}{d\zeta^2} = -\frac{1}{4} \frac{1}{(1 - \omega)^{1/2}}. \quad (11.18)$$

Это уравнение надо интегрировать с граничными условиями: для области I : $\omega = 0$ при $\zeta = 0$ и $\frac{d\omega}{d\zeta} = 0$ при $\omega = 1$, а для области II : $\omega = 0$ при $\zeta = 2(M - M_1)^{1/2}$ и $\frac{d\omega}{d\zeta} = 0$ при $\omega = 1$, причем в первой области $\frac{d\omega}{d\zeta} > 0$, а во второй области $\frac{d\omega}{d\zeta} < 0$. Уравнение (11.18), так же как и (11.7), имеет решение вида (11.8). Нетрудно заметить, что C в этом выражении равно нулю, так как $\omega_{\max}$, которому соответствует $\eta = 0$, равно единице, а тогда

$$(I) \quad \zeta = \frac{4}{3} [1 - (1 - \omega)^{3/4}], \quad (11.19)$$

$$(II) \quad 2(M - M_1)^{1/2} - \zeta = \frac{4}{3} [1 - (1 - \omega)^{3/4}]. \quad (11.20)$$

Остается определить M_1 и границу областей I и II , т. е. ξ_m .

При $\omega = 1$ значения ξ_m из двух написанных выше выражений должны совпадать, т. е.

$$\xi_m = \frac{4}{3} \frac{1}{(M + M_1)^{1/2}}, \quad 2 - \xi_m = \frac{4}{3} \frac{1}{(M - M_1)^{1/2}}. \quad (11.21)$$

Складывая, имеем

$$2 = \frac{4}{3} \left[\frac{1}{(M + M_1)^{1/2}} + \frac{1}{(M - M_1)^{1/2}} \right]$$

или, вводя

$$M' = \frac{9}{64} M \quad \text{и} \quad M'_1 = \frac{9}{64} M_1,$$

$$\frac{1}{(M' + M'_1)^{1/2}} + \frac{1}{(M' - M'_1)^{1/2}} = 4,$$

т. е. M'_1 имеет значение

$$M'_1 = \frac{1}{32} [1 + (1 + 32M')^{1/2}] \cdot [(1 + 32M') - 2(1 + 32M')^{1/3} - 3]^{1/2}, \quad (11.22)$$

которое вещественно при $M' \geq 1/4$.

Таким образом, при заданном $M' \geq 1/4$ выражение (11.22) определяет M_1 ; тогда (11.21) дает ξ_m , а равенства (11.19) и (11.20) позволяют определить зависимость $\xi(\omega)$, т. е. функцию $V = V(x)$.

При возрастании M' значение M'_1 , как нетрудно показать из (11.22), стремится к $(M' - 1/16)$, а по (11.21) ξ_m при этом стремится к нулю. Подставляя значения M' и M'_1 , получим, что ток на коллектор $e(N - N_1)$ стремится к $1/4 j_0$ и при этом x_m приближается к нулю. Таким образом, при

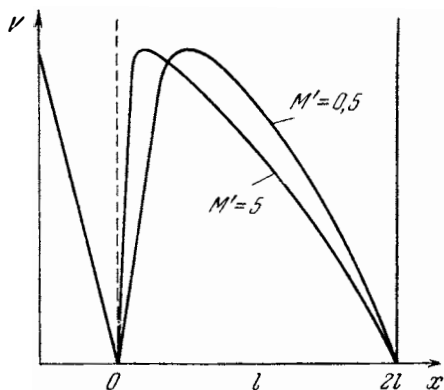


Рис. 54.

возрастании плотности потока частиц N , поступающего в дрейфовое пространство, от нуля до плотностей, соответствующих $M' = 1/4$, ток на коллектор возрастает пропорционально N . При $M' = 1/4 eN = j_0$; $x_m = l$ и $V_m = V_K$, т. е. при этом сквозь дрейфовое пространство идет ток, плотность которого равна плотности того тока, который можно было бы получить, поместив эмиттер в плоскость $x = l$ и приложив разность потенциалов между таким

эмиттером и коллектором, равную V_K . При увеличении плотности потока частиц N сверх этого режима плотность тока на коллектор $e(N - N_1)$ убывает, стремясь к $e(N - N_1) = 1/4 j_0$. Таким образом, при данной энергии частиц, поступающих в данное дрейфовое пространство, сквозь него можно «протолкнуть» максимальную плотность тока j_0 , но не больше. Если через сетку в дрей-

фовое пространство вводится поток частиц, больший, чем соответствует j_0 , то проходящий ток, как указано выше, уменьшается.

На рис. 54 представлены кривые $V(x)$ для двух значений M' : для $M' = 0,5$, когда $M'_1 = 0,4$ и $\xi_m = 0,52$, и для $M' = 5$, когда $M'_1 = 4,8$ и $\xi_m = 0,16$.

Интересно сопоставить распределение потенциала между плоскими электродами (11.8) с распределениями потенциалов в дрейфовом пространстве при $\omega_m = 1$ в случае прохождения всех частиц на коллектор и в случае их частичного возврата. Согласно (9.29) имеем:

$$j' = \frac{1}{9\pi} \left(\frac{2e'}{m} \right)^{1/2} \frac{[V'(x)]^{3/2}}{x^2} = \frac{1}{9\pi} \left(\frac{2e'}{m} \right)^{1/2} \frac{(V'_A)^{3/2}}{l^2},$$

откуда

$$\left[\frac{V'(x)}{V'_A} \right]^{3/2} = \left(\frac{x}{l} \right)^2$$

или, обозначая

$$\frac{V'(x)}{V'_A} = \omega(x) \text{ и } \frac{x}{l} = \xi,$$

получим

$$\omega = \xi^{4/3}. \quad (11.23)$$

В дрейфе при $j = Ne = \text{const}$ случаю $\omega_m = 1$ соответствует $M' = 1/4$, т. е. $M = 16/9$, и

$$\xi_m - \xi = \pm \frac{4}{3M^{1/2}} (1 - \omega)^{3/4}, \quad (11.24)$$

или, подставляя значение M ,

$$\xi - \xi_m = \pm (1 - \omega)^{3/4}, \quad (11.25)$$

и

$$\pm (1 - \omega) = (\xi - \xi_m)^{4/3}. \quad (11.26)$$

Следовательно, по обе стороны от ξ_m распределение потенциала совпадает с предыдущим, только ξ заменяется через $\pm (\xi - \xi_m)$.

Иначе говоря, расстояния отсчитываются не от эмиттера, а от плоскости $\xi = \xi_m$, где скорости частиц равны нулю, и потенциалы отсчитываются от потенциала той же плоскости (последнее эквивалентно тому, что вместо $\omega = V/V_K$ в (11.26) стоит $\frac{V_K - V}{V_K}$).

Наконец, из уравнений (11.19), (11.20) и (11.21) легко получается:

для области I:

$$\xi_m - \xi = \frac{4}{3(M + M_1)^{1/2}} (1 - \omega)^{3/4}, \quad (11.27)$$

для области II:

$$\xi - \xi_m = \frac{4}{3(M - M_1)^{1/2}} (1 - \omega)^{3/4}, \quad (11.28)$$

т. е. сравнивая с (11.24), видим, что в обеих областях имеет место распределение потенциала (11.8), соответствующее току $(N + N_1)e$ в области *I* и току $(N - N_1)e$ — в области *II*.

Рассмотренный нами вывод распределения потенциала, не учитывающий начальных скоростей эмитированных частиц, является, конечно, упрощенным. Здесь, как и при выводе (9.26), без учета начальных скоростей не виден тот механизм, который при потоке частиц, поступающем в дрейфовое пространство, превышающем N_0 , вызывает отражение некоторой части потока обратно к эмиттеру. При наличии, например, максвелловского распределения скоростей эмитированных частиц при $N \leq N_0$ все частицы дойдут до коллектора. При $N > N_0$ в дрейфовом пространстве возникнет потенциальный барьер высотой $e(V_K + \delta V)$,

от которого отразится доля потока, равная $(1 - \exp[-\frac{e\delta V}{kT}])$, состоящая из частиц, обладающих начальными скоростями $v_{x0} < (\frac{2e}{m} \delta V)^{1/2}$. Чем более N превышает N_0 , тем больше будет значение δV и соответственно больше будет отраженная часть потока N_1 . Таким образом, в этом случае при учете начального распределения скоростей высота потенциального барьера оказывается не постоянной, но зависящей от N .

Однако в случае $eV_K \gg kT$ приближенность нашего рассмотрения не сильно скажется на ходе потенциала во всей области дрейфа, кроме области вблизи вершины барьера, а вычисленные по формулам (11.21) и (11.22) границы областей *I* и *II* и доля отраженных частиц с достаточным приближением совпадает с теми, которые можно было бы получить из точной теории.

Все рассмотренные нами задачи относятся к тому случаю, когда между эмиттером и коллектором находятся частицы одного сорта. В случае, когда в этом пространстве присутствуют также частицы, несущие заряды противоположного знака, может иметь место компенсация объемных зарядов. Распределение потенциала, а также зависимость тока от потенциала коллектора выражаются при этом формулами, которые отличаются от полученных выше.

ОБЗОР РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИОННОЙ ЭМИССИИ

§ 12. Электронная эмиссия

Если вне тела нет силовых полей, то потенциальная энергия $U(r)$ электрона во всем пространстве одинакова и обычно принимается равной нулю. При этом и полная энергия покоящегося вне тела электрона также равна нулю. Если электрон вне тела движется, то его полная энергия E_n при этом может быть только положительной. Таким образом, в отсутствие силовых полей вне

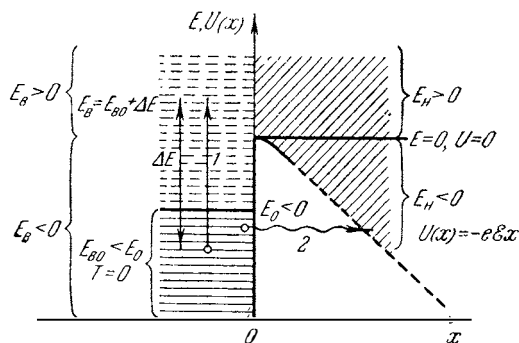


Рис. 55.

тела $E_{\text{н}} \geq 0$. Внутри тела возможны состояния электронов с энергиями $E_{\text{в}}$ как положительными, так и отрицательными, т. е. $E_{\text{в}} \leq 0$ (рис. 55).

В основном невозбужденном состоянии системы электронов тела ($T = 0$), как указано в § 6 и 7, электроны занимают наиболее низкие энергетические уровни с энергиями E_{v_0} вплоть до уровня $(E_v)_{\max}$, равного E_0 , причем $E_0 < 0$. Но тогда также и $E_{v_0} < 0$. Электроны, находящиеся в этих состояниях, не могут выходить из тела. Следовательно, эмиссия электронов в пространство, где $U(r) = 0$, при $T = 0$ невозможна. Для того чтобы некоторые из

электронов тела могли выходить из него и участвовать в электронной эмиссии в этих условиях, их необходимо предварительно возбудить, т. е. сообщить им тем или иным способом дополнительную энергию ΔE такую, чтобы их энергия в возбужденном состоянии E_v , равная $E_{v0} + \Delta E$, стала положительной (рис. 55, переход 1). Этот класс эмиссии мы будем называть эмиссией с предварительным возбуждением электронов эмиттера. Существуют разные виды эмиссии с предварительным возбуждением. Эти виды эмиссии различаются по природе источника энергии возбуждения электронов. Энергия возбужденных электронов может в некоторых случаях черпаться и от нескольких источников (т. е. возбуждение электронов может происходить за счет нескольких различных механизмов).

Возможна также эмиссия электронов и без предварительного возбуждения. Действительно, если вне тела вблизи его поверхности имеется силовое поле, тянущее электроны от границы тела, то потенциальная энергия электрона в этом поле будет убывать с расстоянием от поверхности. Например, если к поверхности приложено внешнее однородное электрическое поле напряженностью $\mathcal{E}$, то потенциальная энергия в нем на расстоянии x от границы тела равна $U(x) = U_0 - e\mathcal{E}x$, где U_0 — потенциальная энергия электрона при $x = 0$, т. е. на границе тела. Без ограни-

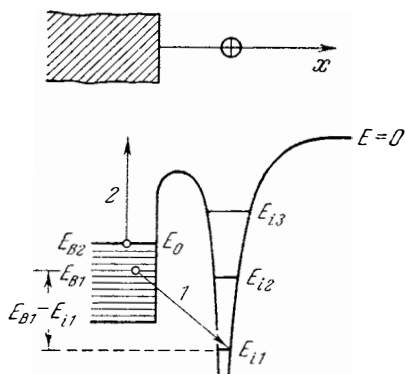


Рис. 56.

чения общности, ее можно положить $= 0$, тогда $U(x) = -e\mathcal{E}x$. Полная энергия, с которой может теперь существовать электрон в области пространства с $x > x^*$, $E_n \geq U(x) = -e\mathcal{E}x^*$, т. е. при наличии силовых полей у поверхности тела, энергия электрона вне его может быть отрицательной и, в частности, принимать значения $E_n = E_{v0} \leq E_0$. Хотя эти области, в которых могут двигаться электроны с $E_{v0} = E_n$, разделены пространственно — потенциальным барьером, где $U(x) > E_{v0}$, в со-

ответствии с представлениями квантовой механики возможен переход электрона из тела во внешнее пространство путем туннельного эффекта (рис. 55, переход 2. Подробнее об этом сказано в гл. VIII). Эмиссия электрона при этом не требует предварительного возбуждения его. Аналогичная ситуация имеет место, если вблизи поверхности тела находится положительный ион, создающий кулоновскую потенциальную яму (рис. 56); в эту яму электроны

тела могут переходить также путем туннельного эффекта. Этот класс эмиссии будем называть эмиссией без предварительного возбуждения.

Возможна и комбинированная эмиссия, при которой действуют оба указанных выше механизма.

Рассмотрим здесь кратко сначала различные виды эмиссии с предварительным возбуждением.

1. Термоэлектронная эмиссия. Термоэлектронной эмиссией называется испускание электронов раскаленными телами. Источником энергии возбуждения электронов является тепловая энергия решетки. При $T > 0$ часть электронов в результате взаимодействия с тепловыми колебаниями решетки переходит на более высокие энергетические уровни, в том числе и на такие, где $E_v > 0$. Электроны с уровней энергии $E_v > 0$ и могут быть эмитированы телом. Термоэлектронная эмиссия характеризуется величиной плотности тока насыщения j_s .

Теоретическое рассмотрение приводит к следующему выражению для j_s :

$$j_s = A_0 (1 - \bar{R}) T^2 \exp \left[-\frac{e\varphi}{kT} \right], \quad (12.1)$$

где A_0 — универсальная постоянная для всех эмиттеров, $\bar{R}$ — средний коэффициент отражения электронов от границы тело — вакуум, $e\varphi = -E_0$ — работа выхода эмиттера (см. гл. IV).

2. Фотоэлектронная эмиссия (фотоэффект). Фотоэлектронной эмиссией называется испускание телом электронов при облучении его поверхности светом. Источником энергии возбуждения электронов тела является энергия электромагнитной волны (энергия фотонов). Явление фотоэмиссии характеризуется квантовым выходом Y , равным числу электронов, освобожденных в среднем одним фотоном (см. гл. VI).

3. Вторичная электронная эмиссия. Вторичной электронной эмиссией называется испускание телом электронов (так называемых вторичных) при облучении его поверхности первичными электронами. Источником энергии возбуждения электронов тела является кинетическая энергия движущихся в теле первичных электронов. Возбуждение электронов эмиттера происходит в результате кулоновских взаимодействий первичного электрона и электронов тела. Явление вторичной электронной эмиссии характеризуется коэффициентом σ , равным отношению числа вторичных электронов, испускаемых за некоторое время телом, к числу упавших на тело за то же время первичных электронов (см. гл. VII).

Для некоторых диэлектриков, обладающих пористой структурой, при наличии на их поверхности положительных зарядов (т. е. наличии внутри диэлектрика электрического поля)

коэффициенты вторичной электронной эмиссии могут достигать значений, превышающих примерно на порядок величины коэффициентов, измеренные в обычных условиях, т. е. для плотных образцов и в отсутствие внутренних электрических полей. Этот вид эмиссии получил название вторичной электронной эмиссии, усиленной полем. Источником энергии возбуждения электронов эмиттера в этом случае наряду с кинетической энергией первичных электронов является энергия электрического поля, созданного в эмиттере (см. гл. IX).

4. Кинетическая ионно-электронная эмиссия. Кинетической ионно-электронной эмиссией называется испускание телом электронов при бомбардировке его поверхности ионами в том случае, когда источником энергии возбуждения электронов тела является кинетическая энергия падающих на его поверхность ионов. Явление характеризуется коэффициентом γ_k , равным отношению тока эмитированных электронов к току падающих ионов (см. § 49 гл. XI).

5. Эмиссия горячих электронов. Эмиссией горячих электронов называется испускание электронов полупроводником при наличии в нем электрического поля. Горячие электроны эмитируются из зоны проводимости. Поэтому необходимым условием возможности появления эмиссии этих электронов является предварительное тепловое возбуждение их из основной зоны или с донорных уровней в зону проводимости. Таким образом, при эмиссии горячих электронов фактически реализуются два различных механизма возбуждения электронов: 1) возбуждение их в зону проводимости за счет тепловой энергии решетки; 2) возбуждение электронов в зоне проводимости на уровни энергии, превышающие уровень $E = 0$. Этот тип возбуждения возникает за счет работы сил электрического поля в полупроводнике; в конечном счете эта энергия берется от внешнего источника напряжения, создающего поле. Наличие электрического поля в полупроводнике вызывает ускорение находящихся в зоне проводимости электронов. Эти электроны взаимодействуют с фононами тела. При таких столкновениях электронов, как указано в § 1, может происходить резкое изменение направления их движения и имеет место лишь малая потеря их скорости. В результате средние энергии электронов оказываются выше таковых для ионов; можно сказать, что температура электронного газа оказывается выше температуры кристаллической решетки. Это приводит к появлению эмиссии электронов, которую условно можно было бы назвать «термоэмиссией», однако температура, которая ее определяет, будет выше температуры решетки (см. § 43 гл. IX).

6. Экзоэлектронная эмиссия. Экзоэлектронная эмиссия состоит в испускании электронов поверхностями тел после воздей-

ствия на эти поверхности механической обработкой, газовым разрядом, облучением ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами. Эмиссия под действием последних двух причин наблюдалась только у диэлектриков. Токи экзоелектронной эмиссии очень малы и их можно обнаружить только с помощью счетчиков. Со временем эмиссия падает. Этот вид эмиссии изучен слабо и не имеет общепринятого объяснения. Очевидно, что внешнее воздействие создает на поверхности какие-то нарушения равновесного состояния и переводит ее в состояние с большей энергией. Избыток энергии при переходе в равновесное состояние за счет какого-то механизма (а возможно, разных механизмов при различных воздействиях на поверхность) передается электронам тела, которые затем и испускаются. Таким образом, источником энергии возбуждения электронов является энергия, запасенная поверхностью тела при предшествующем на нее воздействию (подробнее см. [8]).

Рассмотрим теперь кратко эмиссии без предварительного возбуждения и комбинированные эмиссии.

7. Автоэлектронная эмиссия. Автоэлектронная эмиссия состоит в испускании электронов поверхностью тела (металла или полупроводника) при создании у границы тела сильного внешнего электрического поля, ускоряющего электроны от поверхности ($\mathcal{E}_{\text{пов}} \simeq 10^6 - 10^7$ в. см⁻¹). При наложении внешнего поля, тянущего электроны от поверхности тела, потенциальный порог превращается в потенциальный барьер, тем более узкий, чем сильнее поле. При этом и невозбужденные электроны тела, как было указано выше, путем туннельного эффекта могут выходить из тела. Автоэмиссия характеризуется величиной плотности тока j_a , которая очень сильно зависит от напряженности поля $\mathcal{E}$ у поверхности; так, для металла $j_a \sim \exp[-C/\mathcal{E}]$, где C — некоторая постоянная для данного тела величина (см. гл. VIII).

8. Термоавтоэлектронная эмиссия. Эмиссия невозбужденных электронов путем туннельного эффекта, строго говоря, может происходить только при $T = 0$. При $T > 0$ часть электронов тела возбуждена за счет тепловой энергии решетки и находится на энергетических уровнях с $E_v > E_0$. Но для возбужденных электронов потенциальный барьер оказывается уже и ниже — вероятность прохождения через барьер больше, чем у невозбужденных электронов. Это приведет при том же $\mathcal{E}$ к росту тока автоэмиссии по сравнению с его значением при $T = 0$. Таким образом, при $T > 0$ эмиссия автоэлектронов определяется и процессами прохождения электронов сквозь потенциальный барьер, и процессами их теплового возбуждения. Особенно велика роль процессов теплового возбуждения в случае полупроводников, так как проникаемость потенциального барьера при заметной ширине запрещенной

зоны существенно выше для электронов, находящихся в зоне проводимости, по сравнению с электронами валентной зоны (см. гл. VIII).

9. Фотоавтоэмиссия. В случае некоторых полупроводников предварительное возбуждение электронов валентной зоны в зону проводимости можно осуществить, облучая их поверхности световыми квантами соответствующих энергий. Возникающая в таких условиях эмиссия электронов при наложении электрического поля у поверхности полупроводника является комбинированной фотоавтоэмиссией (см. § 42 гл. VIII).

10. Потенциальная ионно-электронная эмиссия (потенциальное вырывание). В случае потенциальной ионно-электронной эмиссии область пространства с $U(r) < 0$ создается вблизи поверхности тела при помещении около нее положительного иона (рис. 56). Возможные значения энергии электронов в этой кулоновской потенциальной яме могут быть и отрицательны. В отличие от случая с внешним полем, эти отрицательные значения E_{i1} , E_{i2} , $E_{i3}, \dots$ могут быть дискретны. Можно подобрать, в частности, такое тело и такой ион, чтобы наинизший свободный уровень энергии E_{i1} в ионе лежал ниже занятых уровней в теле. Тогда электрон тела с энергией E_{v1} путем туннельного эффекта сможет из него перейти в потенциальную яму на уровень $E_{i1} < E_{v1}$ и нейтрализовать ион (переход 1). Но такой переход должен сопровождаться выделением избытка энергии, равного разности уровней энергии электрона в теле и в ионе $E_{v1} - E_{i1}$. Эта энергия может быть либо передана другому электрону тела с начальной энергией E_{v2} (оже-процесс, переход 2), либо выделена в виде кванта света. Второй процесс обладает меньшей вероятностью. В случае, если энергия возбужденного электрона $E = E_{v2} + (E_{v1} - E_{i1})$ окажется большей нуля, он сможет выйти из эмиттера. Таким образом, в акте эмиссии участвуют два электрона тела: один освобождает энергию путем туннельного перехода из тела к иону с нейтрализацией последнего, другой получает эту энергию возбуждения и выходит из тела, т. е. имеем и процесс туннельного перехода, и процесс возбуждения.

§ 13. Эмиссия атомных частиц

Будем называть ионы, атомы и молекулы атомными частицами. Атомные частицы, так же как и электроны, могут быть эмитированы твердыми телами при нагревании их или бомбардировке их поверхности атомными частицами, электронами и фотонами. При этом эмитируемыми атомными частицами могут быть молекулы, атомы и ионы вещества мишени или адсорбированных на ее поверхности веществ, а в случае бомбардировки мишени атомными

частицами также и сами эти бомбардирующие частицы. Проведем классификацию видов эмиссии атомных частиц. Для этого выделим три основных признака, которыми могут различаться между собой различные виды эмиссии атомных частиц.

Для того чтобы атом поверхностного слоя вещества мишени или адсорбированного вещества мог уйти с поверхности, он должен обладать достаточной энергией, за счет которой он может преодолеть силы, удерживающие этот атом на поверхности. Это означает, что акту испускания атомной частицы должен предшествовать акт передачи ей энергии активации, не меньшей энергии связи частицы с поверхностью. Эту энергию активации частица может получить за счет тепловой энергии тела, либо за счет кинетической энергии бомбардирующей поверхность этого тела частицы, либо за счет энергии облучающих поверхность тела фотонов. Поэтому виды эмиссии атомных частиц, во-первых, можно классифицировать по источнику энергии активации: тепловая активация и кинетическая активация. Во-вторых, виды эмиссии можно классифицировать по химической природе эмитируемых частиц. Это могут быть частицы вещества мишени либо частицы вещества, адсорбированного на поверхности мишени, либо эмитируемые частицы могут быть той же природы, что и падающие (т. е. отраженные падающие частицы). Эмитируемые частицы могут быть в различных зарядовых состояниях, а именно: нейтральные частицы, положительные ионы, отрицательные ионы; зарядовое состояние частицы может быть третьим признаком, по которому можно классифицировать эти виды эмиссии.

Таким образом, все мыслимые виды эмиссии атомных частиц можно охарактеризовать тремя указанными признаками. Можно было бы предложить символическую запись различных видов эмиссии атомных частиц: обозначим буквой T термическую, а буквой K — кинетическую активации, буквами M , A и P — эмитированные частицы материалов мишени, адсорбированного на ее поверхности слоя вещества и первичного ионного пучка, соответственно, а зарядовое состояние этих частиц значками $+$, $-$ и 0 справа внизу от символа частицы, например, M_0 , A_+ , A_0 , P_+ и т. д. При K -активации зарядовое состояние бомбардирующей частицы в случае надобности также можно указывать значками у буквы K , например, K_+ , K_- , K_0 . Перечислим известные виды эмиссии атомных частиц и приведем их символические обозначения.

1. TM_0 — испарение атомов или молекул мишени. 2. TM_+ и TM_- — собственная (положительная или отрицательная) ионная эмиссия. 3. TA_0 — испарение адатомов (тепловая десорбция). 4. TA_+ и TA_- — здесь иногда различают два случая: а) термоионная эмиссия загрязнений, которая имеет место, когда адатомы

появляются на поверхности мишени за счет диффузии чужеродных атомов изнутри тела, б) поверхностная ионизация имеет место, если адатомы поступают на поверхность извне. 5. KM_0 — катодное распыление мишени; наиболее изученный случай — K_+M_0 . 6. KM_+ и KM_- — выбивание ионов мишени (катодное распыление в виде ионов). 7. K_+P_0 и K_-P_0 — отражение нейтрализованных ионов при ударе о поверхность. 8. K_+P_+ и K_-P_- — рассеяние ионов. 9. K_+P_- и K_-P_+ — конверсия ионов.

На первый взгляд кажется, что здесь пропущены виды эмиссии $ТП$. Однако если упавшей на мишень частице для ее удаления требуется тепловое возбуждение, это означает, что она потеряла свою кинетическую энергию, т. е. находится на поверхности мишени в адсорбированном состоянии. Поэтому процесс испускания этой частицы такой же, как в случае эмиссии вида (3) и (4), т. е. $ТА$.

Таким образом, существует большое разнообразие видов эмиссии атомных частиц. Их изучение затруднено тем, что во многих случаях одновременно происходит несколько видов эмиссии атомных частиц, а также эмиссия электронов. Так, например, при высоких температурах может одновременно с термоэлектронной эмиссией происходить эмиссия атомных частиц с тепловым возбуждением всех видов. При ударе быстрых ионов о поверхность мишени наряду с кинетическим и потенциальным вырыванием электронов могут протекать и процессы испускания атомных частиц. При этом, если разделение положительно заряженных частиц и отрицательно заряженных без особого труда осуществляется с помощью электрического поля (задерживающего частицы одного знака и ускоряющего — другого знака), то разделение различных отрицательно или положительно заряженных частиц значительно сложнее.

В этой обзорной главе мы не описываем отдельных видов эмиссии атомных частиц, а ограничиваемся приведенной выше их классификацией.

ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ [9]

§ 14. Термодинамический вывод основного уравнения термоэлектронной эмиссии

Термоэлектронная эмиссия, как было уже указано в § 12, есть испускание электронов нагретыми телами. Плотность термоэмиссионного тока насыщения j (здесь и в дальнейшем индекс «s» у плотности тока насыщения, введенный в § 9, для простоты обозначений мы будем опускать) для каждого тела есть универсальная функция, параметры которой зависят от природы этого тела, структуры и состояния его поверхности и температуры T . Уравнение для j имеет вид (12.1).

Так как $1 - \bar{R} = \bar{D}$, где $\bar{D}$ — средний коэффициент прозрачности потенциального барьера, при вычислении j по (12.1) можно использовать и значения $\bar{D}$.

При рассмотрении явления термоэмиссии и выводе основного уравнения для плотности термоэмиссионного тока (12.1) может быть использовано два подхода к этому явлению.

Во-первых, задачу можно решать, исходя из законов термодинамики и используя глубокую аналогию между явлениями испарения атомов и испускания электронов. В обоих случаях, если в нагретом теле сделать полость, то в ней будет находиться равновесный газ из частиц, испускаемых стенками полости. При этом как насыщенный пар атомов вещества, так и электронный газ, находящиеся в полости, можно охарактеризовать плотностью частиц пара или газа n или их давлением p , которые для данного тела зависят только от его температуры. В обоих случаях равновесное состояние газа в полости соответствует динамическому равновесию между количеством частиц, эмитируемых единицей поверхности полости, и количеством частиц, уходящих из газа в стенку полости через эту же поверхность. Это означает, что между процессами эмиссии частиц, зависящими от свойств тела, и процессами их конденсации, зависящими от свойств равновесного

газа, существует определенная связь. Поэтому закономерности эмиссии электронов можно выяснить, исходя из рассмотрения свойств насыщенного электронного газа. Выводы основного уравнения термоэмиссии, исходящие из вычисления потока электронов, падающих на стенку полости из равновесного электронного газа, находящегося в полости, обычно называются «термодинамическими».

Во-вторых, к изучению закономерностей термоэмиссии можно подойти, исходя из рассмотрения свойств электронного газа внутри эмиттера. Теории термоэмиссии, базирующиеся на вычислении потока электронов, падающего на границу тело — вакуум изнутри эмиттера, обычно называются «статистическими».

Как термодинамические выводы, так и статистические в общем случае не могут быть доведены до конца, исходя из одних только законов термодинамики либо статистики. В первом случае для получения выражения для j в явном виде необходимо привлечение законов квантовой статистики; во-втором случае — уравнение для j в конечном виде можно получить только для одного частного случая — системы свободных электронов. Для перехода к общему случаю требуется термодинамическое рассмотрение. Таким образом, и так называемые «термодинамические» и «статистические» теории фактически являются комбинированными.

Заметим, что, в отличие от газа из незаряженных частиц, который можно удержать лишь в замкнутом объеме — полости, электронный газ может находиться в равновесном состоянии с внешней поверхностью твердого тела. Действительно, уход отрицательно заряженных электронов из тела в окружающее пространство приводит к тому, что тело заряжается положительно. Силы притяжения электронов к положительно заряженному телу и обуславливают наличие равновесной электронной атмосферы. При этом можно показать, что плотность электронного газа вблизи поверхности тела (при не очень малых размерах тела) будет такая же, как и в полости тела.

Обратимся к термодинамическому выводу основного уравнения термоэмиссии. В термодинамических теориях принимается, что насыщенный электронный газ есть идеальный одноатомный газ с максвелловским распределением по скоростям. Некоторое обоснование этому будет дано ниже. Поток электронов v' , падающий на единицу поверхности полости в единицу времени, для идеального газа равен

$$v' = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{n}{4} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}, \quad (14.1)$$

где n — концентрация равновесного электронного газа, $\bar{v}$ — средняя арифметическая скорость теплового движения, m — масса

электрона. Поток электронов ν , уходящий из газа в эмиттер, отличается от падающего из-за отражения электронов на границе вакуум — эмиттер (рис. 57):

$$\nu = (1 - \bar{R}) \nu', \quad (14.2)$$

где $\bar{R}$ — средний коэффициент отражения электронов. (До последних лет в теориях термоэлектронной эмиссии рассматривался лишь один механизм отражения электронов на границе тела — квантовомеханическое отражение волн де-Бройля на одномерном потенциальном пороге у поверхности этого тела. В последние годы накоплен материал, показывающий трудность объяснения наблюдаемых на опыте закономерностей отражения только этим механизмом. Вопрос об упругом отражении электронов на границе тел будет рассмотрен в § 36.)

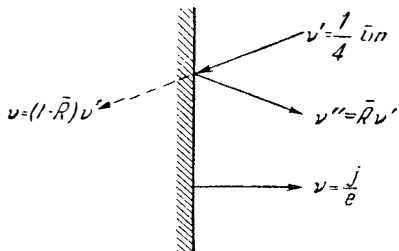


Рис. 57.

В состоянии равновесия поток ν равен потоку электронов, выходящему из тела j/e :

$$\nu = \frac{j}{e}. \quad (14.3)$$

Тогда из (14.3), учитывая (14.1) и (14.2), получим

$$j = \frac{4}{\pi} ne \left(\frac{8}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} (1 - \bar{R}). \quad (14.4)$$

Проверим законность предположения об идеальности электронного газа в полости. Электронный газ не вырожден и имеет максвелловское распределение по энергиям при $T \gg T_c$. Но T_c , по (6.16), зависит от величины n , которая может быть найдена из (14.4). Для вольфрама при $T = 3000^\circ \text{K}$ $j = 15 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$; взяв завышенное значение $\bar{R} = 0,5$, найдем также завышенное значение $n = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; для оксидного катода при $T = 1000^\circ \text{K}$, полагая $j \approx 10 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ и также $\bar{R} = 0,5$, получим $n \approx 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Температура вырождения при этих концентрациях оказывается около $3 \cdot 10^{-4}^\circ \text{K}$. Таким образом, при всех практически интересных температурах электронный газ в полости не вырожден.

Отклонения от идеальности электронного газа могут быть также обусловлены наличием кулоновских сил отталкивания между электронами. Поэтому необходимо, чтобы взаимная

потенциальная энергия электронов U была много меньше их кинетической энергии $\frac{3}{2}kT$, т. е. $U \ll \frac{3}{2}kT$. При $T = 1000^\circ \text{K}$ $\frac{3}{2}kT \approx \approx 2 \cdot 10^{-13}$ эрг, но $U = \frac{e^2}{r} \approx e^2 n^{1/2}$, где r — среднее расстояние между электронами; при $n \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ $U \approx 4 \cdot 10^{-15}$ эрг, т. е. примерно на два порядка меньше, чем $\frac{3}{2}kT$. При таком определении U , однако, учитывается взаимная потенциальная энергия только двух электронов (см., например, работу [10]). В действительности каждый электрон взаимодействует со всеми электронами системы, так что приведенная выше оценка недостаточно строго обоснована.

Для определения из (14.4) плотности термоэмиссионного тока j необходимо знать плотность электронного газа в полости. Ее можно найти, исходя из законов квантовой статистики. Плотность невырожденного электронного газа согласно (6.10) равна

$$n = \frac{2}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \exp \left[\frac{W_i}{kT} \right], \quad (14.5)$$

где W_i — уровень электрохимического потенциала, отсчитанный от дна потенциального ящика, т. е. от энергетического уровня электрона, находящегося внутри тела с кинетической энергией, равной нулю. Для равновесного невырожденного электронного газа вне эмиттера связь величины n с электрохимическим потенциалом также будет выражаться формулой (14.5), с той лишь разницей, что энергии электронов надо отсчитывать от энергетического уровня электрона, покоящегося вне эмиттера: для системы электронов вне эмиттера введенные в § 2 две шкалы энергий, W и E , оказываются тождественными. Обозначим уровень электрохимического потенциала этой системы через $E_{\text{ог}}$. Тогда согласно (14.5) для плотности электронного газа в полости получим

$$n = \frac{2}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \exp \left[\frac{E_{\text{ог}}}{kT} \right]. \quad (14.6)$$

Но электронный газ в полости находится в контактном равновесии с электронным газом в эмиттере. Поэтому электрохимические потенциалы обеих этих систем должны быть равны друг другу. Уровень электрохимического потенциала электронного газа в эмиттере, отсчитанный от уровня энергии электрона, покоящегося вне эмиттера, ранее был обозначен через E_0 . Тогда

$$E_{\text{ог}} = E_0. \quad (14.7)$$

Подставляя (14.7) в (14.6), а (14.6) в (14.4), получим выражение для плотности термоэмиссионного тока:

$$j = \frac{4\pi me k^2}{h^3} (1 - \bar{R}) T^2 \exp \left[\frac{E_0}{kT} \right]; \quad (14.8)$$

обозначим

$$\frac{4\pi me k^2}{h^3} = A_0$$

и выразим в (14.8) E_0 через работу выхода ϕ ($-E_0 = e\phi$). Тогда (14.8) можно переписать в виде

$$j = A_0 (1 - \bar{R}) T^2 \exp \left[-\frac{e\phi}{kT} \right]. \quad (14.9)$$

Универсальную постоянную A_0 , равную $120,4 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$, будем называть термоэмиссионной постоянной Зоммерфельда.

Уравнение (14.9), тождественное с (12.1), получено из рассмотрения равновесной системы эмиттер — газ. Однако эмиссия тела определяется лишь свойствами электронного газа в эмиттере и условиями отражения электронов на границе эмиттера, не зависящими от наличия или отсутствия равновесного электронного газа над его поверхностью. Поэтому уравнение (14.9) определяет плотность тока термоэмиссии и для реального термокатада в отсутствие равновесного электронного газа над его поверхностью. Следует, впрочем, отметить, что это справедливо лишь в том случае, если действительно состояние электронов в теле и их условия выхода из тела при отборе тока термоэмиссии не отличаются сколько-нибудь заметно от таковых при наличии равновесного электронного газа над поверхностью тела (см., например, [11]).

В другом термодинамическом выводе основного уравнения термоэмиссии для определения концентрации n в формуле (14.4) используется известное соотношение для идеального газа:

$$n = \frac{p}{kT}, \quad (14.10)$$

где p — давление газа в полости. Давление p вычисляется из рассмотрения цикла Карно с электронным газом в качестве рабочего вещества (рис. 58). Пусть этот электронный газ, наполняющий рабочий объем машины Карно,

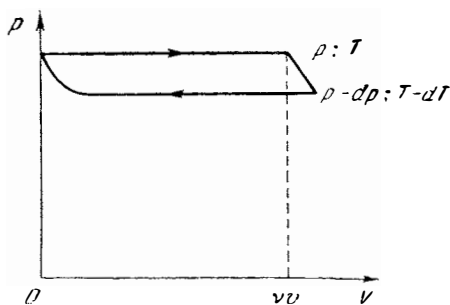


Рис. 58.

образуется за счет эмиссии электронов из стенок цилиндра машины Карно. Изотермическое при температуре T (и в то же

время изобарическое) испарение ν молей электронного газа требует притока тепла от нагревателя в количестве $Q_1 = \nu l$, где l — теплота испарения электронов из металла при температуре T .

Работа, произведенная за один цикл, будет, очевидно, $A = \nu v dp$, где v — мольный объем электронного газа при давлении p и температуре T . По теореме Карно

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{\nu v dp}{\nu l} = \frac{v dp}{l} = \frac{dT}{T},$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{vT} \quad (14.11)$$

(уравнение Клаузиуса — Клапейрона). Для идеального газа

$$v = \frac{BT}{p},$$

где $B = N_A k$ — универсальная газовая постоянная (обозначаемая обычно через R ; но буква R у нас занята для обозначения коэффициента отражения; N_A — постоянная Авогадро). Следовательно, уравнение Клаузиуса — Клапейрона можно переписать в виде

$$\frac{dp}{p} = \frac{l}{BT^2} dT. \quad (14.12)$$

Как известно, из первого начала термодинамики следует равенство

$$\frac{dl}{dT} = C_p - C'_p, \quad (14.13)$$

где C_p — мольная теплоемкость газа при постоянном давлении, а C'_p — теплоемкость конденсированной фазы. Для идеального электронного газа, очевидно,

$$C_p = \frac{5}{2} B,$$

поэтому

$$l(T) = l_0 + \frac{5}{2} BT - \int^T C'_p(T) dT, \quad (14.14)$$

где l_0 — работа испарения электронов из катода при данной температуре его. Для вычисления интеграла в (14.14) надо сделать определенные предположения о свойствах электронного газа в эмиттере. При этом необходимо использовать положения статистической физики.

Если электронный газ в металле, как это предполагалось в классической электронной теории, можно рассматривать как идеальный, то $C'_p = C_v = \frac{3}{2}B$ (так как работой расширения электронного газа при повышении температуры, вследствие малого температурного коэффициента расширения металлов, можно пренебречь). Тогда:

$$l(T) = l_0 + BT, \quad (14.15)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{l_0}{B} \frac{dT}{T^2} + \frac{dT}{T}, \quad (14.16)$$

$$p = C'T \exp \left[-\frac{l_0}{BT} \right]. \quad (14.17)$$

Если же принять, как это следует из теории свободных электронов, что $C'_p \approx 0$, то

$$l(T) = l_0 + \frac{5}{2}BT, \quad (14.18)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{l_0}{B} \frac{dT}{T^2} + \frac{5}{2} \frac{dT}{T}, \quad (14.19)$$

$$p = C''T^{5/2} \exp \left[-\frac{l_0}{BT} \right]. \quad (14.20)$$

Подставляя (14.17) в (14.10), а (14.10) в (14.4), получим плотность эмиссионного тока в предположениях классической электронной теории:

$$j = A(1 - \bar{R})T^{1/2} \exp \left[-\frac{l_0}{BT} \right], \quad (14.21)$$

где A — некоторая постоянная. Взяв в качестве исходного соотношение (14.20) и подставив его в (14.10), а (14.10) в (14.4), найдем плотность тока j по теории свободных электронов:

$$j = A'(1 - \bar{R})T^2 \exp \left[-\frac{l_0}{BT} \right], \quad (14.22)$$

где A' — также некоторая постоянная. Учитывая, что $l_0 = e\Phi N_A$, где N_A — число Авогадро, формулы (14.21) и (14.22) можно переписать в виде

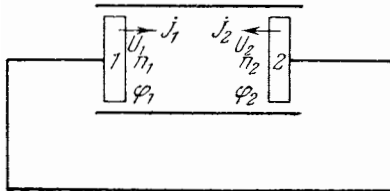
$$j = A(1 - \bar{R})T^{1/2} \exp \left[-\frac{e\Phi}{kT} \right], \quad (14.23)$$

$$j = A'(1 - \bar{R})T^2 \exp \left[-\frac{e\Phi}{kT} \right]. \quad (14.24)$$

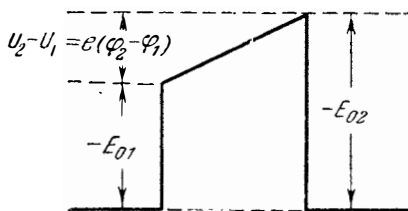
Заметим, что постоянные A и A' в формулах (14.23) и (14.24), (14.21) и (14.22) остаются неопределенными. Можно, однако,

показать, что из термодинамических соображений следует универсальность величины A (или A').

Рассмотрим равновесную изотермическую систему, содержащую два различных эмиттера, соединенных проводником (рис. 59, а). Пусть расстояние между эмиттерами таково, что



а)



б)

Рис. 59.

равновесные концентрации электронного газа над каждым из эмиттеров определяются лишь свойствами соответствующих эмиттеров. Электронный газ считаем идеальным.

В такой системе имеют место три вида равновесия. Во-первых, равновесие электронных газов внутри эмиттеров, приводящее к выравниванию уровней электрохимических потенциалов E_{01} и E_{02} (рис. 59, б). При этом между точками над поверхностями первого и второго эмиттеров будет существовать внутренняя (контактная) разность потенциалов, так что потенциальные энергии электронов над поверхнос-

$$U_2 - U_1 = e(\varphi_2 - \varphi_1). \quad (14.25)$$

тями эмиттеров U_1 и U_2 будут различаться на величину:

$$\frac{1}{e} j_1 = \frac{1}{4} n_1 \bar{v}_1 \bar{D}_1, \quad (14.26)$$

$$\frac{1}{e} j_2 = \frac{1}{4} n_2 \bar{v}_2 \bar{D}_2, \quad (14.27)$$

откуда, учитывая, что при $T = \text{const}$ $\bar{v}_1 = \bar{v}_2$, получим

$$\frac{j_1}{j_2} = \frac{n_1 \bar{D}_1}{n_2 \bar{D}_2}. \quad (14.28)$$

В-третьих, электронный газ над поверхностью одного эмиттера должен быть в равновесии с электронным газом над другим эмит-

тером. По Больцману, это будет иметь место, если n_1 и n_2 удовлетворяют следующему условию:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \left[\frac{U_2 - U_1}{kT} \right] \quad (14.29)$$

или, учитывая (14.25),

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \left[\frac{e}{kT} (\Phi_2 - \Phi_1) \right]. \quad (14.30)$$

Подставляя (14.30) в (14.28), получаем

$$\frac{1}{D_1} j_1 \exp \left[\frac{e\Phi_1}{kT} \right] = \frac{1}{D_2} j_2 \exp \left[\frac{e\Phi_2}{kT} \right],$$

т. е. выражение $\frac{j}{D} \exp \left[\frac{e\Phi}{kT} \right]$ одинаково для обоих эмиттеров. Но так как никаких предположений о природе эмиттеров в рассматриваемой системе не делалось, это выражение будет универсально при данной температуре для любых эмиттеров. Оно может быть разным при различных температурах, но должно быть одинаковым для любых эмиттеров, т. е.

$$\frac{j_i}{D_i} \exp \left[\frac{e\Phi_i}{kT} \right] = F(T),$$

откуда

$$j_i = F(T) D_i \exp \left[-\frac{e\Phi_i}{kT} \right]. \quad (14.31)$$

Из универсальности функции $F(T)$ для любых эмиттеров следует универсальность термоэмиссионной постоянной A в формуле (14.23) (или A' в формуле (14.24)).

§ 15. Статистический вывод основного уравнения термоэлектронной эмиссии

Плотность тока термоэлектронной эмиссии можно определить, зная состояние электронного газа внутри эмиттера. Для этого надо вычислить поток электронов, падающий изнутри эмиттера на его границу с вакуумом, и рассмотреть прохождение электронов через эту границу. Приведем такой расчет в приближении свободных электронов. Очевидно, что эмиссия электронов в вакуум возможна только при $W_x - W_a > 0$. Если перейти от шкалы энергий W к шкале энергий E , условие возможности эмиссии перепишется в виде $E_x > 0$. Для всех известных до сих пор

эмиттеров $e\varphi = -E_0 \gg kT$; тогда тем более $E_x - E_0 \gg kT$ при $E_x > 0$. В § 6 была выведена формула (6.23) для плотности потока свободных электронов, падающих на границу эмиттера изнутри его. Для $E_x - E_0 \gg kT$ эта формула, переписанная в шкале энергий E , имеет вид

$$\frac{dv}{dE_x} = v(E_x) = \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp \left[\frac{E_0 - E_x}{kT} \right], \quad (15.1)$$

т. е. распределение электронов по E_x в потоке — максвелловское.

Из потока электронов $v(E_x)dE_x$ с энергиями E_x в интервале dE_x , падающих изнутри эмиттера на 1 см^2 его поверхности за 1 сек , из эмиттера выйдет наружу поток электронов $D(E_x)v(E_x)dE_x$, где $D(E_x) = 1 - R(E_x)$ — коэффициент прозрачности для границы эмиттер — вакуум. В случае отражения электронов на одномерном потенциальном барьере коэффициент отражения R , а следовательно, и коэффициент прозрачности D , зависят только от компоненты импульса p_x , т. е. лишь от E_x . В общем случае, если коэффициент отражения R зависит от всех трех компонент импульса p_x, p_y, p_z , т. е. $R = R(p_x, p_y, p_z)$, то фигурирующий здесь коэффициент отражения R усреднен по p_y и p_z , т. е.

$$R(p_x) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} R(p_x, p_y, p_z) v(p_x, p_y, p_z) dp_y dp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v(p_x, p_y, p_z) dp_y dp_z}.$$

Для определения плотности тока термоэмиссии необходимо просуммировать потоки, падающие на границу эмиттер — вакуум, по всем возможным энергиям электронов:

$$j = e \int_0^{\infty} D(E_x) v(E_x) dE_x. \quad (15.2)$$

Выполнение интегрирования в (15.2) требует знания функции $D(E_x)$.

Если $D(E_x)$ обусловлена только квантовомеханическим отражением на одномерном потенциальном пороге на границе эмиттера, то принципиально эта функция может быть вычислена при заданной форме этого порога и известном виде функций ψ , описывающих состояние электронов в металле. Однако даже в этом случае вследствие неизбежных при этом предположений о форме барьера такие вычисления мало ценны. Поэтому в теории Зоммерфельда вероятность выхода $D(E_x)$ заменяется некоторым средним по

E_x значением. Перепишем (15.2) в виде

$$j = e \frac{\int_0^{\infty} D(E_x) v(E_x) dE_x}{\int_0^{\infty} v(E_x) dE_x} \int_0^{\infty} v(E_x) dE_x. \quad (15.3)$$

Но множитель $\frac{\int_0^{\infty} D(E_x) v(E_x) dE_x}{\int_0^{\infty} v(E_x) dE_x}$ по физическому смыслу и есть

среднее значение коэффициента прозрачности, усредненное по распределению электронов по величине E_x ; обозначим его $\bar{D}$. Тогда

$$j = e \bar{D} \int_0^{\infty} v(E_x) dE_x. \quad (15.4)$$

Вообще говоря, $\bar{D}$ зависит от температуры, ибо, например, с ее ростом меняется распределение по E_x электронов в потоке, и усреднения при вычислении $\bar{D}$ следует производить по этим разным распределениям. Однако, по-видимому, температурная зависимость $\bar{D}(T)$ слабая, и в теории Зоммерфельда полагается, что для данного эмиттера $\bar{D} = \text{const}$.

Подставляя (15.1) в (15.4) и выполняя интегрирование, получим

$$j = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} \bar{D} T^2 \exp \left[\frac{E_0}{kT} \right] \quad (15.5)$$

или, учитывая, что $E_0 = -e\phi$, перепишем (15.5) в виде

$$j = A_0 \bar{D} T^2 \exp \left[-\frac{e\phi}{kT} \right], \quad (15.6)$$

где

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

— универсальная постоянная, назовем ее зоммерфельдовской постоянной.

В реальных твердых телах состояния электронов отличны от принимаемых в теории свободных электронов. Поэтому можно было бы думать, что утверждение об универсальности формулы (15.6) и, в частности, об универсальности A_0 является следствием тех упрощающих предположений, которые содержатся в теории свободных электронов Зоммерфельда. В таком случае для

эмиттеров, к которым теория Зоммерфельда неприменима, утверждение об универсальности термоэлектронной постоянной не обязательно, и множитель перед $\bar{D}T^2 \exp\left[-\frac{e\varphi}{kT}\right]$ может оказаться иным, не равным A_0 . Однако это не так. В предыдущем параграфе, исходя из термодинамического рассмотрения, мы показали, что в выражении (14.31) для j перед множителем $\bar{D} \exp\left[\frac{E_0}{kT}\right]$ стоит универсальная функция $F(T)$. Поэтому если в природе существует хоть один эмиттер, к которому применима теория Зоммерфельда, то

$$F(T) = A_0 T^2.$$

Но теория Зоммерфельда с достаточной степенью точности описывает состояние валентных электронов в некоторых щелочных металлах. Поэтому для любого эмиттера плотность термоэмиссионного тока выражается формулой (15.6).

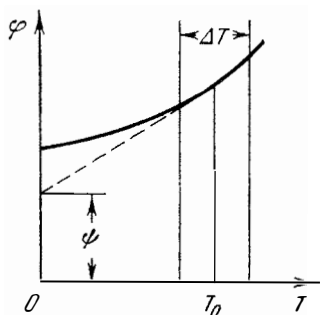


Рис. 60.

Уравнение (15.6) не описывает в явном виде температурную зависимость плотности термоэлектронного тока $j(T)$, так как входящая в эту формулу работа выхода эмиттера φ меняется с температурой. Таким образом, для определения зависимости $j(T)$ необходимо задать вид функции $\varphi(T)$.

Если рассмотреть небольшой интервал температур ΔT около некоторого значения T_0 , то функцию $\varphi(T)$ можно разложить в ряд Тейлора и ограничиться первыми двумя его членами, т. е. использовать линейную аппроксимацию функции $\varphi(T)$ (рис. 60):

$$\varphi(T) = \varphi(T_0) + \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{T_0} (T - T_0)$$

или

$$\varphi(T) = \varphi(T_0) + \alpha (T - T_0). \quad (15.7)$$

Подставляя (15.7) в основное уравнение термоэмиссии (15.6), получим

$$j = A_0 \bar{D} T^2 \exp\left[-\frac{e\alpha}{k}\right] \exp\left[-\frac{e\varphi(T_0) - e\alpha T_0}{kT}\right]. \quad (15.8)$$

Вводя обозначения

$$A_1 = A_0 \bar{D} \exp\left[-\frac{e\alpha}{k}\right], \quad (15.9)$$

$$\psi = \varphi(T_0) - \alpha T_0, \quad (15.10)$$

уравнение (15.8) можно переписать в виде

$$j = A_1 T^2 \exp \left[-\frac{e\psi}{kT} \right] \quad (15.11)$$

или, выражая ψ — в вольтах, подставляя значения e и k и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получим

$$j = A_1 T^2 10^{-\frac{5040\psi}{T}}, \quad (15.12)$$

где A_1 и ψ , в пределах справедливости (15.7), — не зависящие от температуры величины.

Если для некоторого катода измерить для ряда значений T_i величины плотностей токов j_i и построить график $\lg(j/T^2)$ как функцию $\frac{5040}{T}$, то, в соответствии с формулой (15.12), которая справедлива, если оправдывается (15.7), должна получиться прямая линия (прямая Ричардсона). Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс будет равен ψ , а отсечка оси ординат продолжением прямой Ричардсона равна $\lg A_1$ (рис. 61). Величину ψ обычно называют либо приведенной, либо ричардсоновской работой выхода. Величину A_1 , как и A_0 в (15.6), принято называть термоэлектронной постоянной. Мы в дальнейшем будем ее называть ричардсоновской термоэлектронной постоянной. В отличие от A_0 , величина A_1 не универсальная для всех эмиттеров. Так как α в (15.7) может быть как положительным, так и отрицательным, то ричардсоновская термоэлектронная постоянная для разных тел может быть как больше, так и меньше зоммерфельдовской постоянной.

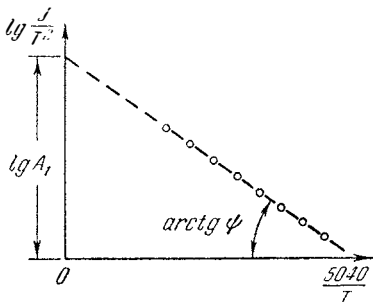


Рис. 61.

Так как прямая линия для зависимости $\lg \frac{j}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ должна получаться только при условии, что $\phi(T)$ можно аппроксимировать линейной функцией, то должно быть справедливо и обратное утверждение. Если из экспериментальных данных с достаточной точностью вытекает, что зависимость $\lg \frac{j}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ изображается прямой линией, это означает, что в исследуемом температурном интервале работа выхода с той же точностью зависит от температуры линейно.

Линейная зависимость $\phi(T)$ или, что то же самое, $E_0(T)$, согласно (7.5) выполняется для собственного полупроводника.

Для примесного, например, донорного полупроводника при не очень высоких температурах, когда степень ионизации доноров мала и переходы электронов из основной зоны отсутствуют, для зависимости $E_0(T)$ в § 7 было получено выражение (7.11). Подставляя (7.11) в (15.5), получим

$$j = A_2 \bar{D} n_{\pi}^{1/2} T^{5/4} \exp \left[-\frac{\chi_{\text{ср}} + \Delta E_{\pi}/2}{kT} \right], \quad (15.13)$$

где $\chi_{\text{ср}} = -E_1$, $\Delta E_{\pi} = E_1 - E_{\pi}$ и

$$A_2 = \frac{2g_1^{-1/2} (2\pi m_i^*)^{1/4} e k^{5/4}}{h^{3/2}};$$

здесь g_1 — статистический вес зоны проводимости, а m_i^* — эффективная масса электронов у дна зоны проводимости. Уравнение (15.13) впервые было получено в работе [12]. Аналогичную формулу можно получить и для акцепторного полупроводника, используя соответствующее выражение для $E_0(T)$.

Заметим, что формулы (15.5) или (15.13), так же как и в случае термодинамического вывода, получены в предположении, что состояние электронного газа в эмиттере, несмотря на отбор тока термоэмиссии, не отличается от равновесного.

Однако на состоянии электронного газа должно сказаться и наличие электрического поля, существующего внутри эмиттера при прохождении через него тока. Влияние этого обстоятельства на термоэлектронную эмиссию рассмотрено впервые С. М. Левиным [13]. Для металлических катодов это влияние ничтожно мало. Однако в случае эффективных полупроводниковых термокатодов его необходимо учитывать, и этот учет приводит к существенно иным закономерностям для эмиссионной способности катода, чем изложено выше. Рассмотрение особенностей термоэмиссии полупроводников дано в § 19 и в § 44.

Элементарный акт термоэлектронной эмиссии состоит в вылете из эмиттера единичного электрона, уносящего заряд e . Эти акты следуют независимо друг от друга. Поэтому вылет электронов распределен во времени неравномерно, и за равные интервалы времени τ может вылетать из эмиттера различное число электронов. Вероятность вылета n электронов $P_{\tau}(n)$ определяется формулой Пуассона:

$$P_{\tau}(n) = \frac{(\bar{n})^n \exp[-\bar{n}]}{n!}, \quad (15.14)$$

где $\bar{n}$ — среднее число термоэлектронов, вылетающих за промежутки времени, равные τ . Поэтому термоэлектронный ток i не будет строго постоянной величиной, но будет флуктуировать

во времени около среднего значения $\bar{i} = \frac{en}{\tau}$. Временную зависимость флуктуирующего тока можно записать в виде интеграла Фурье, т. е. представить в виде сплошного спектра колебаний с частотами f , где $0 \leq f \leq \infty$. Если термоток пропустить через частотный фильтр, выделяющий интервал частот Δf около некоторой частоты f , то можно измерить переменную составляющую тока этой частоты, обусловленную флуктуациями. Шоттки показал [14], что квадратичная флуктуация тока $\overline{\Delta i^2} = (\bar{i} - \bar{i})^2$ в интервале частот Δf не зависит от частоты f и равна

$$\overline{\Delta i^2} = 2e\bar{i}\Delta f. \quad (15.15)$$

Этот эффект флуктуаций термоэлектронного тока называют дробовым эффектом, и он является одной из причин, обуславливающих шумы электронных ламп. Измеряя на опыте $\overline{\Delta i^2}$, $\bar{i}$ и Δf , можно измерить величину заряда электрона e . В работе [15] были проведены такие измерения и получено значение e , четыре значащие цифры которого совпали с числом, полученным в опытах Милликена. Формулы (15.14) и (15.15) справедливы лишь для тока насыщения катода; при ограничении эмиссии объемным зарядом выход отдельных электронов уже нельзя рассматривать как совершенно независимые события. Флуктуации термотока при этом уменьшаются (депрессия дробового эффекта).

Соотношение (15.5) оправдывается на опыте, если измерения производить на достаточно больших частотах f , примерно при $f > 100$ гц. На меньших частотах флуктуации тока могут быть в десятки раз больше, чем по (15.15). Дело в том, что помимо дробового эффекта имеются еще другие причины изменения термотока со временем, меняющие его более медленно и поэтому проявляющиеся лишь при измерениях в области малых частот. Эти более медленные изменения термотока называют эффектом мерцания (фликер-эффектом). Мы не будем рассматривать физические причины, вызывающие фликер-эффект; этот вопрос изложен, например, в работе [563].

§ 16. Приведенный коэффициент прозрачности диода

Полученное в предыдущем параграфе уравнение для $j(T)$, вообще говоря, не есть еще уравнение для плотности тока, протекающего через диод, даже при условии отбора тока насыщения катода. Это связано с тем, что при выводе формулы $j(T)$ не учитывались процессы отражения термоэлектронов на аноде. Учтем указанный эффект и выведем уравнение для тока в плоском диоде.

Рассмотрим для простоты диод с достаточно малым межэлектродным расстоянием, таким, чтобы можно было пренебречь объемным зарядом электронов. Пусть температура первого электрода равна T_1 , а второго электрода — T_2 , работа выхода первого электрода — φ_1 и второго электрода — φ_2 , а внешняя разность потенциалов между электродами V_n такова, что энергетическая диаграмма диода имеет вид, показанный на рис. 62.

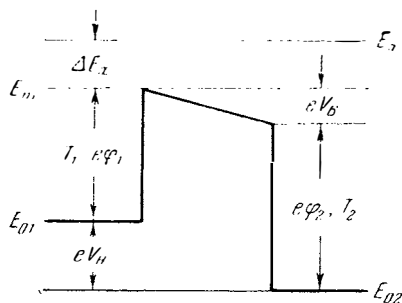


Рис. 62.

Очевидно, что в токе через диод будут участвовать только те электроны, для которых полная энергия E_x , связанная с нормальной компонентой импульса вне тела, превышает энергию покоящегося электрона E_m , находящегося в том месте, где потенциальная энер-

гия максимальна. Для случая, изображенного на рис. 62, E_x должна быть больше, чем энергия электрона, находящегося у поверхности первого электрода: $E_x \geq E_m$. Обозначим средние коэффициенты отражения термоэлектронов, имеющих энергии $E_x \geq E_m$, на поверхностях первого и второго электродов через $\bar{R}_1$ и $\bar{R}_2$; коэффициенты прозрачности соответственно будут $\bar{D}_1 = 1 - \bar{R}_1$ и $\bar{D}_2 = 1 - \bar{R}_2$. Будем полагать их для потоков электронов, движущихся снаружи внутрь и изнутри наружу, как это обычно делается, равными друг другу.

Коэффициенты могут зависеть от величин энергий электронов, связанных с нормальными компонентами импульсов у поверхностей тел, т. е. от $E_x - E_m = \Delta E_x$ у первого тела и от $\Delta E_x + e(\varphi_1 - \varphi_2 + V_n)$ у второго тела. Средние же величины коэффициентов могут быть функциями средних значений величин ΔE_x у первого и $\Delta E_x + e(\varphi_1 - \varphi_2 + V_n)$ у второго электродов при заданном законе распределения по ΔE_x . Вводя полную внутреннюю разность потенциалов

$$V_b = \varphi_1 - \varphi_2 + V_n = \varphi_1 - \varphi_2 - |V_n|, \quad (16.1)$$

имеем

$$\left. \begin{aligned} \bar{D}_1 &= \bar{D}_1(\Delta E_x), & \bar{R}_1 &= \bar{R}_1(\Delta E_x), \\ \bar{D}_2 &= \bar{D}_2(\Delta E_x + eV_b), & \bar{R}_2 &= \bar{R}_2(\Delta E_x + eV_b). \end{aligned} \right\} \quad (16.2)$$

Пусть плотность потока электронов с энергиями $E_x \geq E_m$, падающих изнутри первого электрода на его границу с вакуумом,

равна $v_1(T_1)$. Из потока $v_1(T_1)$ выйдет через поверхность первого электрода и упадет на поверхность второго электрода поток $v_1(T_1) \bar{D}_1(\bar{\Delta E}_x)$. Из него во второй электрод уйдет поток $v_1(T_1) \bar{D}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{D}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)$, а поток $v_1(T_1) \bar{D}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)$ отразится и вернется обратно к первому электроду, частично на нем отразится, отраженная часть потока опять направится ко второму электроду, частично в него уйдет, а частично отразится и так далее. Легко видеть, что поток термоэлектронов, уходящий во второй электрод при втором падении, равен

$$v_1(T_1) \bar{D}(\bar{\Delta E}_x) \bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B) \bar{R}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{D}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B),$$

при третьем падении —

$$v_1(T_1) \bar{D}_1(\bar{\Delta E}_x) [\bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B) \bar{R}_1(\bar{\Delta E}_x)]^2 \bar{D}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B),$$

при n -м падении —

$$v_1(T_1) \bar{D}_1(\bar{\Delta E}_x) [\bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B) \bar{R}_1(\bar{\Delta E}_x)]^{n-1} \bar{D}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B).$$

Очевидно, плотность полного потока электронов, уходящего во второй электрод $v_{12}(T_1)$, равна пределу суммы всех потоков электронов, ушедших через 1 см^2 во второй электрод при $n \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} v_{12}(T_1) &= v_1(T_1) \bar{D}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{D}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B) \times \\ &\times \{1 + \bar{R}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B) + [\bar{R}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)]^2 + \\ &+ \dots + [\bar{R}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)]^{n-1} + \dots\} = \\ &= v_1(T_1) \frac{\bar{D}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{D}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)}{1 - \bar{R}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)} = v_1(T_1) \bar{D}_{12}(V_B). \end{aligned} \quad (16.3)$$

В этом расчете принималось, что коэффициенты $\bar{R}_1(\bar{\Delta E}_x)$ и $\bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)$ при первом, втором и т. д. падениях потока термоэлектронов одинаковы. Это верно лишь в том случае, если распределение термоэлектронов по энергиям не изменяется при отражении. Это возможно, если коэффициенты отражения R и прозрачности D не зависят от энергии. Для энергий до $\sim 1,5 \text{ эв}$ в частном случае монокристаллов тантала это будет показано в § 20.

Рассуждения, аналогичные проведенным выше, можно продолжить и для электронов, эмитируемых вторым электродом, и подсчитать плотность потока термоэлектронов v_{21} , уходящего из второго электрода в первый. Она окажется равной

$$v_{21}(T_2) = v_2(T_2) \frac{\bar{D}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{D}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)}{1 - \bar{R}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)} = v_2(T_2) \bar{D}_{21}(V_B). \quad (16.4)$$

Очевидно, что в формулах (16.3) и (16.4) коэффициенты $\bar{D}_{12}(V_B)$ и $\bar{D}_{21}(V_B)$ определяют доли потоков термоэлектронов, уходящих из первого электрода во второй и из второго в первый, из полных потоков электронов, падающих изнутри первого и второго электродов на их границы с вакуумом. Из сравнения формул (16.3) и (16.4) следует, что

$$\bar{D}_{12} = \bar{D}_{21} = \frac{\bar{D}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{D}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)}{1 - \bar{R}_1(\bar{\Delta E}_x) \bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B)}. \quad (16.5)$$

Будем называть эту величину приведенным или комбинированным коэффициентом прозрачности диода.

Как видно из (16.5), комбинированный коэффициент определяется коэффициентами прозрачности обоих электродов диода и может зависеть от внутренней, а следовательно, и от внешней разности потенциалов V_H .

Выражение для комбинированного коэффициента прозрачности получено для плоского диода, в котором все электроны, отраженные от одного электрода, попадают на другой. Аналогичная картина движения электронов реализуется в цилиндрическом и сферическом диодах при условии, что радиусы электродов существенно превосходят межэлектродное расстояние. Поэтому и для таких диодов доля потока электронов, уходящая от одного электрода к другому, также определяется полученным выше комбинированным коэффициентом прозрачности.

Положение меняется, если радиус первого электрода мал по сравнению с радиусом второго электрода. В этом случае вероятность попадания электрона, отраженного на втором электроде, обратно на первый очень мала; многократные отражения электронов происходят преимущественно на аноде, так что практически все эмитированные первым электродом электроны уйдут во второй. Поэтому фактически будем иметь: $\bar{D}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B) \approx 1$; $\bar{R}_2(\bar{\Delta E}_x + eV_B) \approx 0$ и поэтому

$$\bar{D}_{12} \approx \bar{D}_1. \quad (16.6)$$

Таким образом, роль отражений на аноде существенно определяется конструкцией диода.

Полный ток, протекающий через плоский диод i_d , будет равен $e(v_{12} - v_{21})$, т. е.

$$i_d = Se\bar{D}_{12}[v_1(T_1) - v_2(T_2)],$$

где S — площадь поверхности электродов. Если $\varphi_1 > \varphi_2 + |V_n|$, то

$$\nu_1(T_1) = \frac{A_0}{e} T_1^2 \exp \left[-\frac{e\varphi_1}{kT_1} \right]$$

и

$$\begin{aligned} \nu_2(T_2) &= \frac{A_0}{e} T_2^2 \exp \left[-\frac{e}{kT_2} \{ \varphi_2 + (\varphi_1 - \varphi_2 - V_n) \} \right] = \\ &= \frac{A_0}{e} T_2^2 \exp \left[-\frac{e(\varphi_1 - V_n)}{kT_2} \right]. \end{aligned}$$

Тогда

$$i_d = SA_0 \bar{D}_{12} \left\{ T_1^2 \exp \left[-\frac{e\varphi_1}{kT_1} \right] - T_2^2 \exp \left[-\frac{e(\varphi_1 - V_n)}{kT_2} \right] \right\}. \quad (16.7)$$

Нетрудно получить выражение для i_d и в случае $\varphi_1 < \varphi_2 + |V_n|$:

$$i_d = SA_0 \bar{D}_{12} \left\{ T_1^2 \exp \left[-\frac{e(\varphi_2 + V_n)}{kT_1} \right] - T_2^2 \exp \left[-\frac{e\varphi_2}{kT_2} \right] \right\}. \quad (16.8)$$

§ 17. Измерение термоэлектронных характеристик веществ

В формулу (12.1) для термоэмиссионного тока с некоторой поверхности тела наряду с универсальными постоянными входят два параметра, характеризующие ее термоэмиссионные свойства, — работа выхода φ и средний коэффициент отражения электронов $\bar{R}$. Определяющее влияние на величину термотока, как легко видеть из (12.1), оказывает работа выхода. Так, например, для катода с работой выхода, равной 4,5 эв (например, поликристаллический вольфрам), при $T = 2000^\circ \text{ К}$ изменение φ всего на 10% приводит к изменению термотока на целый порядок, а изменение φ вдвое меняет j в $3 \cdot 10^5$ раз. Увеличение же $\bar{R}$, равного для поликристаллического вольфрама $\sim 0,15$ [16], в два раза вызвало бы изменение термотока лишь на 20%.

Рассмотрим экспериментальные методы определения термоэмиссионных постоянных $\bar{R}$ и φ , а также температурного коэффициента φ , т. е. $\alpha = \frac{d\varphi}{dT}$.

1. Метод определения $\bar{R}$. К настоящему времени имеется небольшое число работ по определению среднего коэффициента отражения термоэлектронов с ряда поликристаллических и монокристаллических эмиттеров. Рассмотрим работу Д. Г. Булыгинского [16], в которой измерен коэффициент отражения термоэлектронов с поликристаллического вольфрамового катода. Остановимся кратко лишь на идее метода, использованного в этой работе.

Пусть имеется катод K в виде полого цилиндра с узкой прорезью S_1 , параллельной его оси (рис. 63). Катод окружен анодом A в виде коаксиального с ним цилиндра, также с прорезью S_2 , параллельной оси цилиндра. Против щели в аноде расположен

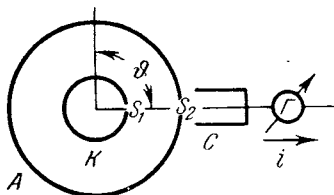


Рис. 63.

жестко с ним связанный, но электрически изолированный коллектор C . Анод с коллектором могут вращаться, так что коллектор можно расположить либо против щели в катоде, либо против его наружной поверхности. Измеряя плотность тока, эмитируемого наружной поверхностью катода j , а также плотность тока, выходящего из щели, $j_{щ}$,

можно определить коэффициент отражения электронов $\bar{R}$ при условии, что в полости катода имеется почти равновесный электронный газ. Для того чтобы это условие выполнялось, площадь прорези в катоде должна быть достаточно мала по сравнению с площадью внутренней поверхности катода. Плотность тока, выходящего из щели, очевидно, равна:

$$j_{щ} = \frac{1}{4} n \bar{v} e, \quad (17.1)$$

где n — концентрация равновесного электронного газа, $\bar{v}$ — средняя скорость теплового движения электронов в полости. Из условия равновесия электронного газа также вытекает, что внутри полости катода количество электронов, эмитируемых единицей его поверхности в единицу времени $\frac{j}{e}$, в точности равно числу электронов, упавших на ту же поверхность и ушедших внутрь катода за то же время:

$$\frac{1}{4} n \bar{v} (1 - \bar{R}') = \frac{j}{e}, \quad (17.2)$$

где $\bar{R}'$ — средний коэффициент отражения электронов на поверхности катода, упавших на нее из полости катода. Но коэффициент отражения электронов от потенциального порога не зависит от того, падают ли на него электроны со стороны потенциального ящика ($\bar{R}'$) или извне ($\bar{R}''$), т. е. (см. § 16):

$$\bar{R}' = \bar{R}'' = \bar{R}. \quad (17.3)$$

Тогда из (17.1) и (17.2), учитывая (17.3), вытекает:

$$\bar{D} = 1 - \bar{R} = \frac{j}{j_{щ}}. \quad (17.4)$$

Таким образом, вращая анод и соединенный с ним коллектор и определяя ток i в цепи последнего, можно измерить зависимость этого тока от угла поворота коллектора φ . В идеальном случае при бесконечно большой разрешающей способности прибора зависимость $i(\varphi) = j(\varphi)S$, где S — площадь щели в аноде, изобразится кривой, показанной на рис. 64, из которой легко, пользуясь формулой (17.4), найти величину $\bar{R}$. В работе [16] показано, как можно измерить $\bar{R}$ и в реальном приборе с конечной разрешающей способностью. По данным [16] для вольфрамового катода $\bar{R} \cong 0,15$. Заметим еще раз, что это значение $\bar{R}$ получено для поликристаллического образца и потому, может быть, несколько завышено из-за наличия полей пятен.

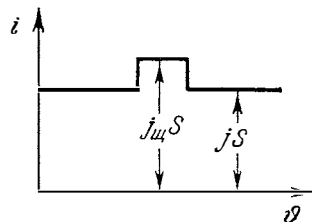


Рис. 64.

Помимо рассмотренного выше метода коэффициент отражения измерялся также методом пучка (см. § 36). Можно показать, однако, что средние коэффициенты отражения потока термоэлектронов, падающих на границу эмиттера с вакуумом со всевозможными значениями тангенциальных составляющих, и направленного потока медленных первичных электронов, вообще говоря, не тождественны.

Кроме указанных методов, возможно получить некоторые сведения о коэффициенте отражения [519] из изучения так называемых «периодических отступлений термотока от прямой Шоттки» (см. § 18).

2. Методы определения работы выхода. Величина $e\varphi$ (истинная работа выхода), входящая в (12.1), в адиабатическом и в одноэлектронном приближении равна разности энергий $E_a - E_0$. Здесь E_a — энергия электрона, покоящегося вне тела у его поверхности на расстоянии, где силами, действующими на электрон со стороны этой поверхности, можно пренебречь (т. е. за пределами поля сил работы выхода); E_0 — энергия, соответствующая уровню электрохимического потенциала системы электронов внутри тела. Вследствие некоторых трудностей измерения истинной работы выхода для характеристики термоэлектронных свойств поверхности пользуются и несколько иными величинами, также называемыми работами выхода (см. ниже).

В настоящем параграфе мы рассмотрим только те методы определения работы выхода, которые основаны на использовании явления термоэмиссии, а также контактной разности потенциалов.

а) Метод полного тока. Как было показано выше, ток насыщения i , эмитируемый термокатодом с поверхностью S ,

равен

$$i = jS = SA_0\bar{D}T^2 \exp\left[-\frac{e\varphi(T)}{kT}\right].$$

Отсюда путем логарифмирования и подстановки численных значений входящих универсальных величин получим

$$\varphi(T) = \frac{T}{5040} (\lg A_0 + \lg \bar{D} - \lg \frac{i}{ST^2}), \quad (17.5)$$

где $\lg A_0 = 2,025$. Так как величина $\bar{D}$ почти для всех эмиттеров неизвестна, формула (17.5) не позволяет определить величину φ . Однако можно найти приближенное значение $\varphi_{\text{пт}}$, если положить $\bar{D} = 1$, т. е.

$$\varphi_{\text{пт}}(T) = \frac{T}{5040} (2,025 - \lg \frac{i}{ST^2}). \quad (17.6)$$

Поскольку в действительности $\bar{D} < 1$, т. е. $\lg \bar{D} < 0$, постольку определенная таким образом работа выхода $\varphi_{\text{пт}}$ завышена по сравнению с ее истинным значением $\varphi_{\text{ист}}$:

$$\varphi_{\text{пт}} = \varphi_{\text{ист}} - \frac{T}{5040} \lg \bar{D} > \varphi_{\text{ист}}. \quad (17.7)$$

Но, по-видимому, $\bar{D}$ не очень сильно отличается от единицы, поэтому допущенная ошибка $\Delta\varphi$ в определении $\varphi_{\text{ист}}$ будет невелика. Так, если предположить, что $\bar{D} = 0,5$ (и это меньше истинного значения $\bar{D}$), легко получить, что при $T \simeq 1000^\circ \text{K}$ $\Delta\varphi = \varphi_{\text{пт}} - \varphi_{\text{ист}} = 0,06 \text{ э}$. Таким образом, ошибка в измерении величины $\varphi_{\text{ист}}$ методом полного тока составляет сотые доли вольта. Используя $\varphi_{\text{пт}}$, уравнение для плотности термоэмиссионного тока можно переписать в виде

$$j = A_0 T^2 \exp\left[-\frac{e\varphi_{\text{пт}}}{kT}\right]. \quad (17.8)$$

Согласно (17.8) $\varphi_{\text{пт}}$ является единой комбинированной характеристикой термоэмиссионных свойств эмиттера при данной температуре. Величина $\varphi_{\text{пт}}$, как указано выше, несколько больше $\varphi_{\text{ист}}$ и неким образом включает $\bar{D}$. Если воспользоваться (17.8), то для всех эмиттеров можно составить одну таблицу $j(\varphi_{\text{пт}}, T)$ или построить график $j_{\text{пт}}(T)$ для разных значений $\varphi_{\text{пт}}$. На рис. 65 дано такое семейство кривых $j(T)$ для интервала температур $300^\circ \text{K} < T < 3000^\circ \text{K}$ и для $0,8 \text{ э} \leq \varphi_{\text{пт}} \leq 7 \text{ э}$. Приведенное семейство кривых $j(T)$ удобно для оценок зависимости $j(T, \varphi_{\text{пт}})$, $T(j, \varphi_{\text{пт}})$ и $\varphi_{\text{пт}}(j, T)$ на практике.

б) Метод прямых Ричардсона. В § 15 было показано, что в случае, когда температурная зависимость работы

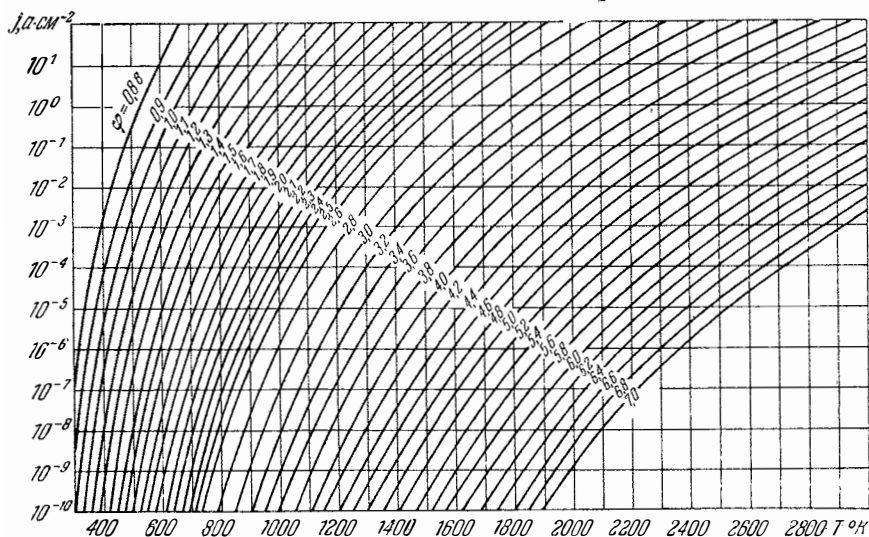


Рис. 65.

выхода может быть аппроксимирована линейной функцией (см. формулу (15.7)), уравнение для термотока принимает вид

$$j = A_1 T^2 \exp \left[-\frac{e\psi}{kT} \right],$$

где

$$\psi(T) = \psi_{\text{ист}}(T_0) - \alpha T_0.$$

При этом зависимость $\lg \frac{j}{T^2}$ от $\frac{e}{kT}$ должна изображаться прямой линией, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен ψ (рис. 61). Найденная таким путем величина ψ есть приведенная или ричардсоновская работа выхода. Много лет этот метод являлся единственным при определении величины работы выхода [до введения зоммерфельдовской термоэлектронной постоянной A_0 (1928 г.) и установления ее универсальности]. Достоинство метода прямых Ричардсона состоит в том, что полученная таким путем величина работы выхода не искажена влиянием неучета коэффициента прозрачности $\bar{D}$ поверхности. Однако, так же как и в методе полного тока, она не равна истинной работе выхода катода. Допускаемая ошибка $\Delta\psi = \alpha T_0$. В случае, когда $\alpha > 0$, $\psi < \psi_{\text{ист}}$ и, наоборот,

при $\alpha < 0$ $\psi > \varphi_{\text{ист}}$. Абсолютная величина ошибки зависит от абсолютного значения α . Для металлов $|\alpha| \approx 10^{-5} \text{ в} \cdot \text{град}^{-1}$, так что при $T \approx 1000^\circ \text{ К}$ $|\Delta\varphi| \approx 10^{-2} \text{ в}$, т. е. ошибка при определении истинной работы выхода металлических эмиттеров методом прямых Ричардсона примерно такая же, что и в методе полного тока. Для некоторых полупроводников $|\alpha| \approx (10^{-4} - 10^{-3}) \text{ в} \cdot \text{град}^{-1}$, так что $|\Delta\varphi| = (0,1 - 1) \text{ в}$, т. е. ошибка может быть очень велика. Поэтому для полупроводников для оценки истинной работы выхода предпочтительно пользоваться методом полного тока.

При измерении работы выхода методом прямых Ричардсона из экспериментальных данных также определяется ричардсоновская термоэлектронная постоянная A_1 , которая, в отличие от зоммерфельдовской постоянной A_0 , не является универсальной постоянной, а согласно (15.9) пропорциональна коэффициенту прозрачности $\bar{D}$ и для монокристаллов экспоненциально зависит от температурного коэффициента работы выхода α . Значения $\bar{D}$, как указано выше, не сильно отличаются от единицы. Коэффициент α , как сказано выше, для разных катодов может быть положительным либо отрицательным и изменяется в широких пределах по абсолютной величине. Это приведет к тому, что экспериментально найденные значения A_1 для разных веществ могут быть и больше и меньше A_0 . Эти различия невелики для металлов, у которых коэффициент α мал. Для монокристаллических металлических эмиттеров значения A_1 заключены в пределах $15 - 350 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$. Для поликристаллических металлических катодов величины A_1 зависят также от пятнистости катода и шероховатости его поверхности и могут существенно отличаться от A_0 уже по этим причинам.

Для полупроводников область значений α велика, так что значения A_1 для разных веществ различаются между собой даже на несколько порядков.

Для того чтобы еще раз указать на связь рассмотренных выше двух термоэлектронных работ выхода с истинной работой выхода, приведем следующее соотношение:

$$j = A_0 (1 - \bar{R}) T^2 \exp \left[-\frac{e\varphi_{\text{ист}}}{kT} \right] = A_0 T^2 \exp \left[-\frac{e\varphi_{\text{пт}}}{kT} \right] = A_1 T^2 \exp \left[-\frac{e\psi}{kT} \right].$$

Таким образом, для характеристики термоэмиссионной способности поверхности эмиттера в некотором диапазоне температур в случае, если оправдывается линейная аппроксимация температурной зависимости работы выхода, нужно задавать две величины:

либо $\varphi_{\text{пт}}(T_0)$ и $\frac{d\varphi_{\text{пт}}}{dT}$ (в методе полного тока), либо ψ и A_1 (в методе

прямых Ричардсона). Отметим, что в различных статьях приводятся значения термоэлектронной работы выхода, измеренные каким-либо одним из указанных методов, и даже не всегда оговаривается, каким именно. Это затрудняет сопоставление результатов, полученных в разных работах. В ряде сводных таблиц и справочников также нередко приводятся различные термоэлектронные работы выхода без указания метода измерений, см., например, [17].

в) К а л о р и м е т р и ч е с к и й м е т о д. Этот метод основывается на том, что эмиссия электронов термокатодом связана с затратой энергии — теплоты испарения электронов, которая определяется работой выхода катода. Поэтому тепловой баланс катода при отборе от него тока термоэмиссии не равен балансу при запирающем токе. В случае, когда ток термоэмиссии заперт ($j = 0$), а теплопроводностью вводов можно пренебречь, энергия, выделяющаяся в прямонакальном катоде в виде джоулева тепла, в состоянии равновесия расходуется только на тепловое излучение, т. е.

$$I_0^2 R = S a \sigma T_0^4, \quad (17.9)$$

где I_0 — ток накала катода, R — его сопротивление, S — поверхность катода, σ — постоянная Стефана — Больцмана, T_0 — температура катода, a — коэффициент излучения данного тела при данной температуре T_0 . При отборе тока термоэмиссии ($j \neq 0$) энергия, выделяющаяся в катоде, расходуется не только на тепловое излучение, но и на испарение (эмиссию) электронов. Поэтому, если ток накала катода оставить неизменным (т. е. равным I_0), температура окажется ниже, чем при $j = 0$. Для поддержания же прежней температуры T_0 потребуется увеличить ток накала I_0 на некоторую величину ΔI , т. е.

$$(I_0 + \Delta I)^2 R = S a \sigma T_0^4 + q_i \frac{j S}{e}, \quad (17.10)$$

где q_i — средняя теплота испарения электронов при термоэмиссии. Обычно $\Delta I \ll I_0$, тогда формулу (17.10) можно переписать в виде

$$I_0 R + 2 I_0 R \Delta I = q_i \frac{j S}{e} + S a \sigma T_0^4. \quad (17.11)$$

Из (17.11), учитывая (17.9), получим

$$2 I_0 R \Delta I = q_i \frac{j S}{e}. \quad (17.12)$$

Но средняя теплота испарения электронов равна

$$q_i = e \varphi + 2 k T_0. \quad (17.13)$$

(В § 20 будет показано, что средняя кинетическая энергия электронов в потоке равна $2kT$.) Тогда из (17.12) и (17.13) следует:

$$\varphi = \frac{2I_0 R \Delta I}{jS} - \frac{2kT_0}{e}. \quad (17.14)$$

Измеряя входящие в формулу (17.14) величины, можно определить φ . Получаемая таким путем величина работы выхода является истинной и, следовательно, не искажена ни влиянием температурной зависимости работы выхода, ни отсутствием знаний о коэффициенте прозрачности $\bar{D}$. Однако реализация этого метода на практике достаточно сложна [18]. Из-за этого калориметрический метод используется редко.

г) Метод контактной разности потенциалов. Как указано в § 8, существующая между поверхностями двух электродов внутренняя разность потенциалов V_v определяется, во-первых, приложенной внешней разностью потенциалов V_n и, во-вторых, контактной разностью потенциалов $V_{крп}$, т. е.

$$V_v = V_n + V_{крп}. \quad (17.15)$$

Из (17.15) следует, что при $V_v = 0$ $|V_n| = |V_{крп}|$. Но $V_{крп} = \varphi_A - \varphi_K$. Поэтому, измерив внешнее напряжение V_n при $V_v = 0$ и определив таким образом контактную разность потенциалов, можно, зная работу выхода одного из электродов, найти ее для другого электрода. Существует несколько способов измерения $V_{крп}$. Из них мы рассмотрим только два: метод Томсона — Зисмана и метод смещения вольтамперных характеристик.

Рассмотрим сначала первый из указанных методов. При наличии электрического поля, создаваемого разностью потенциалов V_v между двумя электродами, на них находится заряд q , определяемый емкостью C конденсатора, образуемого этими электродами:

$$q = C V_v. \quad (17.16)$$

При вибрации электродов, приводящей к периодическим изменениям расстояния между ними, емкость C также периодически меняется. При фиксированной разности потенциалов V_v это приведет согласно (17.16) к периодическим изменениям заряда q , в результате чего во внешней цепи появится переменный ток $i(t)$:

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{dC}{dt} V_v.$$

Эффект появления переменного тока может быть обнаружен, например, с помощью телефона, включенного в цепь последовательно с конденсатором. Ток в цепи протекать не будет только при условии, что $V_n = 0$, т. е. $|V_n| = |V_{крп}|$. Поэтому, изменяя внешнее

напряжение V_n и регистрируя переменный ток в цепи конденсатора, можно подобрать V_n равным $V_{крп}$.

Обратимся к методу смещения вольтамперных характеристик. Рассмотрим вольтамперную характеристику диода $\lg i = f(V_n)$. Пусть $\varphi_K = \varphi_A$, так что $V_{крп} = 0$, и ток эмиссии катода настолько мал, что можно пренебречь объемным зарядом. Тогда при $V_n \geq 0$ все электроны, эмитируемые катодом, достигают анода, и ток i равен току насыщения катода. При $V_n < 0$, по мере роста абсолютного значения V_n , анодный ток уменьшается, причем, как будет показано в § 20, зависимость $\lg i = f(V_n)$ линейна. Поэтому при указанных выше допущениях зависимость $\lg i = f(V_n)$ должна изображаться графиком, состоящим из двух прямолинейных участков — горизонтального и наклоненного к оси абсцисс, которые пересекаются при $V_n^* = 0$ (рис. 66, кривая 1). В случае $\varphi_K \neq \varphi_A$ к внешней разности потенциалов добавляется контактная разность потенциалов $V_{крп}$, которая при $\varphi_A < \varphi_K$ ускоряет электроны, эмитируемые катодом, а при $\varphi_A > \varphi_K$, наоборот, тормозит их. В результате зависимость $\lg i(V_n)$ окажется смещенной по оси абсцисс на величину контактной разности потенциалов, так что излом

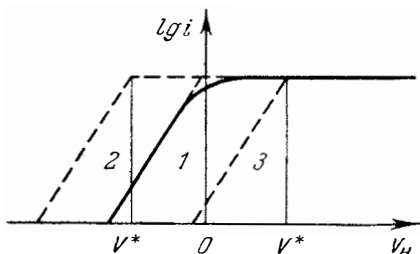


Рис. 66.

кривой $\lg i = f(V_n)$ будет иметь место при внешней разности потенциалов $|V_n^*| = |V_{крп}|$, причем при $\varphi_A < \varphi_K$ $V_n^* < 0$ (рис. 66, кривая 2), тогда как при $\varphi_A > \varphi_K$ $V_n^* > 0$ (кривая 3). В реальных условиях в силу разных причин зависимость $\lg i = f(V_n)$ не имеет резкого излома, а характеризуется плавной переходной областью. В этом случае величина $V_{крп}$ определяется по пересечению экстраполированных прямолинейных участков кривой $\lg i = f(V_n)$. Строго говоря, если температуры катода и анода не одинаковы, то необходимо ввести поправку [22] на термо-э. д. с. между электродами; однако в случае металлических электродов эта поправка мала. Из определенной указанным методом величины $V_{крп}$ и известной работы выхода одного из электродов можно найти работу выхода второго.

Одним из удобных вариантов метода смещения вольтамперных характеристик является метод электронного пучка, предложенный Андерсоном [19]. В этом варианте пучок электронов из электронной пушки падает на исследуемую мишень; измеряется ток на мишень в зависимости от задерживающей разности потенциалов между катодом пушки и мишенью. В отличие от метода, в котором исследуемая мишень является эмиттером, в методе

Андерсона определение контактной разности потенциалов можно проводить в области температур, где собственная термоэмиссия изучаемого вещества еще практически отсутствует.

Методы, основанные на исследовании контактной разности потенциалов, особенно удобны в том случае, если измеряется не сама работа выхода мишени, а ее изменение под влиянием тех или иных факторов, например, покрытия чужеродными атомами или изменения температуры мишени.

д) Электронно - оптические методы исследования термокатодов. Для многих задач существенно знание локальной величины работы выхода малых областей поверхности термоэмиттеров. В этом случае используются методы электронной эмиссионной микроскопии [569]. Обычно принималось, что картина, наблюдаемая на экране эмиссионного микроскопа, соответствует распределению эмиссии катода; несоответствие же определяется лишь техническими параметрами прибора

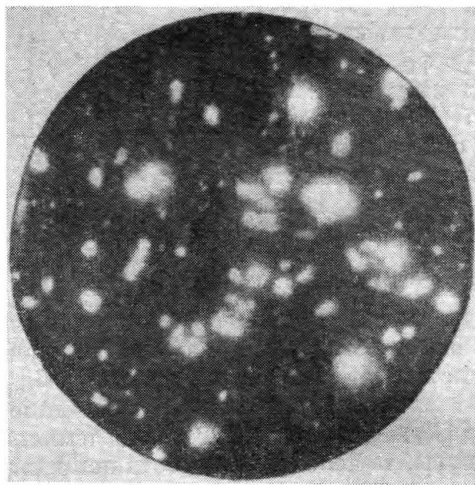


Рис. 67.

(точностью юстировки электронных линз, напряженностью внешнего поля и т. д.). Однако в ряде работ Г. В. Спивака с сотрудниками [299, 569] было детально выяснено, как неоднородности поверхности эмиттера механического или электрического характера искажают эмиссионное изображение. Была выведена формула, связывающая распределение тока в плоскости экрана эмиссионного микроскопа $j(xM, yM)$ (M — увеличение прибора) с распределением собственной удельной эмиссии катода $j_0(x, y)$,

учитывающая микрополе на поверхности эмиттера, обусловленное контактными полями пятен (см. § 22), микрогеометрией, вариацией локального объемного заряда и зарядкой плохо проводящих частей поверхности.

Если в экране эмиссионного электронного микроскопа сделать небольшое отверстие, то ток, проходящий в это отверстие, можно измерить, например, с помощью цилиндра Фарадея. В ряде работ [569] описана автоматическая схема, позволяющая сразу же без смещения катода получать на экране осциллографа кривую $j(xM)$.

Если тем или иным способом измерить $j(xM, yM)$ в центре эмиссионного пятна (при достаточно гладкой поверхности) достаточно больших размеров, то можно считать, что $M^2 j(xM, yM) \approx j_0(x, y)$. Для термоэмиттеров, изучаемых в эмиссионном микроскопе, $j_0(x, y)$ определяется формулой (12.1). Следовательно, зная $j_0(x, y)$, можно легко определить $\varphi(x, y)$. На рис. 67 приведено эмиссионное изображение L -катода (см. § 26)

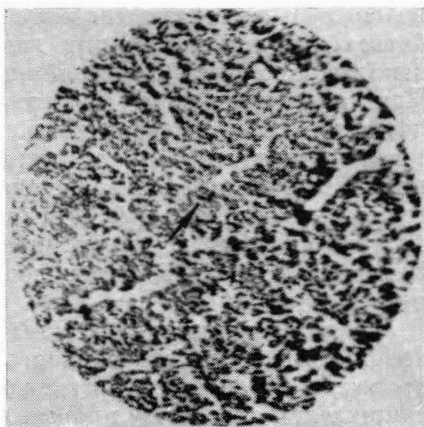


Рис. 68.

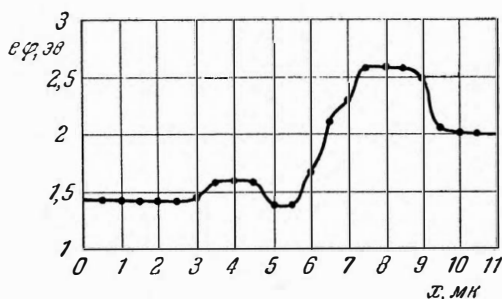


Рис. 69.

с увеличением $2000 \times$ (температура катода 1175°C) [570]. Работа выхода наиболее активных эмиссионных центров равна $2,5 \text{ эв}$; значения $\varphi(x, y)$ лежат в пределах от $2,5$ до $3,3 \text{ эв}$. На рис. 68 приведено эмиссионное изображение оксидного катода ($M = 400 \times$; $T_K = 1060^\circ \text{K}$), а на рис. 69 — распределение

$\varphi(x)$ на участке, обозначенном стрелкой на рис. 68 [569], полученное с учетом микрополя на поверхности эмиттера, о котором сказано выше.

е) Измерение работы выхода граней монокристаллов. Укажем на один из методов исследования

термоэмиссии отдельных кристаллографических граней. Если взять, например, поликристаллическую вольфрамовую проволоку, то большинство микрокристаллов в ней имеет преимущественную ориентацию: направление с индексами (110) совпадает с осью проволоки. Путем соответствующей тепловой обработки можно добиться перекристаллизации вольфрамовой проволоки, роста на некотором ее участке (длиной порядка *см*) одного монокристалла. При этом направление (110) в монокристалле окажется также совпадающим с осью проволоки. Боковая поверхность цилиндра теперь будет состоять из меридиональных полосок, имеющих вдоль всего монокристалла одинаковое строение, соответствующее той или иной грани (*ikl*), причем два из трех индексов для таких проволок будут одинаковы, например (100), (110), (212) и т. д. Индексы (*ikl*) граней для полосок с различными азимутами будут разные.

Если такой цилиндрический монокристаллический катод расположить внутри коаксиального анода, в котором имеется узкая прорезь по одной из образующих, то при достаточном анодном напряжении сквозь эту прорезь будут пролетать термоэлектроны, испущенные лишь меридиональной полоской катода, расположенной против прорези в аноде. Таким образом, можно выделить термоток, идущий с части катода, представляющей одну из граней (*ikl*) монокристалла. Поворачивая нить относительно анода, можно исследовать термоэмиссию с различных граней, выходящих на боковую поверхность цилиндрического монокристаллического катода.

В последнее время, в связи с большими успехами в технике изготовления макроскопических монокристаллов, получают распространение методы изучения термоэмиссионных характеристик различных граней макроскопических монокристаллов.

Вырезая из такого монокристалла сферический катод и нагревая его тем или иным способом, можно исследовать распределение термотока по его поверхности и отсюда определить термоэмиссионные свойства элементов с различными (*ikl*). Впервые этот метод был применен в работе [564]. Можно также сделать катод в виде цилиндра, торцевая поверхность которого имеет данные (*ikl*), и исследовать термоэлектронные свойства этой грани. Используются также и другие методы [20].

Для исследования термоэлектронных свойств граней монокристаллов в последнее время используются текстурированные ленты.

ж) Некоторые особенности измерения работы выхода тугоплавких соединений. Помимо изучения термоэлектронной эмиссии элементов исследовалась, главным образом в последние годы, термоэмиссия тугоплав-

ких соединений (некоторые окислы, карбиды, нитриды, бориды и др.). Отметим некоторые особенности этих исследований. В большинстве работ объектом исследования были порошки изучаемых веществ, нанесенные в виде слоя на подложки из тугоплавких металлов (W, Mo, Ta), и лишь в небольшом числе работ изучались керамические таблетки и стержни без подложки. Во всех работах не указаны состав и структура поверхностных слоев исследованных веществ. В случае слоев на подложках при высоких

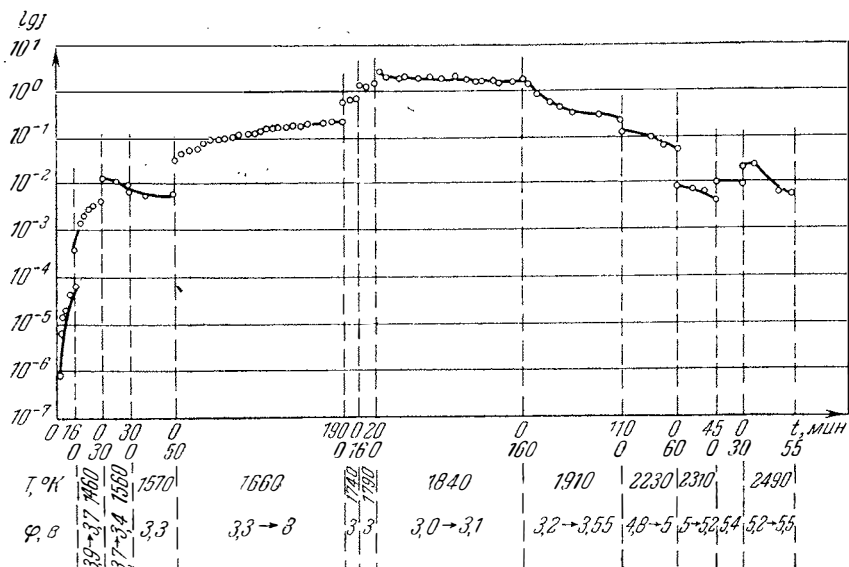


Рис. 70.

их температурах могут происходить химические реакции между материалами подложки и слоя, изменяющие объект исследования. Для того чтобы исключить это изменение, стараются подобрать такое вещество подложки, которое не реагирует с веществом слоя при температурах, используемых в опыте (подбирают так называемую совместимую с изучаемым веществом подложку). Некоторые из тугоплавких веществ разлагаются при высоких температурах, что также приводит к изменению объекта исследования — вместо вещества $A_n B_m$ в опыте изучается смесь веществ ($A_n B_m + n'A + m'B$). В ряде случаев испарение материала эмиттера, имеющее место в опыте, происходит неконгруэнтно, т. е. состав испарившегося материала не соответствует формуле $A_n B_m$; при этом объектом изучения также будет не вещество $A_n B_m$, но смесь $A_n B_m$ с A и B . Термоэмиссионные свойства катодов из тугоплавких

соединений зависят также от технологии их изготовления и от их предварительной тепловой обработки. В качестве иллюстрации изложенного выше на рис. 70 представлены результаты измерений плотности тока термоэмиссии (j измерялась в $a \cdot \text{см}^{-2}$) и значения работы выхода, определенной по методу полного тока, для TaV_2 в зависимости от температуры и времени прогрева, по [21].

Все эти обстоятельства затрудняют изучение термоэлектронной эмиссии и интерпретацию получаемых результатов для этого класса эмиттеров.

3. Измерение температурного коэффициента работы выхода.

Одним из косвенных методов оценки температурного коэффициента работы выхода $\alpha = \frac{d\phi}{dT}$ для монокристаллов является сравнение теоретического значения зоммерфельдовской и измеренного на опыте значения ричардсоновской термоэлектронных постоянных. Последняя, по (15.9), равна $A_1 = A_0 \bar{D} \exp \left[-\frac{e\alpha}{k} \right]$, откуда

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\ln \frac{A_0}{A_1} + \ln \bar{D} \right]. \quad (17.17)$$

Если бы для исследуемого эмиттера величина $\bar{D}$ была известна, то, измерив на опыте A_1 , по (17.17) можно было бы найти α . Но, как сказано выше, почти для всех эмиттеров $\bar{D}$ неизвестно. Поэтому приходится оценивать значение α , поступая аналогично тому, как это делается в методе определения работы выхода по полному току, т. е. полагая $\bar{D} = 1$; тогда

$$\alpha^* = \frac{k}{e} \ln \frac{A_0}{A_1}, \quad (17.18)$$

или, подставляя значения k , e , выражая α^* в $e \cdot \text{град}^{-1}$ и переходя к десятичным логарифмам, получим

$$\alpha^* = \frac{1}{5040} \lg \frac{A_0}{A_1}. \quad (17.19)$$

Так как $\bar{D} < 1$, то, очевидно, $\alpha^* > \alpha$. Этот метод, хотя и дает лишь верхний предел значений α , обладает тем достоинством, что позволяет дать оценку α для тех монокристаллических эмиттеров, для которых измерены A_1 .

Прямые методы определения величины и знака температурного коэффициента работы выхода сводятся к измерению изменения $\Delta\phi$ работы выхода при заданном изменении температуры ΔT исследуемого электрода; при этом, очевидно, $\alpha = \frac{\Delta\phi}{\Delta T}$. В большинстве работ по изучению α использовались те или иные варианты метода контактной разности потенциалов. Следует напомнить, что

в случае неравенства температур эмиттера и коллектора следует вводить поправку на величину термо-э.д.с. [22].

Естественно, что для правильного определения α , относящегося к определенному электроду, необходимо обеспечить неизменность состава его поверхности при температурах, при которых производятся измерения работ выхода, т. е. проводить эти измерения при достаточно высоком вакууме и в области низких температур.

Методика, аналогичная [22], применена в [23] для исследования ферромагнитной аномалии работы выхода никеля в интервале температур, содержащих точку Кюри.

В подавляющем большинстве исследований измерялся температурный коэффициент работы выхода поликристаллических электродов. В интересной работе [509] исследовались температурные коэффициенты работы выхода граней монокристалла вольфрама. Изменение работы выхода определялось по сдвигу кривых распределения термоэлектронов по скоростям при изменении температуры эмиттера (см. § 20).

4. Результаты измерений работы выхода. Определению величин работы выхода разных веществ, в основном металлов, посвящено большое число работ. Доверия заслуживают работы, в которых измерения проводились в приборах с достаточным вакуумом и хорошо очищенными исследуемыми катодами. Так, например, для платины различные исследователи находили $\bar{\varphi}$ в пределах от 3,87 до 6,7 в и лишь в 1936 г. [24] путем очень длительного прогрева платины в вакууме при температуре, близкой к температуре ее плавления, удалось получить чистую поверхность поликристаллической платины со значением $\bar{\varphi} = 5,32$ в. При плохой очистке поверхностей получался также очень большой разброс значений для ричардсоновской термоэлектронной постоянной A_1 .

К настоящему времени работы выхода измерены примерно для 60 элементов (главным образом металлов), для многих соединений и для некоторых пленочных катодов (см. § 21—25). Начаты исследования твердых растворов и сплавов. В основном измерения проведены для поликристаллических образцов, т. е. для катодов, поверхность которых представляет мозаику различных кристаллографических граней. Поэтому приводимые в работах значения работ выхода являются либо средними по току, либо средними по поверхности работами выхода (см. § 28). Наименьшей работой выхода из изученных элементов обладает цезий ($\bar{\varphi} = 1,87$ в), наибольшей — йод ($\bar{\varphi} = 6,80$ в); из исследованных металлов наибольшей работой выхода характеризуется платина, для которой $\bar{\varphi} = 5,32$ в. Таким образом, диапазон значений работ выхода $\bar{\varphi}$ элементов примерно равен 4 в. Для большинства металлов

$\bar{\varphi} \approx 4 \div 5$ в. Интервал значений работ выхода соединений и пленочных катодов даже несколько больше.

Библиографические данные о величинах работ выхода, полученных разными методами, для большинства изученных элементов, соединений и пленочных систем собраны в работе [17].

Существует несколько десятков работ по определению работ выхода для отдельных граней монокристаллов. Из проведенных исследований следует, что грани монокристаллов, имеющие различные кристаллографические индексы (ikl), обладают разными значениями φ , т. е. $\varphi = \varphi(ikl)$. В табл. 3 приводятся значения работ выхода $\varphi(ikl)$ для некоторых граней вольфрама, молибдена

Т а б л и ц а 3

Грань Металл	110	112	100	111	116	(*)
W	5,35 в	4,80 в	4,60 в	4,40 в	4,32 в	4,5 в
Mo	5,00 в	4,55 в	4,40 в	4,10 в	~ 4,0 в	4,3 в
Ta	4,80 в	4,3 ÷ 4,4 в	4,15 в	4,00 в	~ 3,9 в	4,1 в

и тантала по [518]. Кроме того, в последнем столбце (*) даны наиболее часто приводимые в литературе значения работ выхода для поликристаллических эмиттеров тех же металлов. Таким образом, величина работы выхода является константой, характеризующей не только вещество катода, но и структуру его поверхности. Поэтому и следует говорить не о работе выхода вещества или тела, а о работе выхода определенной поверхности тела. Обстоятельное рассмотрение исследований работ выхода различных граней для ряда металлов дано в [20]. Из этого рассмотрения следует, что для данного вещества работа выхода φ_{ikl} грани тем больше, чем плотнее расположены атомы на этой грани монокристалла.

Отметим, что не только термоэлектронные свойства разных граней кристалла данного вещества различны, но и многие другие их свойства различны. Так, например, различны теплоты испарения атомов и ионов; такие физико-химические процессы, как адсорбция и десорбция чужеродных атомов, миграция их по поверхности на разных гранях, протекают различно (обзор этих особенностей также рассмотрен в литературе, например, в [20]).

Для поликристаллических катодов величина $\bar{\varphi}$ будет, очевидно, некоторой средней из локальных значений этой величины для разных граней, образующих поверхность. При этом усреднение

работы выхода, измеренной разными методами, различно, и поэтому даже для катодов из данного материала значения Φ , получаемые в разных опытах, могут быть неодинаковы (см. § 28).

Из зависимости Φ от структуры поверхности, казалось бы, следует ожидать скачкообразного изменения Φ при изменении агрегатного состояния тела при его плавлении или затвердевании. Однако, как показали опыты В. Г. Большова и автора [25], выполненные в достаточно чистых вакуумных условиях, для меди, серебра и германия величина Φ при плавлении вещества не меняется, происходит только скачкообразное изменение температурного коэффициента работы выхода (рис. 71). Этот на первый взгляд противоречивый результат

получил следующее объяснение. Строго упорядоченная правильная структура поверхности существует только при $T = 0^\circ \text{ К}$. При $T > 0$ на поверхности всегда имеется некоторая равновесная степень беспорядка, которая растет при увеличении температуры. При T , близких к температуре плавления, поверхность уже, по-видимому, не имеет упорядоченного строения, т. е. поверхностный слой как бы не имеет определенной

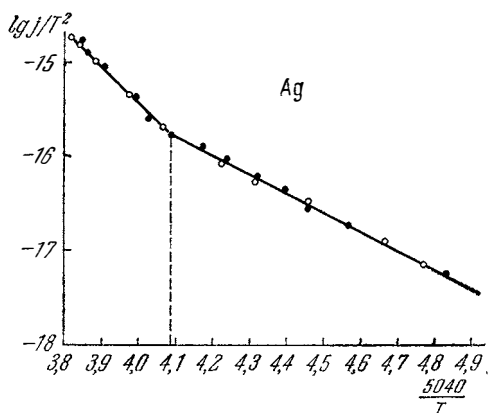


Рис. 71.

точки плавления. Скачкообразный переход упорядоченного состояния в неупорядоченное происходит только в объеме. Постепенно возрастающее с температурой нарушение упорядоченного строения грани монокристалла является, очевидно, одной из причин температурной зависимости работы выхода. При этом работа выхода разных граней должна стремиться к одному и тому же значению, соответствующему жидкости при температуре плавления. Действительно (см. раздел 5 этого параграфа), с ростом температуры Φ_{ikl} плотноупакованных граней убывает, для рыхлых граней — возрастает, а для граней с промежуточными значениями (i, k, l) Φ_{ikl} изменяется очень мало.

Несомненный интерес представляют начатые в последние годы исследования термоэмиссионных свойств сплавов. Примечателен факт, состоящий в том, что для некоторых сплавов, например, сплава вольфрам — молибден, работа выхода меньше, чем работа выхода компонентов сплава.

Были предприняты попытки установить соотношение между работами выхода ϕ и иными свойствами различных элементов, такими как атомный вес, порядковый номер, плотность, энергия решетки кристалла, теплота сублимации и др. [26]. Но, как указано выше, различные грани кристалла данного вещества могут иметь работы выхода, отличающиеся примерно на 1 эв, а наличие на поверхности тела мономолекулярного слоя чужеродных атомов (см. § 23) может приводить к изменению $e\phi$ на несколько эв. В то же время различия в работах выхода всех элементов заключены в пределах около 3,5 эв (а если исключить щелочные металлы, то в интервале менее двух эв). Это означает, что определяющее влияние на величину работы выхода катода оказывает структура и состояние его поверхности (см. § 27, а также работу [27]).

5. Результаты измерения температурного коэффициента работы выхода. Измерения температурного коэффициента работы выхода α , выполненные в основном в тридцатых и начале сороковых годов, были проведены для поликристаллических электродов в условиях недостаточно высокого вакуума. Результаты этих измерений противоречивы и не согласуются друг с другом не только в отношении величины, но даже и знака α (см., например, [28] и [29]). Из более поздних исследований α для поликристаллических образцов укажем на измерения этой величины для Mo и Ni, описанные в [30] и [31], выполненные на более высоком уровне экспериментальной техники (вакуум $(3-4) \cdot 10^{-9}$ тор; длительная, до 10 000 часов, тепловая обработка исследуемого электрода; более точные методы измерения, позволяющие зарегистрировать изменение ϕ меньше 10^{-3} в) и с улучшенным методом обработки результатов измерений (учет поправки на термо-э.д.с. по [22]). Согласно [31]

$$\alpha_{\text{Mo}} = \frac{d\phi_{\text{Mo}}}{dT} = (7,84 \pm 0,07) \cdot 10^{-5} \text{ в} \cdot \text{град}^{-1}.$$

Для ферромагнитных тел особый интерес представляет измерение температурного коэффициента работы выхода α в области температур, включающей точку Кюри θ . По теории С. В. Вонсовского [32] в этой точке α должно изменяться скачком, т. е. график зависимости $\phi(T)$ должен иметь излом. В работе [31] на опыте исследована эта зависимость для никеля и обнаружен предсказываемый теорией скачок α ; при этом

$$(\alpha)_{T < \theta} - (\alpha)_{T > \theta} = (-0,99 \pm 0,17) \cdot 10^{-5} \text{ в} \cdot \text{град}^{-1}.$$

В работе [509], как указано выше, выполнено измерение температурного коэффициента α_{ihl} работы выхода отдельных граней монокристалла вольфрама. Оказалось, что значения α_{ihl} для разных граней монокристаллов вольфрама различны не только по вели-

чине, но и по знаку. Для плотноупакованных граней (например, (112)) с большей работой выхода Φ_{ikl} коэффициент α_{ikl} убывает с ростом температуры, тогда как у рыхлых граней (например, (111) и (116)) с меньшей работой выхода, наоборот, возрастает. Для грани же (100) со средним значением работы выхода величина α_{ikl} мала.

§ 18. Влияние внешнего электрического поля на термоэлектронную эмиссию металлов

Из опыта известно, что ток термоэлектронной эмиссии i_s не имеет истинного насыщения и непрерывно возрастает при увеличении электрического поля у поверхности эмиттера. Объяснение этому явлению дано Шоттки [33]. Из условия эквипотенциальности поверхности проводника, как известно, вытекает, что сила электрического изображения, действующая на электрон со стороны металла, поляризованного этим электроном, равна $F_0 = \frac{e^2}{4x^2}$, где x — расстояние от

поверхности металла (рис. 72). Работа удаления электрона с расстояния x от металла до бесконечности, совершаемая против этой силы, равна

$$A(x) = \int_x^\infty \frac{e^2}{4(x')^2} dx' = \frac{e^2}{4x}. \quad (18.1)$$

Заметим, что эту работу нельзя представить как произведение

заряда e на потенциал некоторого поля, так как изменение заряда перемещаемого тела вызывает изменение работы, не пропорциональное заряду, но пропорциональное его квадрату.

Эти формулы для F_0 и для A справедливы лишь для таких расстояний от поверхности металла, на которых поверхность можно считать гладкой, т. е. можно пренебречь атомной структурой металла. На расстояниях порядка постоянной решетки a закон $F_0(x)$ должен быть иным, причем по классической теории металлов внутри металла сила F_0 должна обратиться в нуль. Следовательно, вблизи поверхности металла возрастание сил притяжения электрона при уменьшении расстояния должно прекратиться и смениться уменьшением, а внутри металла на глубине порядка постоянной решетки сила F_0 должна упасть до нуля (рис. 73). Шоттки полагал, что работа выхода электронов и есть работа против этих сил. Чтобы произвести вычисление величины

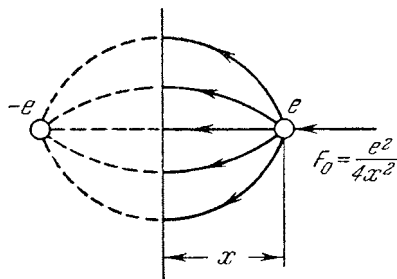


Рис. 72.

этой работы, необходимо сделать предположение о законе изменения сил вблизи поверхности металла. По Шоттки, до некоторого расстояния $x = l$ эти силы изменяются по закону электрического изображения, а от $x = l$ до поверхности металла $x = 0$ остаются

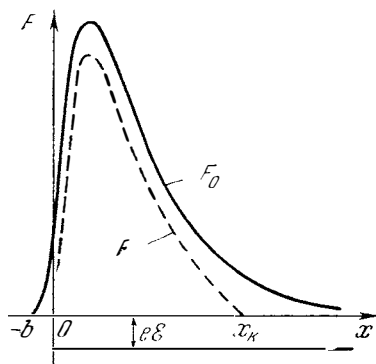


Рис. 73.

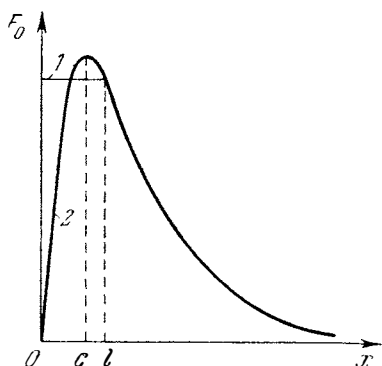


Рис. 74.

постоянными (рис. 74, кривая 1). Работа выхода при этом выразится следующим образом:

$$e\varphi = \chi = \int_0^l \frac{e^2}{4l^2} dx + \int_l^\infty \frac{e^2}{4x^2} dx = \frac{e^2}{4l} + \frac{e^2}{4l} = \frac{e^2}{2l}. \quad (18.2)$$

Подставляя в (18.2) значение e и значение l порядка 10^{-8} см, получим значения χ правильного порядка 10^{-12} эрг ($\sim$ эв). По Ленгмюру (рис. 74, кривая 2) до $x = l$ закон сил тот же, но $F_0(x)$ на участке от $x = l$ до $x = 0$ меняется по закону

$$F_0(x) = F_{00} - K(x - c)^2,$$

причем так, что $F_0 = 0$ при $x = 0$. Второе предположение Ленгмюра: кривая $F_0(x)$ при $x = l$ без разрыва и излома переходит в кривую сил электрического изображения. Определяя из этих условий постоянные F_{00} , K и c и вычисляя полную работу от $x = 0$ до $x = \infty$, найдем, что и в этом случае

$$e\varphi = \chi = \frac{e^2}{2l}.$$

Для объяснения эффекта влияния внешнего поля на эмиссию (эффект Шоттки) не требуется, однако, знания закона изменения сил на малых расстояниях от поверхности металла. Полная ра-

бота удаления электрона против этих сил может быть записана в виде

$$A_0 = \int_{-b}^{\infty} F_0(x) dx, \quad (18.3)$$

где $F_0(x)$ при $x > l$ выражается формулой для сил электрического изображения; интегрирование производится от некоторой точки $-b$ внутри металла, где сила F_0 уже равна нулю (рис. 73). При наличии электрического поля $\mathcal{E}$, тянущего электроны от металла с силой $e\mathcal{E}$, полная сила $F(x)$, действующая на электрон вне металла, будет равна (рис. 73):

$$F(x) = F_0(x) - e\mathcal{E}.$$

Сила $F(x) > 0$ вплоть до некоторого расстояния $x = x_k$; при $x = x_k$ сила $F(x) = 0$ и, наконец, при $x > x_k$ $F(x)$ направлена уже от металла, поэтому работа против силы, удерживающей электрон, теперь запишется в виде

$$A = \int_{-b}^{x_k} F(x) dx.$$

Значение x_k (если $x_k > l$) определяется уравнением

$$F(x_k) = \frac{e^2}{4x_k^2} - e\mathcal{E} = 0,$$

т. е.

$$x_k = \frac{1}{2} e^{1/2} \mathcal{E}^{-1/2}. \quad (18.4)$$

Выражение для A можно преобразовать, учитывая (18.4), следующим образом:

$$\begin{aligned} A = \int_{-b}^{x_k} F(x) dx &= \int_{-b}^{\infty} F_0(x) dx - \int_{x_k}^{\infty} F_0(x) dx - \int_0^{x_k} e\mathcal{E} dx = \\ &= A_0 - \frac{e^2}{4x_k} - e\mathcal{E} x_k = A_0 - e^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}, \end{aligned}$$

т. е. при наличии внешнего электрического поля работа удаления электрона уменьшится на величину

$$\Delta A = A_0 - A = e^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}, \quad (18.5)$$

Работа A должна, очевидно, входить в полную работу выхода χ электрона из металла, а поэтому

$$\Delta\chi = \chi_0 - \chi = e^{3/2} \mathcal{E}^{1/2},$$

т. е.

$$\chi = \chi_0 - e^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} \quad (18.6)$$

или

$$\Delta\phi = e^{1/2} \mathcal{E}^{1/2} = 3,8 \cdot 10^{-4} \mathcal{E}^{1/2}, \quad (18.7)$$

где $\Delta\phi$ выражено в вольтах, а $\mathcal{E}$ в $\text{в} \cdot \text{см}^{-1}$. Вводя это выражение в уравнение (15.6), получим

$$j_s = AT^2 \exp \left[-\frac{\chi_0}{kT} \right] \exp \left[\frac{e^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}}{kT} \right] = j_{s0} \exp \left[\frac{e^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}}{kT} \right],$$

т. е.

$$\ln \frac{j_s}{j_{s0}} = \frac{e^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}}{kT}. \quad (18.8)$$

Подставляя значение e , k , переходя к десятичным логарифмам и выражая $\mathcal{E}$ в $\text{в} \cdot \text{см}^{-1}$, получим:

$$\lg \frac{j_s}{j_{s0}} = 1,906 \frac{\mathcal{E}^{1/2}}{T}. \quad (18.9)$$

Если в диоде можно пренебречь искажением распределения потенциала между электродами объемным зарядом протекающего электрического тока, то напряженность поля $\mathcal{E}$ у поверхности однородного эмиттера может быть вычислена из разности потенциалов V_B между катодом и анодом и геометрии этого диода. Например, для плоского диода $\mathcal{E} = \frac{V_B}{d}$ (d — расстояние между плоскими электродами), а для цилиндрической гладкой нити — катода радиуса R_K , окруженной коаксиальным анодом радиуса R_A : $\mathcal{E} = \frac{V_B}{R_K \ln R_A/R_K}$. В общем случае $\mathcal{E} = \alpha V_B$, где $\alpha = \text{const}$ для данного прибора; тогда

$$\lg \frac{j_s}{j_{s0}} = 1,906 \alpha^{1/2} \frac{V_B^{1/2}}{T}. \quad (18.10)$$

Таким образом, если поле $\mathcal{E}$ у эмиттера не искажено влиянием объемного заряда, то в координатах $\lg \frac{j_s}{j_{s0}}$, $V_B^{1/2}$ вольтамперные ха-

характеристики диодов с однородными электродами в области значений V_B , соответствующих токам насыщения i_s , должны быть прямыми линиями. Наклоны этих прямых изменяются обратно пропорционально температуре T катода (см. рис. 75).

Рассмотрим кратко влияние объемного заряда на зависимость тока насыщения i_s от напряжения V_B для простейшего случая плоского диода в приближении нулевых начальных скоростей термоэлектронов. Объемный заряд электронов уменьшает напряженность поля $\mathcal{E}$ у катода по сравнению с полем

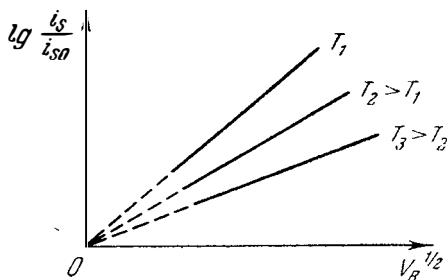


Рис. 75.

$\mathcal{E}_0 = \frac{V_B}{d}$, т. е. у поверхности реального катода $\mathcal{E} = \beta \frac{V}{d}$, где $\beta \leq 1$. При этом в области $V_B > V_B^* \beta$ тем меньше единицы, чем V_B ближе к значению $V_B^* = \left[\frac{9}{2} \pi j_s \left(\frac{2m}{e} \right)^{1/2} \right]^{2/3} d^{1/3}$, которому по (9.29) соответствует переход к режиму тока насыщения. Например, при $V_B = V_B^*$, как известно, $\mathcal{E} = 0$, т. е. $\beta = 0$; при $V_B \gg V_B^*$ $\beta = 1$. Так как $V_B^* = V_B^*(j_s, d)$, то и $\beta = \beta(V_B, j_s, d)$. Поэтому для того, чтобы проверить теорию Шоттки, необходимо по оси абсцисс откладывать не величины, пропорциональные (или равные) $V_B^{1/2}$, а величины, пропорциональные $\mathcal{E}^{1/2}(V_B)$, т. е. необходимо знать функцию $\beta(V_B, j_s, d)$. Как следует из § 9, при $\mathcal{E}_{x=0} \neq 0$ постоянная интегрирования C в (9.22), очевидно, равна $\mathcal{E}_{x=0}^2$, т. е.

$$\frac{dV}{dx} = (4BV^{1/2} + \mathcal{E}_{x=0}^2)^{1/2}. \quad (18.11)$$

Интегрируя это уравнение в пределах $0 \leq x \leq d$ и $0 \leq V \leq V_B$, получим уравнение, связывающее $\mathcal{E}_{x=0}$ с величинами d , V_B и β (т. е. с j_s). Не производя вычислений, приведем результаты:

$$\beta = \frac{2}{3} \left(\frac{V_B^*}{V_B} \right)^{3/4} y, \quad (18.12)$$

где $y = y\left(\frac{V_B^*}{V_B}\right)$ — корень уравнения:

$$y^3 - (y^2 - 2)(y^2 + 4)^{1/2} = 4 \left(\frac{V_B^*}{V_B} \right)^{3/4}, \quad (18.13)$$

т. е. β есть функция только отношения $\left(\frac{V_B^*}{V_B}\right)$. Вычисляя $\beta\left(\frac{V_B^*}{V_B}\right)$ по (18.12) и (18.13) для значений $\frac{V_B^*}{V_B} = \frac{1}{2}; \frac{1}{4}; \frac{1}{8}$, получим соответственно $\beta \approx 0,8; 0,9$ и $0,97$. При этом нетрудно показать, что в рассматриваемой области напряжений, где $V_B > V_B^*$, но $\beta < 1$, $\lg i_s$ возрастает с увеличением $V_B^{1/2}$ быстрее, чем при линейном законе.

Более подробно вопрос о напряженности поля у катода при наличии объемного заряда с учетом начального распределения скоростей рассмотрен в [34].

Таким образом, на вольтамперной характеристике диода с однородными электродами при $V_B > 0$ можно выделить три области: 1) область малых V_B , где $V_B < V_B^*$, $\mathcal{E}_{x=0} > 0$ и ток i , протекающий через диод, ограничен полем объемного заряда; при этом для $V_B \gg kT$, где T — температура катода, $i \sim V_B^{3/2}$; 2) область токов насыщения диода i_s , в которой $V_B > V_B^*$, но вследствие влияния объемного заряда $\lg i_s$ возрастает с увеличением $V_B^{1/2}$ скорее, чем при линейной зависимости; 3) область токов насыщения диода i_s , где $V_B \gg V_B^*$ и поле объемных зарядов пренебрежимо мало, так что $\lg i_s \sim V_B^{1/2}$. Схематически вид зависимости $\lg i = f(V_B^{1/2})$ показан на рис. 76 сплошной линией.

Зависимость работы выхода эмиттера от электрического поля у его поверхности, т. е. $\chi(\mathcal{E})$, несколько осложняет само определение величины χ . Действительно, для нахождения величины χ , не измененной полем $\mathcal{E}$, необходимо измерять (как в методе полного тока, так и в методе прямых Ричардсона) значения термоэмиссионного тока при электрическом поле $\mathcal{E}$, равном нулю у катода. Этому режиму на вольтамперной характеристике термо-

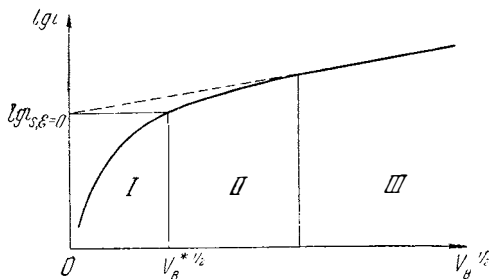


Рис. 76.

тока диода соответствует, очевидно, напряжение $V_B = V_B^*$, разделяющее указанные выше области I и II (рис. 76). Вследствие плавного хода зависимости $\lg i = f(V_B^{1/2})$ при $V_B \approx V_B^*$ (что обусловлено влиянием поля объемного заряда) нахождение напряжения V_B^* , а следовательно, и тока $i_{s, \mathcal{E}=0}$, затруднено. Эту трудность,

однако, можно обойти, проэкстраполировав прямолинейную часть характеристики $\lg i = f(V_B^{1/2})$ к значению $V_B = 0$ (рис. 76, пунктирная прямая). Легко видеть, что полученное

таким путем значение ординаты $\lg i$ при $V_b = 0$ и есть искомая величина $\lg i_{s, \mathcal{E}=0}$. Тогда пересечение горизонтальной прямой $\lg i = \lg i_{s, \mathcal{E}=0}$ с вольтамперной характеристикой диода определяет точку на этой характеристике, соответствующую $V_b = V_b^*$, т. е. $\mathcal{E} = 0$ (см. рис. 76).

Экспериментальная проверка для катодов из чистых металлов подтвердила выводы теории Шоттки (за исключением области малых V_b , в которой, хотя ток эмиссии уже не ограничен объемным зарядом, но еще сказываются контактные поля, существующие над поверхностью поликристаллического катода; см. § 22).

Изложенная теория, очевидно, будет неверна для таких внешних полей $\mathcal{E} > \mathcal{E}_k$, для которых расстояние x_k делается порядка постоянной решетки, когда уже нельзя силу взаимодействия электрона с поверхностью металла рассчитывать по методу электрического изображения. Если считать, что $x_k \sim 10^{-7}$ см еще лежит в пределах применимости теории, то, по (18.4),

$$\mathcal{E}_k = \frac{e}{4x_k^2} \approx 3 \cdot 10^6 \text{ в. см}^{-1}. \quad (18.4a)$$

Однако при таких полях теория становится неприменимой вследствие появления автоэлектронной эмиссии.

Более точные исследования [35] обнаружили отступления от закона (18.8) в области значительных полей $\mathcal{E}$, однако гораздо меньших, чем 10^6 в. см^{-1} , а именно, наблюдались волнообразные колебания кривой $\lg i = f(V_b^{1/2})$ около прямой (18.10), схематически изображенные на рис. 77. Опыты потребовали очень большой точности и совершенно надежно установили отклонения $\lg i$ от прямолинейной зависимости порядка процента (до 3%). Объяснение [36] этих отступлений сводится к следующему. При наличии внешнего электрического поля у поверхности катода потенциальный порог на границе металла превращается в потенциальный барьер, ширина и форма которого меняются с напряженностью электрического поля $\mathcal{E}$. Электронные волны, соответствующие термоэлектронам, проходящим над барьером, как вытекает из уравнений квантовой механики, должны частично отражаться от такого барьера. При этом коэффициент отражения, подобно коэффициенту отражения света от двух поверхностей, ограничивающих

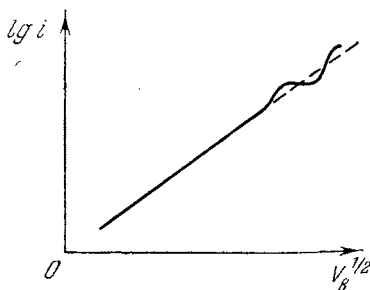


Рис. 77.

тонкие пленки, будет периодической функцией толщины пленки вследствие интерференции волн. Поэтому средняя прозрачность $\bar{D} = \bar{D}(\mathcal{E})$ барьера меняется не монотонно при монотонном изменении $\mathcal{E}$, но волнообразно. Но тогда и электронный ток термоэмиссии

$$j_s = A \bar{D} T^2 \exp \left[- \frac{\chi}{kT} \right]$$

будет изменяться с $\mathcal{E}$ не только вследствие уменьшения χ (т. е. монотонного понижения высоты барьера с ростом $\mathcal{E}$), но и вследствие волнообразного изменения $\bar{D}(\mathcal{E})$, так как

$$\ln \frac{j_s}{j_{s0}} = \frac{e^{3/2}}{k} \frac{\mathcal{E}^{1/2}}{T} + \ln \frac{\bar{D}(\mathcal{E})}{\bar{D}_0}. \quad (18.14)$$

Математические расчеты, основанные на этом объяснении, дали очень хорошее согласие с опытом.

§ 19. Влияние электрического поля на термоэлектронную эмиссию полупроводников

В § 18 выяснено влияние внешнего электрического поля на термоэлектронную эмиссию металлов. Показано, что теория хорошо подтверждается на опыте. Иначе обстоит дело с влиянием внешнего поля на эмиссию полупроводниковых катодов. Основное отличие полупроводника от металла в отношении внешнего поля состоит в заметном проникновении электрического поля внутрь полупроводника.

Утверждение формальной электростатики о том, что индуцированные на проводящем теле поверхностные заряды σ создают поле, компенсирующее внешнее поле всюду внутри проводника, не вполне точно. В действительности перераспределение электронов в проводнике, в результате которого возникают заряды у поверхности, вызвано наличием электрического поля $\mathcal{E}(x)$ внутри тела вблизи его поверхности (см. рис. 78; a — соответствует случаю, когда внутри тела силы поля $F_e(x)$, действующие на электроны, направлены к поверхности; b — эти силы направлены от поверхности). Как видно из рис. 78, у поверхности проводника при наличии внешнего поля $\mathcal{E}$ возникает градиент концентрации $n(x)$, а следовательно, и градиент давления $p(x)$ электронного газа. Наличие поля $\mathcal{E}$, действующего на электронный газ с силой, направленной против градиента давления, делает этот газ равновесным. Рассмотрим условия этого равновесия.

Пусть мы имеем проводник, содержащий в отсутствие внешнего электрического поля n_0 электронов в 1 см^3 . Для простоты будем считать подвижными только электроны. При наличии поля $\mathcal{E}_x$ у поверхности проводника внутри его установится некоторое

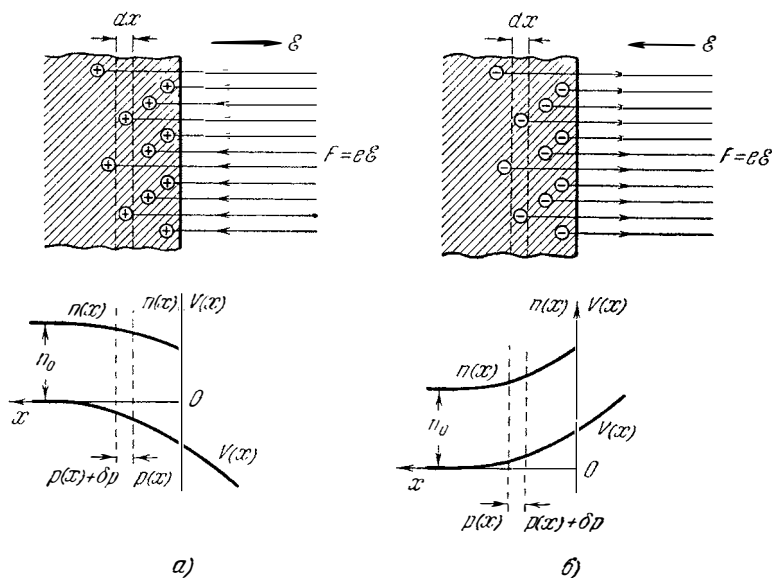


Рис. 78.

распределение концентрации электронов $n(x)$. При этом падение давления электронного газа на отрезке dx окажется равным

$$dp = -kT \frac{dn}{dx} dx,$$

так как $p = nkT$.

Это падение давления должно быть уравновешено электрическими силами dF_e , действующими на электроны, находящиеся в слое dx :

$$dF_e = en \mathcal{E}(x) dx = -en \frac{dV}{dx} dx.$$

Из условия равновесия $dp = -dF_e$ имеем

$$kT \frac{dn}{dx} = -en \frac{dV}{dx}$$

или

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = -\frac{e}{kT} \frac{dV}{dx},$$

откуда

$$n(x) = C \exp \left[-\frac{eV(x)}{kT} \right].$$

При $x \rightarrow \infty$ $n(x) \rightarrow n_0$, а, если считать, что при этом $V(x) \rightarrow 0$, то следует положить $C = n_0$, откуда

$$n(x) = n_0 \exp \left[-\frac{eV(x)}{kT} \right], \quad (19.1)$$

т. е. получаем обычное распределение электронного газа по Больцману в силовом поле с потенциалом $V(x)$.

Кроме того, $n(x)$ и $V(x)$ связаны уравнением Пуассона. Объемная плотность зарядов в сечении x будет равна

$$\rho(x) = -e[n(x) - n_0] = -en_0 \left\{ \exp \left[-\frac{eV(x)}{kT} \right] - 1 \right\}. \quad (19.2)$$

Следовательно, для среды с диэлектрической постоянной D имеем

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D} \rho(x) = \frac{4\pi en_0}{D} \left\{ \exp \left[-\frac{eV(x)}{kT} \right] - 1 \right\}. \quad (19.3)$$

Заменяя безразмерную величину $\frac{eV}{kT}$ через новую переменную Φ , а x — через $\left(\frac{DkT}{4\pi n_0 e^2} \xi \right)^{1/2}$, перепишем уравнение (19.3):

$$\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} = \exp[-\Phi(\xi)] - 1. \quad (19.4)$$

Интегрируя это уравнение, можем найти универсальную функцию $\Phi(\xi)$, характеризующую проникновение поля внутрь любого проводника. Если ξ_h есть значение ξ , при котором $\Phi(\xi)$ практически равна нулю, то глубина проникновения поля в данный проводник x_h выразится так:

$$x_h = \left(\frac{DkT}{4\pi e^2 n_0} \right)^{1/2} \xi_h^{1/2}. \quad (19.5)$$

Величина $\left(\frac{DkT}{4\pi e^2 n_0} \right)^{1/2}$, имеющая размерность длины и характеризующая толщину слоя проводника, в котором заряды «перехватывают» силовые линии внешнего электрического поля и экранируют внутренние области тела от проникновения этого поля, называется радиусом Дебая—Гюккеля проводника L_D :

$$L_D = \left(\frac{DkT}{4\pi e^2 n_0} \right)^{1/2}. \quad (19.6)$$

Из (19.5) следует, что для двух проводников глубины x_{h1} и x_{h2} , на которых потенциал изменяется в одно и то же число раз, пропор-

циональны радиусам Дебая—Гюккеля, т. е.

$$\frac{x_{k1}}{x_{k2}} = \left(\frac{D_1 n_{02}}{D_2 n_{01}} \right)^{1/2} \sim \left(\frac{n_{02}}{n_{01}} \right)^{1/2}.$$

Если для металлов ($n_0 \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$) глубина проникновения поля порядка одного-двух атомных слоев, т. е. $x_k \sim 10^{-8} \text{ см}$, то для полупроводников, в которых n_0 может лежать в пределах $10^{14} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$, эта глубина составит уже $10^{-4} \div 10^{-6} \text{ см}$.

Таким образом, для металлов пренебрежение проникновением внешнего поля внутрь проводника (и, следовательно, использование положения формальной электростатики об эквипотенциальности их поверхности) (рис. 79, а) оправдано при рассмотрении тех

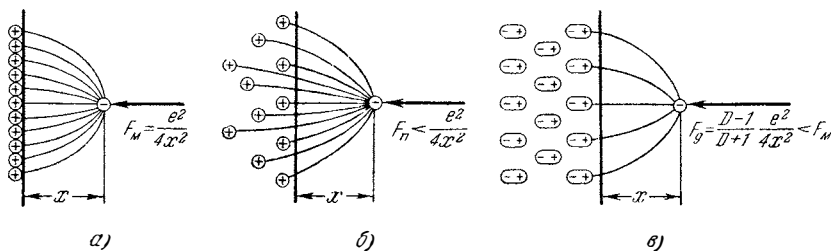


Рис. 79.

вопросов, когда можно не учитывать атомистическую структуру тела. В случае же полупроводников глубина проникновения внешнего поля равна 100—10 000 атомных слоев, и поэтому упомянутым выше положением электростатики уже нельзя пользоваться при рассмотрении многих задач, в которых применимость его для металлов не вызывает сомнений.

В связи с этим сила взаимодействия электрона с поверхностью полупроводника не будет равна $\frac{e^2}{4x^2}$ при малых x . Действительно, полный индуцированный на полупроводнике положительный заряд будет равен по величине заряду электрона, как и в случае металла. Однако этот заряд будет расположен не на поверхности проводника, но в слое глубиной порядка радиуса Дебая—Гюккеля L_D , т. е. на больших расстояниях от поверхности, чем для идеального проводника (рис. 79, б). Вследствие этого сила взаимодействия электрона с индуцированными им зарядами будет меньше, чем $\frac{e^2}{4x^2}$. Лишь при $x \gg L_D$ и для полупроводников применение теории электрических изображений не вызывает возражений. В связи с этим диапазон напряженностей поля $\mathcal{E}$, в котором применима теория Шоттки для полупроводников, ограничен

меньшими $\mathcal{E}$. Если для металлов можно принять x_h в (18.4а) равным 10^{-7} см, то для полупроводников x_h окажется 10^{-6} — 10^{-5} см и $\mathcal{E}_h$ будет равно 10^4 — 10^2 в·см⁻¹.

Если силы взаимодействия электрона с поверхностью вещества, обусловленные перераспределением электронов проводимости в нем, значительно меньше, чем $\frac{e^2}{4x^2}$, то решающую роль могут играть силы, обусловленные поляризацией молекул полупроводника (рис. 79, в). Величина заряда e_d электрического изображения в диэлектрике с диэлектрической постоянной D , как известно, равна $e_d = \frac{D-1}{D+1} e$, а сила притяжения дается выражением $F_d = \frac{D-1}{D+1} \frac{e^2}{4x^2}$. Вследствие большой скорости изменения поля в теле при удалении электрона (путь 10^{-6} см электрон при начальной энергии ~ 1 эв проходит за время $\sim 10^{-14}$ сек) ориентационная часть диэлектрической поляризации молекул полупроводника, очевидно, не проявится, и в качестве D в (19.6) следовало бы взять лишь оптическую часть $D_{\text{опт}}$. Но и оптическая часть поляризации при столь быстрых изменениях электрического поля в теле не будет успевать принимать значения, соответствующие мгновенным положениям электрона перед поверхностью. При этом «отставание» поляризации будет различным при разных расстояниях x от поверхности, что эквивалентно зависимости $D_{\text{опт}}$ от x . Но тогда сила взаимодействия электрона с поверхностью полупроводника не будет изменяться с расстоянием по закону $\frac{1}{x^2}$.

Н. Д. Моргулис [37], исходя из того, что полупроводник есть нечто промежуточное между металлом и диэлектриком, считает, что и силу взаимодействия электрона с поверхностью полупроводника можно представить в виде выражения, промежуточного между $F_m = \frac{e^2}{4x^2}$ и $F_d = \frac{D-1}{D+1} \frac{e^2}{4x^2}$, т. е.

$$F_{\Pi}(x) = \alpha \frac{e^2}{4x^2}, \quad (19.7)$$

где $\frac{D-1}{D+1} < \alpha < 1$. В этом случае уменьшение работы удаления электрона внешним электрическим полем $\mathcal{E}$ окажется равным

$$\Delta\chi_{\text{ш}} = \chi_0 - \chi = e(\alpha e\mathcal{E})^{1/2}.$$

Заметим, однако, что и у диэлектрика (рис. 79, в) фиктивные заряды, и у металла (рис. 79, а) реальные заряды, с которыми взаимодействует электрон, расположены на их поверхностях, а у полупроводника (рис. 79, б) — в его объеме, т. е. последний случай, строго

говоря, нельзя рассматривать как промежуточный между двумя первыми.

Проникновение поля в полупроводник, кроме того, должно приводить к искривлению зон вблизи поверхности, а это, как

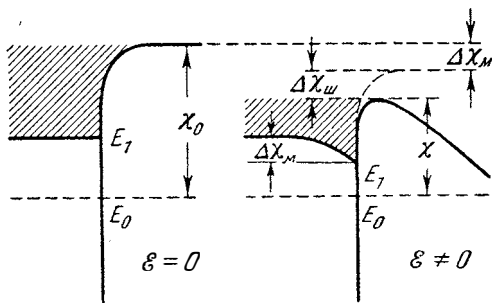


Рис. 80.

показано в [37], в свою очередь должно приводить к дополнительному изменению работы выхода $\Delta\chi_M$ внешним электрическим полем (рис. 80):

$$\Delta\chi_M = 2kT \operatorname{arsh} \left[\frac{eL_D}{2^{3/2} DkT} (\mathcal{E} \pm 4\pi\sigma) \right], \quad (19.8)$$

где σ — поверхностная плотность зарядов, которые могут находиться на катоде. Тогда для полного понижения работы выхода полупроводникового катода внешним полем имеем:

$$\Delta\chi = e(a e\mathcal{E})^{1/2} + 2kT \operatorname{arsh} \left[\frac{eL_D}{2^{3/2} DkT} (\mathcal{E} \pm 4\pi\sigma) \right]. \quad (19.9)$$

Однако на опыте в полупроводниках не всегда обнаруживаются [38] резкие отступления от уравнения (18.10).

Теория Шоттки может сохранить свое значение и для полупроводников, имеющих поверхностные состояния электронов.

На рис. 81, а изображена энергетическая диаграмма электронного полупроводника, имеющего поверхностные состояния электронов, уровни которых изображены горизонтальными штрихами; E_k — тот уровень, заполнение поверхностных состояний до которого соответствует поверхностному заряду σ , равному нулю. Так как в нашем случае этот уровень лежит ниже уровня электрохимического потенциала E_0 , то часть электронов с уровней дефектов E_k перейдет в поверхностные состояния. В результате на поверхности образуется отрицательный поверхностный заряд σ_0 .

а в некотором слое полупроводника возникнет объемно-распределенный положительный заряд ρ_0 из-за недостатка электронов, перешедших в поверхностные состояния. Вследствие возникшего

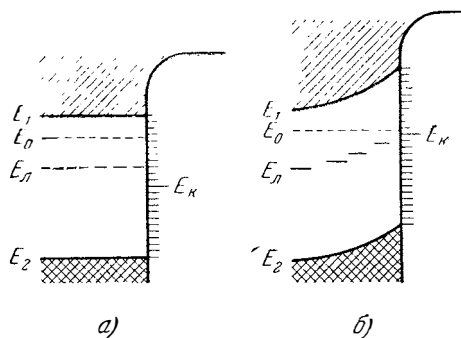


Рис. 81.

таким образом двойного электрического слоя потенциальная энергия электронов на поверхности повысится, и стационарному состоянию будет соответствовать такое распределение электронов, при котором уровень E_k почти совпадет с уровнем электрохимического потенциала E_0 (рис. 81, б).

При наличии внешнего электрического поля $\mathcal{E}_0$, способствующего выходу

электронов из полупроводника, потенциал поверхности несколько возрастет, граница E_k опустится несколько ниже E_0 , поэтому число заполненных электронами поверхностных состояний уменьшится, в результате чего изменится и поверхностная плотность зарядов σ .

Если плотность поверхностных состояний достаточно велика и уровни энергии расположены достаточно тесно, то незначительное изменение потенциала поверхности вызовет весьма значительное изменение поверхностного заряда σ , создающего, как легко видеть, внутри полупроводника поле, компенсирующее внешнее поле. Поэтому изменение хода потенциала внутри полупроводника вблизи поверхности и изменение потенциала поверхности будет значительно меньше, чем в отсутствие поверхностных состояний. Наличие поверхностных состояний как бы экранирует область внутри проводника от проникновения внешнего поля.

Сравним изменения потенциалов поверхностей полупроводников с поверхностными состояниями и без поверхностных состояний при наложении внешнего электрического поля $\mathcal{E}_0$. Для простоты примем, что при $\mathcal{E}_0 = 0$ уровень E_k совпадает с уровнем электрохимического потенциала E_0 , т. е. при $\mathcal{E}_0 = 0$ и $\sigma = 0$. Обозначим число поверхностных состояний на 1 см^2 поверхности в интервале энергий в 1 эв около E_k через N . Если приложение поля $\mathcal{E}_0$ вызывает изменение потенциала поверхности на δV , то плотность поверхностного заряда σ , возникающего из-за заполнения (или освобождения) поверхностных состояний будет равна $\sigma = eN \delta V$. Поэтому напряженность электрического поля $\mathcal{E}_i$ внутри тела, непосредственно под поверхностью, будет

$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_0 - 4\pi\sigma = \mathcal{E}_0 - 4\pi eN \delta V$. Но величина изменения потенциала δV , очевидно, пропорциональна $\mathcal{E}_i$, т. е. $\delta V = B\mathcal{E}_i$ или

$$\delta V = B[\mathcal{E}_0 - 4\pi eN\delta V],$$

откуда

$$\delta V = \frac{B\mathcal{E}_0}{1 + 4\pi eN}. \quad (19.10)$$

Изменение потенциала поверхности δV_0 такого же полупроводника, но без поверхностных состояний, т. е. при $N = 0$, по (19.10), равно $\delta V_0 = B\mathcal{E}_0$. Отсюда

$$\frac{\delta V}{\delta V_0} = \frac{1}{1 + 4\pi eN}. \quad (19.11)$$

Нетрудно получить (19.11) и в случае, когда E_k не совпадает с E_0 , т. е. когда $\sigma_0 \neq 0$ при $\mathcal{E}_0 = 0$. По расчетам [39] при плотности поверхностных состояний порядка 10^{13} см^{-2} проникновением внешнего поля в полупроводник можно пренебречь. Поэтому, например, и изменение работы выхода за счет искривления зон вблизи поверхности проникающим в полупроводник внешним полем, на которое указывает Н. Д. Моргулис, будет значительно меньше, чем в отсутствие электронов в поверхностных состояниях.

При наличии электрона вблизи поверхности полупроводника, имеющего достаточно большую плотность поверхностных состояний, электрическое поле внешнего заряда также не будет проникать внутрь тела, так как перераспределение заряда $\sigma(y, z)$ электронов, находящихся в поверхностных состояниях, компенсирует поле электрона внутри тела. Это значит, что $\sigma(y, z)$ на поверхности полупроводника почти совпадает с $\sigma(y, z)$ на поверхности металла. В этом случае силу взаимодействия электрона с поверхностью полупроводника, т. е. с зарядами $\sigma(y, z)$, можно будет рассчитывать по приведенному выше методу электрических изображений, а следовательно, и описывать влияние внешнего электрического поля на работу выхода и на ток термоэлектронной эмиссии так же, как для металлов. Естественно, что это будет иметь место, если заполнение (или освобождение) поверхностных состояний полупроводника происходит достаточно быстро.

§ 20. Распределение термоэлектронов по скоростям

Аналогично термодинамическому и статистическому выводу основного уравнения термоэмиссии (§ 14—15) возможны два подхода к задаче о распределении термоэлектронов по скоростям: первый, исходящий из рассмотрения равновесного электронного газа над поверхностью эмиттера, и второй, исходящий из рассмотрения электронного газа внутри эмиттера.

В равновесном идеальном электронном газе над эмиттером имеется максвелловское распределение по скоростям v (v_x, v_y, v_z) или по импульсам $\mathbf{p}$ (p_x, p_y, p_z) = $m\mathbf{v}$, т. е. концентрация электронов с импульсами в интервале от $\mathbf{p}$ до $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, равна

$$dn = C \exp \left[-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_x dp_y dp_z. \quad (20.1)$$

Плотность потока $d\mathbf{v}$ электронов, падающих на поверхность эмиттера, будет равна $d\mathbf{v} = \frac{p_x}{m} dn$, т. е.

$$d\mathbf{v} = C \frac{p_x}{m} \exp \left[-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_x dp_y dp_z, \quad (20.2)$$

а плотность потока этих электронов, уходящих внутрь эмиттера,

$$d\mathbf{v}^* = D(p_x, p_y, p_z) d\mathbf{v},$$

где $D(p_x, p_y, p_z)$ — коэффициент прозрачности границ эмиттера для рассматриваемой группы электронов. Таким образом, для $d\mathbf{v}^*$ имеем

$$d\mathbf{v}^* = CD(p_x, p_y, p_z) \frac{p_x}{m} \exp \left[-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_x dp_y dp_z. \quad (20.3)$$

По принципу детального равновесия плотность уходящего в тело потока с данными $\mathbf{p}$ и $d\mathbf{p}$ должна равняться плотности $d\mathbf{v}'$ потока эмитируемых телом электронов с теми же $\mathbf{p}$ и $d\mathbf{p}$: $d\mathbf{v}^* = d\mathbf{v}'$, т. е. распределение эмитируемых термоэлектронов по импульсам дается формулой

$$d\mathbf{v}' = CD(p_x, p_y, p_z) \frac{p_x}{m} \exp \left[-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_x dp_y dp_z. \quad (20.4)$$

Поскольку выяснение вида функции $D(p_x, p_y, p_z)$ лежит вне возможностей термодинамического рассмотрения, постольку это рассмотрение не дает полных сведений о законе распределения термоэлектронов по скоростям.

Статистический вывод закона распределения сделан лишь в приближении свободных электронов. Распределение электронов по импульсам (p_x, p_y, p_z) в твердом теле определяется уравнением (6.3):

$$dN = \frac{dZ(p_x, p_y, p_z)}{\exp \left[\frac{E(p_x, p_y, p_z) - E_0}{kT} \right] + 1},$$

где $dZ(p_x, p_y, p_z)$ — число квантовых состояний с импульсами в пределах от (p_x, p_y, p_z) до $(p_x + dp_x, p_y + dp_y, p_z + dp_z)$, а

$E(p_x, p_y, p_z)$ — энергия электрона с заданными компонентами импульса. Для свободных электронов по (6.6) имеем

$$dN = \frac{2V}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{\exp \left[\frac{\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - W_i}{kT} \right] + 1}, \quad (20.5)$$

где V — объем тела. Условие возможности выхода электронов из металла имеет вид (ось x совпадает с нормалью к поверхности)

$$W_x = \frac{1}{2m} p_x^2 \geq W_a.$$

Поэтому для электронов, которые могут участвовать в термоэмиссии, получим

$$\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - W_i > \frac{1}{2m} p_x^2 - W_i \geq W_a - W_i = \chi \gg kT,$$

$$\text{т. е. } \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - W_i \gg kT.$$

Но это означает, что в выражении (20.5) можно отбросить единицу в знаменателе, малую по сравнению с первым слагаемым. Тогда

$$dN = \frac{2V}{h^3} \exp \left[\frac{W_i}{kT} \right] \exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} \right] dp_x dp_y dp_z,$$

а для концентрации $dn = \frac{dN}{V}$ электронов с компонентами импульса p_x , p_y и p_z в пределах dp_x , dp_y и dp_z (причем, $W_x = \frac{1}{2m} p_x^2 \geq W_a$) получим

$$dn = \frac{2}{h^3} \exp \left[\frac{W_i}{kT} \right] \exp \left[-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_x dp_y dp_z, \quad (20.6)$$

т. е. максвелловское распределение по импульсам.

Изнутри металла на 1 см² его поверхности за 1 сек при этом будет падать поток электронов рассматриваемой группы dv , равный $dv = v_x dn$. Для свободных электронов $v_x = p_x/m$, тогда

$$dv = \frac{2}{h^3} \frac{p_x}{m} \exp \left[\frac{W_i}{kT} \right] \exp \left[-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_x dp_y dp_z. \quad (20.7)$$

Если прозрачность границы твердого тела для электронов с компонентами импульса p_x , p_y и p_z равна $D(p_x, p_y, p_z)$, то поток

этих электронов dv' , выходящий из эмиттера, окажется равным

$$dv' = \frac{2}{h^3} D(p_x, p_y, p_z) \frac{p_x}{m} \exp\left[-\frac{W_i}{kT}\right] \times \\ \times \exp\left[-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right] dp_x dp_y dp_z. \quad (20.8)$$

Рассмотрим вопрос о коэффициенте прозрачности $D(p_x, p_y, p_z)$. В теории свободных электронов как внутри тела, так и вне его электроны описываются плоскими волнами де-Бройля, а силовое поле на границе тела представляется одномерным потенциальным порогом $U(x)$ высотой W_a . Вид функции $U(x)$ при этом не детализируется. Такой порог при прохождении через него электрона изменяет лишь нормальную компоненту его импульса, оставляя неизменными тангенциальные компоненты. Обозначим компоненты импульса электрона вне тела через p'_x , p'_y и p'_z . Тогда

$$p'_y = p_y, \quad p'_z = p_z, \quad (20.9)$$

а нормальная компонента импульса p'_x определяется из соотношения

$$\frac{1}{2m} (p'_x)^2 = \frac{1}{2m} p_x^2 - W_a. \quad (20.10)$$

Следовательно, в рамках модели свободных электронов электроны с компонентами импульса p'_x возникают лишь из электронов с компонентой импульса p_x .

По представлениям квантовой механики не все падающие на порог электроны, обладающие энергией W_x , связанной с нормальной составляющей импульса p_x , большей W_a , выходят из тела. У некоторой части их компонента импульса p_x меняет знак, т. е. происходит частичное зеркальное отражение падающего потока электронов. При этом отношение потока dv' электронов, выходящих через поверхность тела к потоку их dv , падающих изнутри на эту поверхность, называемое коэффициентом прозрачности D , т. е. $D = dv'/dv$, для свободных электронов зависит только от нормальной компоненты импульса p_x (т. е. той компоненты, которая изменяется при прохождении порога):

$$D = D(p_x). \quad (20.11)$$

При этом в квантовой механике показывается, что коэффициент прозрачности порога определяется лишь величиной энергии, отсчитанной от уровня энергии электрона, покоящегося вне тела у его поверхности, и не зависит от направления движения: $D(p_x) = D'(p'_x)$, где D' — обозначение коэффициента прозрачности порога для электронов, падающих извне на поверхность эмиттера.

Уравнение (20.8), учитывая (20.11), можно переписать в виде

$$dv' = \frac{2}{h^3} D(p_x) \frac{p_x}{m} \exp \left[\frac{W_i}{kT} \right] \times \\ \times \exp \left[-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_x dp_y dp_z. \quad (20.12)$$

Заменяя в (20.12) p_x , p_y и p_z , исходя из (20.9) и (20.10), находим выражение для потока термоэлектронов, проходящего в 1 сек через 1 см² поверхности катода:

$$dv' = \frac{2}{h^3} D'(p'_x) \frac{p'_x}{m} \exp \left[-\frac{W_a - W_i}{kT} \right] \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{2mkT} [(p'_x)^2 + (p'_y)^2 + (p'_z)^2] \right\} dp'_x dp'_y dp'_z. \quad (20.13)$$

Эта формула, очевидно, и дает распределение термоэлектронов по импульсам в потоке. Вне катода эти электроны расположатся в объеме p'_x/m , т. е. в 1 см³ их будет

$$dn' = \frac{2}{h^3} D'(p'_x) \exp \left[-\frac{\chi}{kT} \right] \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{2mkT} [(p'_x)^2 + (p'_y)^2 + (p'_z)^2] \right\} dp'_x dp'_y dp'_z. \quad (20.14)$$

Поток dv'_x электронов с любыми значениями p'_y и p'_z , но значением нормальной компоненты p'_x в заданном интервале dp'_x , получается интегрированием (20.13) по p'_y и p'_z в пределах от минус бесконечности до плюс бесконечности:

$$dv'_x = D'(p'_x) \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp \left[-\frac{\chi}{kT} \right] \exp \left[-\frac{1}{2mkT} p_x'^2 \right] \frac{p'_x}{m} dp'_x, \quad (20.15)$$

или, заменяя $\frac{1}{2m} p_x'^2$ через W'_x , имеем

$$dv'_x = D'(W'_x) \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp \left[-\frac{\chi}{kT} \right] \exp \left[-\frac{W'_x}{kT} \right] dW'_x = \\ = C(T) D'(W'_x) \exp \left[-\frac{W'_x}{kT} \right] dW'_x. \quad (20.16)$$

Для получения выражения dv' или dv'_x в явном виде необходимо знать зависимость $D(p_x)$. Однако вычисление функции $D(p_x)$ представляет математические трудности и требует знания вида функции $U(x)$. Поэтому и в приближении свободных электронов теория, по существу, не дает полного ответа на вопрос о распределении термоэлектронов по скоростям. Если положить, что для термоэлектронов $D(p_x) = \text{const}$ (см. ниже), то закон распределения эмитированных электронов по импульсам будет законом

максвелловского распределения, соответствующего данной температуре катода.

Найдем средние кинетические энергии термоэлектронов в потоке, проходящем через 1 см^2 поверхности катода, и в объеме 1 см^3 . Так как законы распределения электронов по импульсам в потоке и в объеме различны, то будут неодинаковы и их средние кинетические энергии. Действительно, среднее в объеме значение $\bar{W}_x'$ равно

$$\bar{W}_x' = \frac{\int \frac{1}{2m} p_x'^2 dn'}{\int dn'} = \frac{1}{2m} \overline{(p_x')^2}. \quad (20.17)$$

Если распределение максвелловское, то $D = \text{const}$. Подставляя в (20.17) выражение (20.14) и интегрируя по p_x в пределах от нуля до ∞ , а по p_y' и p_z' от минус бесконечности до плюс бесконечности, найдем: $\frac{1}{2m} \overline{(p_x')^2} = \frac{1}{2} kT$. Так как p_x' , p_y' и p_z' входят в (20.14) одинаково, то и средние в объеме значения $\frac{1}{2m} \overline{(p_y')^2}$ и $\frac{1}{2m} \overline{(p_z')^2}$ (будут те же, т. е.

$$\frac{1}{2m} \overline{(p_x')^2} = \frac{1}{2m} \overline{(p_y')^2} = \frac{1}{2m} \overline{(p_z')^2} = \frac{1}{2} kT. \quad (20.18)$$

Следовательно,

$$\frac{1}{2} m \overline{(v')^2} = \frac{1}{2m} [\overline{(p_x')^2} + \overline{(p_y')^2} + \overline{(p_z')^2}] = \frac{3}{2} kT. \quad (20.19)$$

Среднее в потоке значение $\bar{W}_x'$ равно:

$$\bar{W}_x' = \frac{\int \frac{1}{2m} (p_x')^2 dv'}{\int dv'} = \frac{1}{2m} \overline{(p_x')^2}. \quad (20.20)$$

Подставляя в (20.20) выражение (20.13), считая, что $D = \text{const}$, аналогично предыдущему найдем

$$\frac{1}{2m} \overline{(p_x')^2} = kT.$$

Для $\bar{W}_y'$ и $\bar{W}_z'$, как легко видеть, средние в потоке значения попрежнему равны $\frac{1}{2} kT$, т. е.

$$\frac{1}{2m} \overline{(p_y')^2} = \frac{1}{2m} \overline{(p_z')^2} = \frac{1}{2} kT,$$

и, следовательно, отличны от $\frac{1}{2m} (\overline{p_x})^2$. Средняя кинетическая энергия термоэлектронов в потоке будет равна

$$\frac{1}{2} m (\overline{v'})^2 = \frac{1}{2m} (\overline{p_x'})^2 + \frac{1}{2m} (\overline{p_y'})^2 + \frac{1}{2m} (\overline{p_z'})^2 = 2kT. \quad (20.21)$$

Существенно усложняется вопрос о коэффициенте прозрачности границы твердого тела, а следовательно, и о построении теории распределения термоэлектронов по скоростям при переходе от модели свободных электронов к реальному кристаллу. На границе реального кристалла ход потенциала зависит не от одной координаты x , а от всех трех, т. е. $U = U(x, y, z)$; причем, из-за пространственной периодичности потенциала внутри кристалла, зависимость U от y и z является также периодической. При взаимодействии электрона с таким потенциальным порогом может происходить не одно только квантовомеханическое отражение, но, кроме того, могут реализоваться и другие механизмы упругого отражения электронов. Прохождение электрона через поверхность твердого тела в этих условиях может сопровождаться изменением всех трех компонент импульса. При этом электроны, выходящие из тела с нормальной составляющей импульса p_x , могут возникать не только из электронов с нормальной составляющей p_x , но и из электронов с другим ее значением, т. е. связь между компонентами импульса p'_x и p_x делается неоднозначной. Но тогда и само определение коэффициента прозрачности D для электронов с данным значением p_x становится неопределенным, ибо неясно, к какому же падающему потоку dv_x следует относить выходящий поток dv'_x .

Рассмотрим методы, использующиеся для экспериментального изучения распределения термоэлектронов по скоростям и результаты этих исследований. Основной метод, применяющийся для этих исследований, — метод задерживающего поля.

Пусть распределение термоэлектронов в потоке по величине

$W'_x = \frac{1}{2m} p_x'^2$ выражается уравнением

$$dv'_x = f(W'_x) dW'_x. \quad (20.22)$$

В задерживающем электрическом поле плоского конденсатора, одна из обкладок которого — эмитирующая поверхность, а другая является коллектором, дойдут до коллектора лишь те электроны, у которых

$$W'_x \geq eV_z,$$

где V_z — задерживающая разность потенциалов.

Если объемные заряды не создают минимума потенциала в межэлектродном пространстве, то V_z равна внутренней разности потенциалов $V_z = V_b = V_n + (\varphi_K - \varphi_A)$. Зависимость силы тока

на коллектор от задерживающего потенциала V_3 (кривая задержки) определяется соотношением

$$i(V_3) = eS \int_{eV_3}^{\infty} f(W'_x) dW'_x, \quad (20.23)$$

где S — площадь поверхности эмиттера, откуда, дифференцируя по V_3 , получим

$$f(W'_x) = - \frac{1}{e^2 S} \left[\frac{di}{dV_3} \right]_{V_3 = \frac{W'_x}{e}}. \quad (20.24)$$

Таким образом, производная от полученной на опыте в плоском конденсаторе кривой задержки $i(V_3)$ дает кривую распределения термоэлектронов по энергиям W'_x , из которой легко получается и кривая распределения по компоненте импульса, нормальной к эмитирующей поверхности.

В случае $D(p_x) = \text{const}$, т. е. для максвелловского распределения скоростей эмитированных электронов, из выражения (20.13) для dv' легко получить

$$i(V_3) = i_s \exp \left[- \frac{eV_3}{kT} \right], \quad (20.25)$$

где i_s — ток насыщения. Отсюда

$$\ln \frac{i}{i_s} = - \frac{eV_3}{kT} \quad (20.26)$$

или, переходя к десятичным логарифмам, подставляя численные значения e , k и выражая V_3 в вольтах, будем иметь

$$\lg \frac{i}{i_s} = - \frac{5040}{T} V_3. \quad (20.27)$$

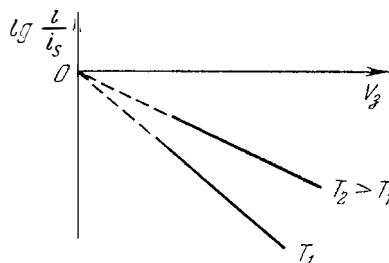


Рис. 82.

Согласно (20.26) и (20.27), $\lg \frac{i}{i_s}$ линейно зависит от V_3 , причем наклон прямой определяется температурой электронного газа в катод. Примеры таких зависимостей схематически даны на рис. 82.

В случае сферического конденсатора, если радиус катода мал по сравнению с радиусом анода,

как показано в [40], di/dV_3 дает кривую распределения по полным энергиям W' , где

$$W' = \frac{1}{2m} [(p'_x)^2 + (p'_y)^2 + (p'_z)^2].$$

Действительно, все эмитированные электроны движутся в этом случае практически по радиусам, и задерживающее поле влияет не на одну из составляющих импульса электрона, а на полный импульс. Условие достижения электроном внешней сферы (коллектора) будет поэтому $W' \geq eV_3$ и, следовательно,

$$-\frac{1}{e^2 S} \left[\frac{di}{dV_3} \right]_{V_3 = \frac{W'}{e}} = f(W'). \quad (20.28)$$

В цилиндрическом конденсаторе, в котором нить-эмиттер имеет радиус, малый по сравнению с радиусом анода, поле тормозит электроны с составляющими импульса, лежащими в плоскости, перпендикулярной к оси конденсатора. Зависимость тока от задерживающего потенциала V_3 для случая максвелловского распределения электронов в таком конденсаторе по [41] выражается уравнением

$$i = i_s \frac{2}{\pi^{1/2}} \left\{ \left(\frac{eV_3}{kT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{eV_3}{kT} \right] + \int_{\left(\frac{eV_3}{kT} \right)^{1/2}}^{\infty} \exp[-x^2] dx \right\} \quad (20.29)$$

(погрешность этого выражения меньше 0,5% при $r_A/r_K > 30$).

При $\frac{eV_3}{kT} \gg 1$ интегралом можно пренебречь по сравнению с первым членом, и тогда

$$\ln i = a + \frac{1}{2} \ln \frac{eV_3}{kT} - \frac{eV_3}{kT} \quad (20.30)$$

или, пренебрегая изменением $\frac{1}{2} \ln \frac{eV_3}{kT}$ по сравнению с изменением $\frac{eV_3}{kT}$, можно написать приближенное равенство:

$$\ln i = b - \frac{eV_3}{kT}. \quad (20.31)$$

Итак, если кривая задержки соответствует (20.26) в плоском диоде или (20.29) в цилиндрическом, то распределение термоэлектронов максвелловское.

Однако исследование распределения скоростей термоэлектронов методом задерживающего поля в области малых энергий затрудняется рядом причин, главные из которых: объемный заряд в межэлектродном пространстве и неоднородности катода и анода по работе выхода.

Как показано в § 9 и 10, объемные заряды электронов создают у катода задерживающее поле, которое налагается на поле, создаваемое внешней разностью потенциалов, приложенной к элект-

тродам. На рис. 83 схематически показан ход потенциала $V(x)$ между плоскими электродами при различных задерживающих разностях потенциалов и некоторой плотности тока эмиссии. На-

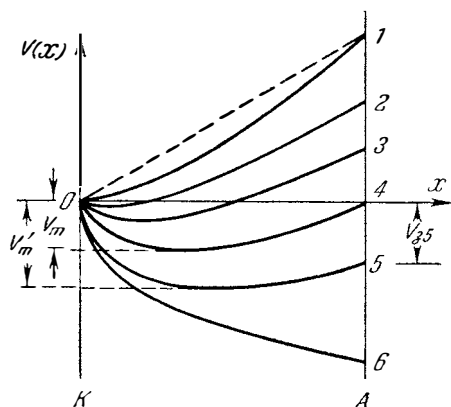


Рис. 83.

пример, при $V_z = 0$ (кривая 4) задерживающее поле объемных зарядов не позволит дойти до коллектора электронам, если для них $W'_x = eV_m$. При небольшом задерживающем потенциале V_z (кривая 5) будут задержаны электроны с $W'_x < eV'_m$, а не с $W'_x < eV_z$. Только при достаточно больших задерживающих потенциалах (кривая 6) минимум на кривой $V(x)$ исчезает, и торможение определяется внутренней разностью потенциалов V_z , т. е. кривая $i(V_z)$ позволяет находить $f(W'_x)$. Таким образом,

при данной плотности эмиссии и данной геометрии электродов существует некоторый задерживающий потенциал $V_{\text{крит}}$, ниже которого кривая задержки $i(V_z)$ не годится для нахождения $f(W'_x)$ или $f(W')$, причем этот $V_{\text{крит}}$ тем выше, чем больше плотность тока насыщения j_s . В таблице 2 из § 10 приведены данные, иллюстрирующие указанные выше зависимости для плоского диода. Таким образом, объемный заряд не позволяет исследовать закон распределения электронов по скоростям в области сколь угодно малых значений W'_x или W' .

В некоторых работах, например [42] и [43], для ослабления влияния поля объемного заряда (а также и для устранения некоторых других нежелательных эффектов) при исследовании распределения эмитированных заряженных частиц по энергиям между эмиттером и коллектором вводится промежуточная ускоряющая сетка. Между эмиттером и этой сеткой создается ускоряющее частицы поле, а по энергиям анализируется поток частиц, прошедший через сетку, при этом задерживающее поле создается в пространстве сетка—коллектор. Влияние сетки на результаты анализа рассмотрено, например, в [44].

Вторым существенно затрудняющим анализ распределения термоэлектронов по скоростям обстоятельством, как упомянуто выше, является неодинаковость работы выхода различных участков поверхности как эмиттера, так и коллектора, так как в большинстве выполненных работ использовались электроды из

поликристаллических материалов. Главным фактором здесь является неодинаковость для различных частей поверхности электродов контактной разности потенциалов ($V_{крп}(r_s) = \varphi_K(r_s) - \varphi_A(r_s)$), где φ_K и φ_A — работы выхода катода и анода), а следовательно, и задерживающей разности потенциалов $V_s(r_s)$. Если диапазон контактных разностей потенциалов разных частей катода и анода $(V_{крп})_{max} - (V_{крп})_{min}$ равен $\delta V_{крп}$, то легко показать, что начальный участок кривой задержки будет «испорчен» неоднородностью поверхностей и не может служить материалом для анализа распределения термоэлектронов по скоростям в области малых энергий от нуля до $\delta V_{крп}$. Осложняющим обстоятельством является также и наличие полей пятен у поверхностей электродов. Способом устранения этих факторов является использование в качестве поверхностей электродов однородных по работе выхода граней монокристаллов.

Несколько затрудняющим исследование обстоятельством является магнитное поле тока накала, и, в особенности, падение потенциала вдоль катода, создающее различные задерживающие потенциалы для электронов, эмитируемых различными участками катода. С этими явлениями можно бороться, пользуясь эквипотенциальными эмиттерами с косвенным накалом или используя импульсный накал эмиттера. Измерения эмиссии производятся в промежутки времени, когда сила тока накала $I_0 = 0$, т. е. нет падения потенциала $I_0 R$ вдоль нити и нет магнитного поля тока. Влияние падения потенциала можно практически устранить, снимая исследуемый ток с узкой полоски катода, на которой это падение мало.

Возможно исследовать $f(W')$ для термоэлектронов по отклонению их в магнитном поле или в цилиндрическом конденсаторе Юза—Рожанского [17], [45].

Не излагая результатов многих работ, в которых изучалось распределение термоэлектронов по скоростям (в подавляющем большинстве их авторы приходили к заключению, что оно максвелловское), приведем лишь результаты, полученные в одной из лучших работ, посвященных этому вопросу [43]. В этой работе анализировалось распределение по нормальной составляющей скорости узкого пучка термоэлектронов, эмитированных поверхностью

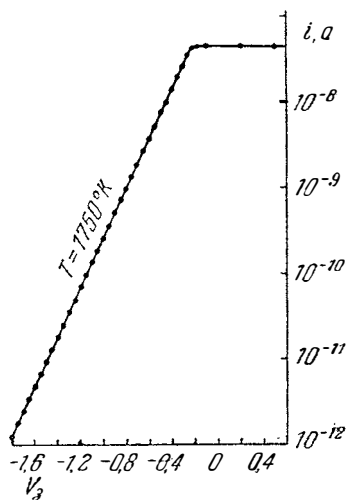


Рис. 84.

грани (211) монокристалла тантала. Пучок вырезался отверстием в электроде, служившем для промежуточного ускорения электронов. Для устранения расхождения пучка из-за наличия тангенциальных составляющих тепловых скоростей использовалось сильное внешнее магнитное поле, направленное вдоль пучка. Часть поверхности коллектора, на которую падал пучок электронов, также представляла собой грань (211) монокристалла тантала. Одна из полученных на опыте вольтамперных характеристик тока пучка на коллектор в полулогарифмическом масштабе представлена на рис. 84; наклонная прямая соответствует уравнению (20.27), горизонтальная прямая соответствует току насыщения. Из рисунка видно, что опыт не обнаруживает сколько-нибудь заметных отклонений распределения термоэлектронов от максвелловского, т. е. показывает постоянство коэффициента прозрачности D , его независимость от p_x в интервале энергий от нуля до $\sim 1,5$ эв.

§ 21. Торированный вольфрам

Помимо чистых металлов в качестве термоэмиттеров применяются металлы, на поверхности которых нанесены атомы других веществ (пленочные катоды). Способ нанесения пленки атомов чужеродных веществ может быть различным. В настоящем, а также в следующем параграфах будут рассмотрены эмиттеры, на поверхности которых адсорбированные пленки атомов других веществ при активировании получают за счет диффузии этих атомов из толщи эмиттера. Одним из первых представителей пленочных катодов такого типа был вольфрам, покрытый слоем атомов тория (торированный вольфрам). Именно при его исследовании были установлены и изучены многие особенности эмиссии сложных катодов указанного типа.

В вольфрамовых нитях ламп накаливания для затруднения рекристаллизации пользовались присадкой окислов тория (0,5—1,5% по весу). Работая с нитью такого сорта в качестве термокатада, Ленгмюр и Роджерс [46] обнаружили в 1913 г., что при соответствующей термической обработке этот катод может давать электронную эмиссию, во много раз превышающую эмиссию чистого вольфрама при тех же температурах; например, при $T = 1500^\circ \text{K}$ можно добиться увеличения электронного тока в $1,8 \cdot 10^6$ раз. Термическая обработка состоит в следующем: производят прокаливание катода до $T > 2600^\circ \text{K}$, приводящее к восстановлению части окиси тория в металлический торий (по [47] полное восстановление ThO_2 в Th происходит при $T \geq 2900^\circ \text{K}$), затем — прогревание при $T \sim 2000\text{—}2300^\circ \text{K}$, при котором электронная эмиссия возрастает от значения, соответствующего чистому вольфраму, до гораздо большей величины. Этот процесс

носит название активирования катода. По [47] оптимальная температура активирования равна 2250°K . Процесс активирования может идти и при более низких температурах, но требует тогда значительно большего времени для своего завершения. При $T < 1800^\circ \text{K}$ активирование практически отсутствует, и при этих температурах может длительно сохраняться состояние катода, достигнутое в результате предшествующего активирования, произведенного при более высоких температурах.

Время активирования при данной температуре T зависит от структуры нити: чем мельче кристаллики вольфрама в нити, тем быстрее идет активирование.

Токи эмиссии, полученные после достаточно продолжительного активирования при различных температурных режимах ($1800^\circ < T < 2300^\circ \text{K}$), измеренные при некоторой температуре $T < 1800^\circ \text{K}$, оказываются почти одинаковыми. Если активированную нить накалил до $T > 2300^\circ \text{K}$ и быстро снизить накал до $T < 1800^\circ \text{K}$, то эмиссия окажется почти такой же, как у чисто вольфрамовой нити — происходит дезактивирование катода.

Если, например, активированием достигнута максимальная эмиссия катода, то ход дезактивирования (при постоянной температуре $T > 2300^\circ \text{K}$) со временем не зависит от предшествовавшего режима активирования. На рис. 85 схематически изображены кривые активирования при двух разных температурах T_1 и T_2 , а также кривые дезактивирования из конечных равновесных состояний, полученные при одинаковой температуре дезактивирования T_3 в результате того и другого режима. Измерение токов эмиссии во всех случаях проведено при одной и той же температуре $T_{\text{изм}} < 1800^\circ \text{K}$. Активирование и дезактивирование можно прекратить на любой стадии и получить, снизив температуру ниже 1800°K , катод с промежуточными свойствами.

Эффект дезактивирования получается также при ионной бомбардировке активированной нити даже в холодном состоянии (катодное распыление тория). Электроотрицательные газы отравляют активированный катод. В процессе отравления атомы или молекулы этих газов попадают на поверхность катода, сильно уменьшая эмиссионный ток с него.

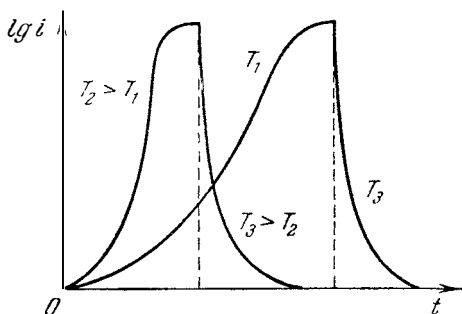


Рис. 85.

Ричардсоновские прямые для катодов (степень активирования возрастает от прямой 1 к прямой 4) схематически изображены на рис. 86. Как видно, и работа выхода и константа Ричардсона уменьшаются по мере повышения степени активирования. Уменьшение

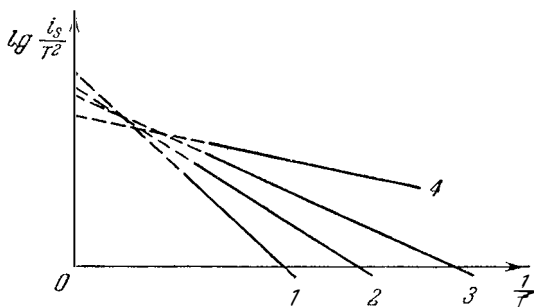


Рис. 86.

работы выхода при активировании следует также из измерений контактной разности потенциалов между торированным вольфрамом и какой-нибудь стандартной поверхностью [48].

Вольтамперные характеристики торированного вольфрама в области анодных напряжений, значительно больших, чем те, в которых объемный заряд ограничивает эмиссионный ток (однако,

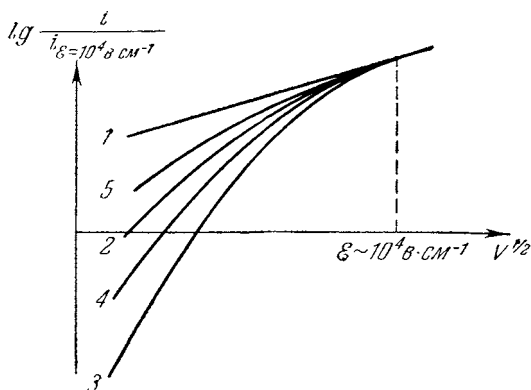


Рис. 87.

меньших тех, которые соответствуют напряженности поля $\mathcal{E}$ у поверхности катода, равной 10^4 в.см $^{-1}$), обнаруживают значительные отступления от вольтамперных характеристик, соответствующих теории Шоттки (аномальный эффект Шоттки). При анодных напряжениях, при которых $\mathcal{E} > 10^4$ в.см $^{-1}$, аномальный эффект

Шоттки исчезает. На рис. 87 показан ход зависимостей $\lg i = f(V^{1/2})$ для различных степеней активирования катода. Числа у кривых идут в порядке возрастания активирования. Цифра 1 соответствует чистому вольфраму. Наибольшие отступления от прямой Шоттки имеют место для средних степеней активирования (кривая 3).

Электронно-оптические исследования эмиссии торированного вольфрама показали, что плотность эмиссионного тока не одинакова, а значительно различается для различных элементов поверхности катода. При этом размеры областей, эмиссия которых приблизительно одинакова, примерно совпадают с размерами граней микрокристалликов вольфрама.

Изменение термоэлектронных свойств вольфрама при активировании связано, очевидно, с наличием на его поверхности атомов тория, понижающих работу выхода катода. Об этом свидетельствует тот факт, что процесс активирования за счет собственных запасов тория в нити можно заменить процессом напыления тория на чисто вольфрамовую нить. Для этого торий испаряют с нити торированного вольфрама, накаливаемой до $T > 2000^\circ \text{K}$, и расположенной по соседству с активируемой нитью. Зависимость эмиссии активируемой нити от времени активирования напылением схематически представлена на рис. 88. После достижения максимальной эмиссии (при продолжающемся напылении тория на нить) эмиссия начинает падать и, уменьшившись примерно в 10 раз, достигает стационарного значения, уже не меняющегося при дальнейшем напылении. (В настоящее время установлено, что процесс активирования напылением сильно зависит от вакуумных условий внутри прибора. В ряде работ, выполненных при давлении остаточных газов $p \sim 10^{-9}$ тор, обнаружен монотонный ход зависимости $\lg i = f(t)$. Окончательно вопрос о виде кривой $\lg i = f(t)$ не решен и сейчас; см. также стр. 201 и стр. 222.)

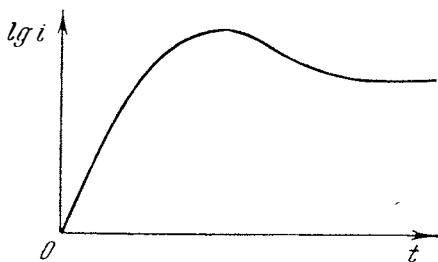


Рис. 88.

Если путем напыления покрыть торием одну сторону вольфрамовой ленты, то эмиссия с этой стороны будет значительно больше, чем с другой, где она будет соответствовать чистому вольфраму. Однако при длительном прокаливании такой ленты ($T \sim 1500$ — 1600°K) эмиссия с обеих сторон выравнивается за счет перераспределения атомов тория по обеим сторонам ленты вследствие перемещения их по поверхности вольфрама (миграция атомов).

На рис. 89 схематически изображена эмиссия с обеих сторон ленты: за время $t < t_1$ происходит напыление тория, а при $t > t_1$ — миграция.

По Ленгмюру [49] каждый атом тория, находящийся на поверхности вольфрама, поляризуется адсорбционными силами и обращается в электрический диполь, отрицательный полюс которого обращен к вольфраму (рис. 90). Совокупность таких диполей образует двойной электрический слой с моментом np , где n — число диполей на 1 см^2 , а p — момент отдельного диполя. Скачок потенциала в этом двойном слое $\Delta\varphi = 4\pi np$ (рис. 91) и понижает работу выхода. Если обозначить работу выхода чистого вольфрама через φ_w , а покрытого торием через φ , то

Рис. 89.

$$\varphi_w - \varphi = 4\pi np. \quad (21.1)$$

Отметим, что наличие потенциального горба, показанного на рис. 91, протяженностью, равной размерам атома, из-за туннельного эффекта (см. гл. VIII) не препятствует выходу термоэлектронов.

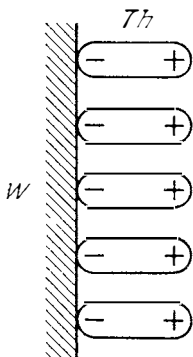


Рис. 90.

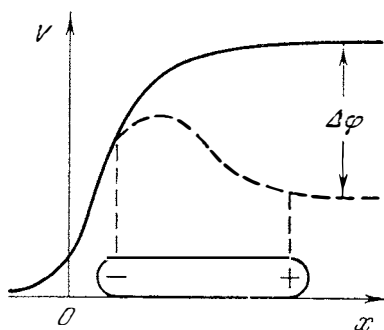


Рис. 91.

По первоначальным представлениям Ленгмюра, наибольшее понижение работы выхода $\Delta\varphi_{\max}$ соответствует мономолекулярному покрытию вольфрама атомами тория, т. е.

$$\Delta\varphi_{\max} = 4\pi np_1, \quad (21.2)$$

где n_1 — число атомов на 1 см^2 в монослое. При $n < n_1$

$$\Delta\varphi = 4\pi\rho n = \frac{n}{n_1} 4\pi\rho n_1 = \theta\Delta\varphi_{\max}, \quad (21.3)$$

где величину $\theta = \frac{n}{n_1}$ называют степенью покрытия или просто покрытием вольфрама торием.

Эмиссионные токи с данного катода при некоторой температуре T при покрытиях $\theta = 0$, $\theta = 1$ и некотором промежуточном θ будут соответственно равны:

$$i_W = SA_W T^2 \exp\left[-\frac{e\varphi_W}{kT}\right], \quad i_1 = SA_1 T^2 \exp\left[-\frac{e\varphi_1}{kT}\right],$$

$$i_\theta = SA_\theta T^2 \exp\left[-\frac{e\varphi_\theta}{kT}\right],$$

откуда, используя (21.3), вычисляем θ :

$$\theta = \frac{\ln \frac{i_\theta}{i_W} - \ln \frac{A_\theta}{A_W}}{\ln \frac{i_1}{i_W} - \ln \frac{A_1}{A_W}}. \quad (21.4)$$

Ленгмюр полагал, что $A_1 = A_\theta = A_W$; тогда

$$\theta = \frac{\lg i_\theta - \lg i_W}{\lg i_1 - \lg i_W}. \quad (21.5)$$

Эта же формула получится, как легко видеть, в предположении, что $\lg A_\theta$ пропорционален φ_θ , что, по [50], приблизительно и имеет место в действительности.

При мономолекулярном покрытии атомы тория располагаются в определенном порядке относительно атомов поверхностных граней кристаллов вольфрама. Атомный радиус тория примерно в полтора раза больше, чем вольфрама, поэтому атомы тория не могут продолжать решетку вольфрама. Ленгмюр принимал, что поверхность вольфрама состоит из кристаллографических граней только типа (110). На таких гранях концентрация атомов тория в монослое вдвое меньше, чем концентрация поверхностных атомов вольфрама. Расположение атомов тория относительно атомов вольфрама, соответствующее этому предположению, дано на рис. 92. Истинная поверхность вольфрама считалась большей, чем кажущаяся; при этом коэффициент шероховатости принимался равным 1,3. Исходя из указанных предположений, Ленгмюр нашел поверхностную плотность атомов в мономолекулярном слое

тория на вольфраме равной $n_1 = 7,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Измерив на опыте $\Delta\varphi_{\text{max}}$, можно определить p — электрический дипольный момент атомов тория; он оказался порядка 10^{-17} ед. СГСЭ. Измерение

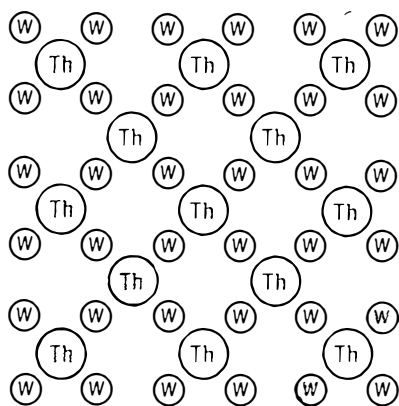


Рис. 92.

плотности атомов тория на поликристаллическом вольфраме, соответствующее наибольшей термоэлектронной эмиссии, выполненное в работе [51], дало для n_1 меньшую величину: $n_1 = 4,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Предположение о том, что $\Delta\varphi$ пропорционально n , однако, не точно. Опыты по активированию нитей испарением тория с соседних нитей в условиях, когда число атомов тория на вольфраме возрастает пропорционально времени испарения (Ленгмюр принимал, что коэффициент прилипания атомов то-

рия к вольфраму при $\theta < 1$ не зависит от θ и равен единице), т. е. $n = n(t) = at$, показывают, как это иллюстрирует рис. 93, что $\ln i$ не линейно меняется со временем, т. е. $\Delta\varphi$ не пропорционально истинному по-

крытию $\theta' = \frac{n}{n_1}$. Все же значе-

нием θ , определяемым по (21.5), пользуются как условной характеристикой степени активирования, хотя истинное θ' не равно θ , определяемому из уравнения Ленгмюра (21.5). Если бы второе предположение Ленгмюра о том, что $\Delta\varphi_{\text{max}}$ соответствует мономолекулярному покрытию ($\theta' = 1$), было верно, то нетрудно видеть, что уже при этом θ было бы

больше истинного θ' для всех θ , кроме нуля и единицы. Например, значение тока i' на рис. 93 достигается за время напыления, составляющее 0,72 от времени напыления, соответствующего наибольшему току, а $\lg i' - \lg i_w$ составляет 0,90 от $\lg i_{\text{max}} - \lg i_w$, т. е. соответствует $\theta = 0,90$. Кроме того, были основания

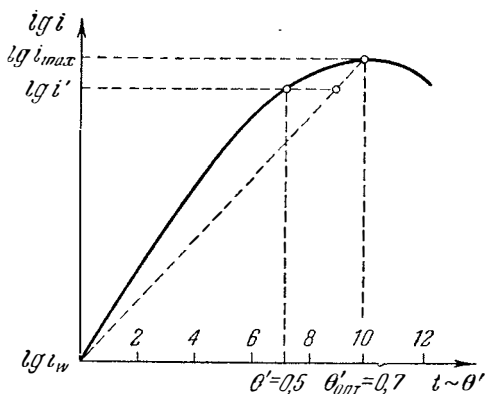


Рис. 93.

принимать (см. § 23), что наибольшая эмиссия, т. е. $\Delta\varphi_{\max}$, соответствует не $\theta' = 1$, но $\theta' = 0,7$, поэтому различие θ и θ' может быть еще больше. Например, ток i' на рис. 93 соответствует истинному θ' , равному 0,5.

Нелинейный ход $\Delta\varphi$ с θ' и падение $\Delta\varphi$ при $\theta' > 0,7$ объяснялись деполяризующим действием соседних диполей тория друг на друга. Действительно, как видно из рис. 94, поля соседних диполей в области каждого диполя стремятся уменьшить электрический момент этого диполя. Поэтому по мере увеличения θ' и уменьшения средних расстояний между диполями, деполяризующее поле соседей будет расти, момент каждого диполя будет уменьшаться, а не оставаться постоянным, как предполагал вначале Ленгмюр. Поэтому и $4\pi np(n)$ будет расти медленнее, чем θ' , а при $\theta' > 0,7$ эффект деполяризации окажется сильнее, чем влияние увеличения поверхностной плотности n , и $\Delta\varphi$ будет падать с ростом θ' . Если наносить путем испарения слои тория с $\theta' > 1$, то работа выхода будет продолжать расти, стремясь к работе выхода чистого тория; при $\theta' = 2$ уже достигается постоянное значение $\varphi = \varphi_{\text{тн}}$.

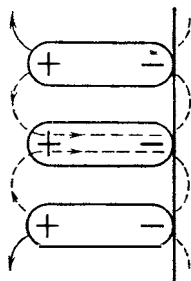


Рис. 94.

Мы изложили дипольную теорию Ленгмюра, так как ее представлениями пользуются и в работах, выходящих в настоящее время. Следует, однако, сделать одно замечание об основной идее этой теории. Согласно формуле (21.1), выражающей эту идею, работа выхода аддитивно складывается из работы выхода чистого вольфрама и скачка потенциала в двойном слое, т. е. молчаливо предполагается, что силы, с которыми действует на электрон вольфрамовая подложка, на всех расстояниях не изменены наличием слоя тория, а эффект, вызываемый наличием тория, сводится лишь к полю его диполей. Такое предположение не является ни очевидным, ни достаточно обоснованным. Действительно, если адсорбированные атомы и не имеют дипольных моментов, то наличие их все же вызовет изменение работы выхода, так как структура поверхности при этом изменится. Конечно, изменение работы выхода будет зависеть и от состояний адсорбированных атомов, в частности, и от их дипольных моментов, но оно не сведется только к скачку потенциала в двойном электрическом слое в покрытии.

Рассмотрим теперь процессы активирования и дезактивирования торированного вольфрама. При активировании атомы тория, возникающие внутри нити в результате восстановления окиси тория, выходят на поверхность. По-видимому, атомы тория движутся по междокристаллическим стыкам и микротрещинам кристалликов, мигрируя по поверхности граней вольфрамовых

кристалликов, а также по дислокациям микрокристалликов вольфрама. Так как атомы тория в различном положении относительно атомов вольфрама на его поверхности имеют различную потенциальную энергию, то поверхность граней кристаллов вольфрама представляет для атомов тория поверхность с потенциальным рельефом. При перемещении из одного минимума энергии в другой атом тория должен преодолеть потенциальный барьер U_M . Очевидно, это могут сделать те атомы, которые обладают энергией колебательного теплового движения, превышающей U_M . Вероятность наличия у атома тория энергии $E > U_M$ будет возрастать с температурой по закону: $\exp \left[-\frac{U_M}{kT} \right]$. Подвижность, следовательно, существенно растет с температурой, а именно, как $\exp [-U_M/kT]$.

Если обозначить концентрацию атомов тория внутри проволоки через n_i (очевидно, что в очагах, где выделился металлический торий, $n_i \gg 1$), а поверхностную концентрацию через n' , то скорость возрастания числа атомов тория на поверхности вследствие миграции будет пропорциональна разности концентраций $n_i - n'$ и подвижности, т. е.

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_M = C (n_i - n') \exp \left[-\frac{U_M}{kT} \right]$$

или, так как $n_i \gg n'$,

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_M = C n_i \exp \left[-\frac{U_M}{kT} \right],$$

а следовательно,

$$\ln \left(\frac{dn}{dt} \right)_M = \ln C n_i - \frac{U_M}{kT}. \quad (21.6)$$

Из измерений скорости миграции атомов тория по поверхности вольфрама при различных температурах можно определить U_M ; оно оказалось равным ~ 4 эв. При низких температурах подвижность атомов тория исчезающе мала, и поэтому, несмотря на наличие градиента концентрации, диффузия атомов на поверхность практически будет отсутствовать.

Атомы тория, расположенные на открытой внешней поверхности нити, могут испариться, причем при испарении каждый атом должен совершить работу против сил, удерживающих его на поверхности вольфрама. Поэтому вероятность испарения w также будет возрастать с температурой примерно по экспоненциальному закону $w \approx \exp \left[-\frac{\lambda}{kT} \right]$. Здесь λ — теплота испарения. Очевидно, что $\lambda > U_M$. Так как $\lambda > U_M$, то рост вероятности испарения с

температурой идет быстрее, чем рост подвижности. Скорость уменьшения числа атомов тория на поверхности вследствие испарения будет пропорциональна покрытию θ' и вероятности испарения, т. е.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{и}} = B\theta' \exp\left[-\frac{\lambda}{kT}\right],$$

или

$$\ln\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{и}} = \ln B + \ln \theta' - \frac{\lambda}{kT}.$$

На рис. 95 схематически изображены сплошными линиями $\ln\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{и}}$ как функции обратной температуры $\frac{1}{T}$ для нескольких значений покрытия θ' (соответствующие значения θ' указаны внизу у прямых $\ln\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{и}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$), а пунктирной линией — ход $\ln\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{м}}$ как функции от $\frac{1}{T}$. Если взять дезактивированную нить и нагреть ее до некоторой температуры T_3 , то вследствие миграции тория покрытие будет расти до тех пор, пока возрастающее с покрытием θ' испарение не уравновесит подачу атомов тория на поверхность. При этом

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{и}} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{м}}.$$

При более высокой температуре T_1 это равновесие наступит при меньшем покрытии θ' . Наконец, в области еще более высоких температур равновесное покрытие θ' будет близко к нулю. Поэтому если взять уже активированную нить и накаливать до этих температур, то покрытие упадет практически до нуля (область дезактивирования).

Из этого, казалось бы, следует, что равновесное покрытие θ' , достигаемое активированием, должно быть функцией температуры, при которой производится активирование. Однако, как указано выше, хотя процесс активирования в широком диапазоне температур $T < 2300^\circ \text{K}$ и идет с различной скоростью, но в результате эмиттер приводится в одно и то же состояние. Процессы подачи

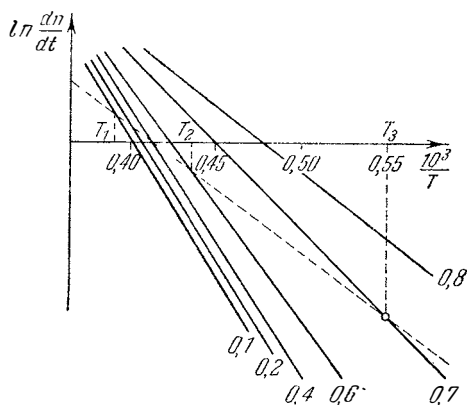


Рис. 95.

тория на поверхность и испарения с поверхности оказываются в равновесии во всем этом диапазоне температур при почти одинаковом покрытии, несмотря на то, что миграция и испарение по-разному меняются с температурой. Это означает, что при $\theta' \approx 1$ либо замедляется диффузия изнутри, либо наступает повышенное испарение атомов с поверхности. Опыты показали, что диффузия изнутри почти не зависит от θ' и, следовательно, равновесие поддерживается возрастанием испарения при достижении этих покрытий. Действительно, например, при $\theta' > 1$ диффундирующие на поверхность атомы тория должны были бы располагаться не на атомах вольфрама, а во втором моноатомном слое, т. е. уже на атомах тория. Работа испарения таких атомов будет приблизительно равна работе при испарении тория с тория, которая значительно меньше, чем работа испарения тория с вольфрама. Поэтому вероятность испарения вновь появляющихся атомов сверх $\theta' = 1$ оказалась бы значительно большей, чем из первого слоя, и, несмотря на возрастающую скорость подачи атомов тория на поверхность, они все успели бы испариться, не образуя скольконибудь заметного покрытия во втором слое. Впрочем, при низких температурах возможно подобрать такой режим, при котором скорость подачи тория на поверхность вольфрама обеспечит наличие некоторого покрытия и во втором слое.

Более детальное исследование испарения показало, что и в первом атомном слое тория вероятность испарения атомов при данной температуре возрастает с увеличением θ' (при $T = 2200^\circ\text{K}$ примерно на порядок с увеличением θ' от 0,1 до 0,9). При этом при небольших покрытиях теплота испарения, а следовательно, и вероятность испарения при данной температуре почти не зависят от θ' и лишь при $\theta' \sim 0,6-0,7$ начинают заметно возрастать. На рис. 95 наклоны графиков $\ln \left(\frac{dn}{dt} \right)_n = f \left(\frac{1}{T} \right)$ почти одинаковы до $\theta' = 0,6$, а график $\ln \left(\frac{dn}{dt} \right)_n = f \left(\frac{1}{T} \right)$ для $\theta' = 0,7$ идет более полого, чем для $\theta' < 0,7$. Отсюда видно, что в широком диапазоне температур активирования от T_2 до T_3 равновесные покрытия θ' будут меняться мало, т. е. активирование при температурах этого интервала приведет почти к одинаковому равновесному покрытию $\theta' \approx 0,7$. Небольшие различия в получающихся значениях θ' вблизи $\theta' \approx 0,7$, где зависимость $i(\theta')$ имеет максимум, почти не сказываются на значениях эмиссионного тока.

Все приведенное выше рассмотрение свойств торированного вольфрама исходит из положения, что при $\theta' < 1$ атомы тория располагаются на поверхности вольфрама в виде моноатомной пленки. В работе [64] это положение подвергается сомнению и ставится вопрос о том, существуют ли вообще монослойные эмис-

теры и не образуют ли всегда активаторы на поверхности металла агрегаты из многих атомов или молекул («кристаллиты»; в случае тория — кристаллиты из ThO_2 , образующиеся в результате окисления выходящих на поверхность атомов тория кислородом остаточных газов в приборе). Однако и сам автор [64] считает спорным предположение о том, что монослойных эмиттеров не существует. В отношении торированного вольфрама (а также пленок щелочных металлов на тугоплавких металлах; см. § 23) отрицание пленочного характера эмиттера нам представляется не имеющим достаточных оснований (см. также [565]).

Кроме простого торированного вольфрама, используется также торированный катод из карбидированного вольфрама. Прокаливая вольфрам в атмосфере паров органических веществ (нафталин, бензол, толуол иногда с примесью азота или водорода) при температуре $\sim 2200^\circ \text{K}$, создают на его поверхности слой карбидов вольфрама толщиной порядка десяти микрон. По [52] наилучшие результаты получаются, если этот слой состоит из W_2C , несколько худшие — если из WC. Работа выхода самого карбида W_2C по [53] почти равна работе выхода чистого вольфрама. Активируя такой катод, содержащий ThO_2 , как и в случае торированного вольфрама, можно повысить его термоэлектронную эмиссию также на несколько порядков. Преимуществами этих катодов являются меньшая, чем у торированного вольфрама, чувствительность к отравлению, возможность использовать их при несколько более высокой температуре ($\sim$ на 200°) и восстановление ThO_2 карбидом вольфрама при более низкой температуре (оно практически идет уже при рабочих температурах). Основным недостатком катодов этого типа — большая хрупкость.

Помимо торированного вольфрама и торированного карбидированного вольфрама были исследованы и другие системы этого же типа, например, MoTh , TaTh , WZr , WU и т. д., обнаружившие свойства, аналогичные свойствам торированного вольфрама.

§ 22. Теория «пятен»

Впервые объяснение аномального роста тока термоэмиссии из торированного вольфрама при увеличении внешнего электрического поля (аномального эффекта Шоттки) было предложено Ленгмюром в его теории пятен. По этой теории атомы тория при $\theta' < 1$ не расположены на поверхности вольфрама равномерно, но сосредоточены в небольшие пятна; часть поверхности катода остается не покрытой торием.

Локальные работы выхода областей поверхности, покрытых торием, и частей поверхности из чистого вольфрама не одинаковы. При этом под термином локальная работа выхода $\varphi_{\text{л}}$ данного

элемента неоднородной поверхности мы понимаем работу выхода такого однородного эмиттера, структура поверхности которого такая же, как у рассматриваемого элемента неоднородной поверхности (см. подробнее § 28). Различие в локальных работах выхода частей поверхности, покрытых и не покрытых торием, означает, как указано в § 8, что между этими областями поверхности есть контактная разность потенциалов, а над поверхностью эмиттера существует поле контактных разностей потенциалов $\mathcal{E}_n$ (поле пятен). В общем случае неоднородного по работе выхода эмиттера локальная работа выхода некоторого элемента поверхности есть функция координаты r_s этого элемента на поверхности: $\varphi_l = \varphi_l(r_s)$. Обсудим характер поля пятен, рассмотрев простейший пример поверхности, содержащей пятна лишь двух сортов с работами выхода $\varphi_{l1} = \varphi_{\min}$ и $\varphi_{l2} = \varphi_{\max}$, правильно чередующиеся на этой поверхности. Легко видеть, что поле пятен направлено так, что задерживает электроны, эмитированные областями, покрытыми торием и обладающими малой работой выхода $\varphi_{\min}$, и, наоборот, ускоряет электроны над чистой поверхностью с большей работой выхода $\varphi_{\max}$. Схематически это изображено на рис. 96

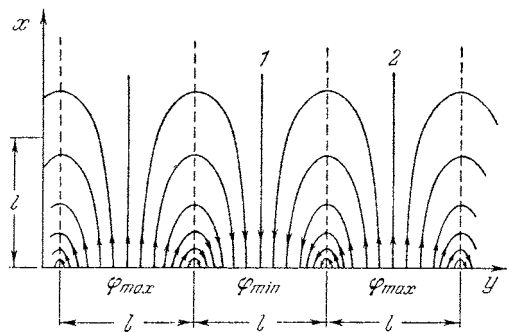


Рис. 96.

(стрелки на рисунке указывают не силовые линии, а направления сил, действующих на электроны).

При наличии поля пятен полные работы Φ удаления электрона с уровня электрохимического потенциала эмиттера на бесконечность с различных элементов поверхности (не равные, вообще говоря, работам выхода, определяющим плотность термотока насыщения; см. ниже) не равны локальным работам выхода, т. е. $\Phi \neq \varphi_{\max}$ для элементов с большой работой выхода и $\Phi \neq \varphi_{\min}$ для элементов с малой работой выхода. Нетрудно заметить, что в отсутствие внешнего электрического поля $\mathcal{E}_0$ полные работы Φ удаления электронов одинаковы для всех элементов поверхности.

Действительно, если удалить электрон через элемент с локальной работой выхода $\varphi_{л1}(r_s)$, то затраченная полная работа $e\Phi'(r_s)$

будет равна $e\Phi'(r_s) = e\varphi_{л1}(r_s) + e \int_0^\infty \mathcal{E}_{пх}(r_s, x) dx$, где $\mathcal{E}_{пх}$ —

компонента напряженности поля пятен по нормали к поверхности (совпадающая с осью x) на расстоянии x от нее. При введении электрона с бесконечности в эмиттер через элемент с локальной работой выхода $\varphi_{л2}(r_s)$ будет затрачена полная работа $-e\Phi''(r_s)$,

равная $-e\Phi''(r_s) = -[e\varphi_{л2}(r_s) + e \int_0^\infty \mathcal{E}_{пх}(r_s, x) dx]$. Так как

перемещение электрона с энергией, соответствующей электрохимическому потенциалу, единому для всего эмиттера, внутри эмиттера от точки r_s к точке r_s не требует затраты работы, то $\Phi'(r_s) - \Phi''(r_s) = 0$; отсюда $\Phi'(r_s) = \Phi''(r_s) = \Phi = \text{const.}$ Можно показать, что

$$\Phi = \frac{\int_s \varphi_{л}(r_s) ds}{s} = \bar{\varphi}_s, \quad (22.1)$$

т. е. Φ равно среднему по поверхности значению локальной работы выхода эмиттера $\bar{\varphi}_s$. Поэтому дополнительная работа в поле пятен $e\Delta V_{п}(r_s) = e \int \mathcal{E}_{пх}(r_s, x) dx$ положительна для элементов с $\varphi_{л}(r_s) < \bar{\varphi}_s$, и отрицательна, если $\varphi_{л}(r_s) > \bar{\varphi}_s$. Напряженность поля пятен $\mathcal{E}_{п} = \mathcal{E}_{п}(r_s, x)$ убывает с увеличением расстояния x от поверхности и существенно отлична от нуля лишь на расстояниях порядка размеров пятен l , которые (см. ниже) равны многим атомным диаметрам. Поле же сил локальной работы выхода $\varphi_{л}(r_s)$ сосредоточено на расстояниях порядка постоянной решетки

$a \ll l$. Вследствие этого напряженность поля пятен $\mathcal{E}_{п} \sim \frac{\varphi_{л}(r_s) - \bar{\varphi}_s}{l}$

гораздо меньше напряженности поля сил локальной работы выхода $\mathcal{E}_{\varphi} \sim \frac{\varphi_{л}(r_s)}{a}$. Поле пятен над элементами с $\varphi_{л1} = \varphi_{\min}$ действует почти так же, как внешнее задерживающее поле между плоскими электродами, и уменьшает силу тока эмиссии с этих элементов (при условии отсутствия ограничения тока объемным зарядом) приблизительно по закону

$$di_1 = \exp \left[-\frac{e\Delta V_{п1}}{kT} \right] di_{10}, \quad (22.2)$$

где

$$\Delta V_{п1} = \int_0^\infty \mathcal{E}_{п1}(r_s, x) dx$$

— дополнительный потенциальный порог поля пятен. В противоположность этому электроны, эмитируемые из тех областей катода, для которых $\varphi_{л2} = \varphi_{\max}$, ускоряются силами поля пятен. Однако действие этого ускоряющего поля на токи di_2 с рассматриваемых элементов поверхности сводится здесь лишь к нормальному эффекту Шоттки, соответствующему полям $\mathcal{E}_{п2}(r_s)$ над этими элементами, в результате чего сила тока i_2 с этих областей катода немного превышает то ее значение i_{20} , которое было бы при отсутствии поля пятен.

Включение внешнего ускоряющего поля $\mathcal{E}_0$ не меняет качественно картину эмиссии с этих областей; поле $\mathcal{E}_0$ складывается с полем пятен, вызывая некоторое увеличение тока i_2 , соответствующее нормальному эффекту Шоттки в суммарном поле.

Аномальный эффект Шоттки объясняется, по Ленгмюру, быстрым возрастанием тока i_1 , эмитируемого областями катода с

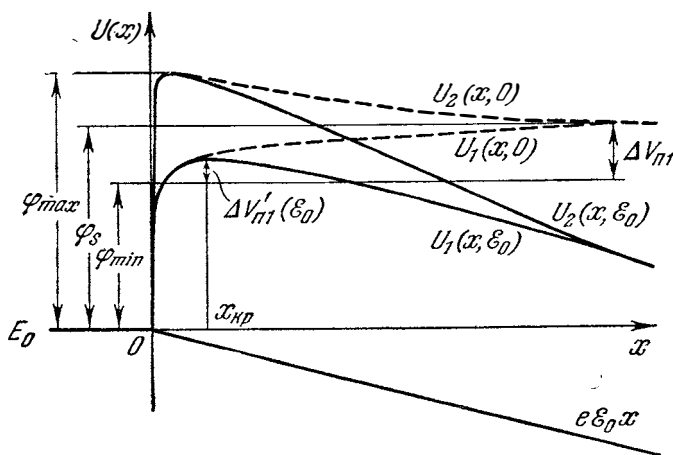


Рис. 97.

$\varphi_{л1} = \varphi_{\min}$. Действительно, при включении внешнего электрического поля $\mathcal{E}_0$ дополнительный порог поля пятен $\Delta V_{п1}$ превращается в потенциальный барьер (рис. 97), высота которого

$$\Delta V'_{п1}(\mathcal{E}_0, r_s) = \int_0^{x_{кр}} [\mathcal{E}_{п1}(r_s, x) - \mathcal{E}_0] dx \quad (22.3)$$

более чем на величину $\mathcal{E}_0 x_{кр}(r_s)$ ниже высоты порога $\Delta V_{п1}$. Здесь $x_{кр}$ — то расстояние от поверхности катода, на котором задерживающее поле пятен компенсируется внешним полем $\mathcal{E}_0$, т. е.

$\mathcal{E}_{\text{пл}}(r_s, x_{\text{кр}}) = \mathcal{E}_0$ (рис. 98). Таким образом, картина здесь почти та же, что и при нормальном эффекте Шоттки, однако существенная разница состоит в том, что роль сил электрического изображения играют более слабые длиннодействующие силы поля пятен.

Соответственно этому $x_{\text{кр}}$ велико по сравнению с его значением в теории Шоттки, $\Delta V'_{\text{пл}}(\mathcal{E}_0, r_s)$ быстро уменьшается с ростом $\mathcal{E}_0$, и эмиссионные токи

$$di_1 = \exp \left[- \frac{e \Delta V'_{\text{пл}}(\mathcal{E}_0, r_s)}{kT} \right] di_{01}, \quad (22.4)$$

а значит, и ток i_1 растут значительно быстрее с $\mathcal{E}_0$, чем при нормальном эффекте Шоттки.

При достаточно большой величине напряженности внешнего поля $\mathcal{E}_{0, \text{кр}} \geq \mathcal{E}(r_s, 0)$ оно компенсирует задерживающее поле пятен всюду над областями с малой работой выхода и вплоть до самой поверхности катода ($x = 0$) уничтожает барьер поля пятен $\Delta V'_{\text{пл}}$. Поэтому дальнейшее возрастание анодного напряжения практически приведет к нормальному эффекту Шоттки.

При данной контактной разности потенциалов $\Phi_{\text{max}} - \Phi_{\text{min}}$ характер поля пятен $\mathcal{E}_{\text{пл}}(r_s, x)$ зависит от размеров l областей, покрытых и не покрытых торием; при малых размерах пятен это поле будет обладать большей напряженностью вблизи поверхности, но будет быстрее убывать с удалением от нее (рис. 99, а), а при больших размерах — поле слабее, чем в первом случае, вблизи поверхности эмиттера, но будет медленнее спадать с удалением от нее (рис. 99, б). В первом случае изменение барьера поля пятен $\Delta V'_{\text{пл}}$ при данном $\mathcal{E}_0$ будет меньше, чем во втором случае, и ток будет медленнее возрастать с увеличением анодного напряжения. Значение $\mathcal{E}_{0, \text{кр}}$, при котором внешнее электрическое поле всюду компенсирует поле пятен вплоть до поверхности катода в областях, где $\Phi_{\text{пл}}(r_s) < \Phi_s$, и при котором аномальный эффект перейдет в нормальный, в первом случае будет больше, чем во втором.

Ленгмюр и Комpton [54] произвели расчет изменения $\Delta V'_{\text{пл}}$ в зависимости от $\mathcal{E}_0$ для схематизированного пятнистого катода,

Рис. 98.

в котором пятна с покрытиями $\theta = 1$ и $\theta = 0$ имели форму квадратов и чередовались как черные и белые квадраты шахматной доски (резкая модель пятнистой поверхности). Оказалось, что для объяснения наблюдающегося на опыте хода $i(V)$ надо приписать пятнам размеры порядка 10^{-4} см. Ленгмюр полагал, что пятна

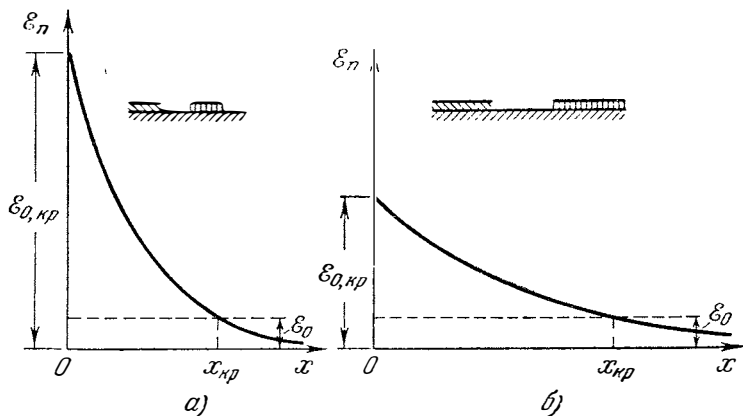


Рис. 99.

возникают в результате флуктуаций распределения атомов тория на поверхности вольфрама. В связи с этим возможность возникновения столь крупных пятен, содержащих число атомов тория порядка 10^7 , казалась Ленгмюру невероятной, и он отказался от своей теории.

В 1934—1935 гг. Беккер [55] вернулся к теории пятен, полагая, что размеры неоднородностей покрытия близки к размерам микрокристаллов вольфрама, т. е. порядка 10^{-4} см. Кроме того, он считал, что покрытия могут быть не только с $\theta = 1$ и $\theta = 0$, но и с любыми промежуточными, т. е. наибольшая контактная разность потенциалов не обязательно должна быть равна $\Phi_W - \Phi_{\min}$. Для выполнения расчетов он заменил резкую модель пятнистого катода, использованную Ленгмюром, моделью с синусоидальным законом распределения работы выхода по поверхности, т. е. положил

$$\varphi(r_s) = \varphi(y, z) = \varphi_0 + \Delta\varphi \cos\left(\frac{\pi}{l}y\right) \cos\left(\frac{\pi}{l}z\right),$$

где l — размеры неоднородностей, а $\Delta\varphi = \frac{1}{2}(\varphi_{\max} - \varphi_{\min})$.

В этом случае вычисляется распределение потенциала $V(r)$ поля пятен и можно вычислить эмиссионные токи $j(r_s, \varepsilon_0) dS$ для различных элементов поверхности при заданном ε_0 , а сумми-

руя эти токи, найти полный ток и изменение полного тока с пятнистой поверхности катода при различных $\mathcal{E}_0$.

Вычисления показали, что, подбирая значения $\Delta\phi$ и l , можно не только добиться правильного общего вида зависимости силы тока от напряженности поля $\mathcal{E}_0$ и правильного значения $\mathcal{E}_{0,кр}$, но также хорошего совпадения вычисленных и экспериментальных кривых $i(\mathcal{E}_0)$ для различных степеней активирования θ' .

Электронно-микроскопические исследования, показавшие неравномерное распределение эмиссии по поверхности торированного вольфрама и позволившие определить размеры неоднородностей как раз порядка 10^{-4} см, не оставляют сомнений в правильности теории пятен.

Поле пятен существует и над поверхностью чистого металлического поликристаллического катода, если эта поверхность образована гранями микрористалликов, имеющих различные работы выхода. Этим и объясняются отступления от теории Шоттки, наблюдавшиеся, как упомянуто в § 18, для поликристаллических чисто металлических эмиттеров в области малых внешних ускоряющих полей.

В случае полупроводниковых и пористых катодов могут быть другие причины, приводящие к аномальному эффекту Шоттки (см. § 24).

Особенности термоэлектронной эмиссии пятнистых катодов подробно рассмотрены в [9] (см. также § 28 гл. V).

§ 23. Термоэлектронная эмиссия тугоплавких веществ, покрытых пленками щелочных и щелочноземельных металлов

Пленки атомов чужеродных веществ на поверхности металлов могут быть получены не только в результате диффузии этих атомов из толщи эмиттера, но и за счет нанесения их извне. С этой целью исследуемый металл можно поместить в атмосферу паров того вещества, пленку которого требуется получить на его поверхности. Поток атомов вещества на поверхность катода в этом случае определяется закономерностями кинетической теории газов (метод пара). Пленку адсорбированных атомов на металле можно также получить, направляя на его поверхность молекулярный (или атомный) пучок этого вещества из специального источника — молекулярной пушки (метод пучка).

Эмиссионные свойства пленочного катода с данным покрытием и при данной температуре, очевидно, не зависят от способа нанесения покрытия. Однако, в зависимости от того, каким путем наносится покрытие (адсорбция извне или диффузия изнутри), оно может по-разному меняться с температурой катода. Поэтому некоторые характеристики пленочных катодов будут специфичес-

кими только для катодов с определенным способом нанесения активирующего покрытия. В настоящем параграфе рассмотрены свойства таких пленочных катодов, адсорбированные атомы на поверхности которых нанесены извне (методом пучка либо методом пара).

Наибольшее количество исследований выполнено с вольфрамом в парах цезия. В последние годы интенсивно изучаются эмиссионные свойства и некоторых других металлов (Ta, Mo, Nb, Ni, Ag, Re, Ir [56]), покрытых пленками щелочных и щелочноземельных металлов. Из щелочных металлов преимущественно используется цезий, из щелочноземельных — барий. При работе с щелочными металлами обычно применяют метод пара. В случае щелочноземельных металлов, наоборот, чаще используется метод молекулярного пучка. Большинство работ выполнено с поликристаллическими эмиттерами. Имеется лишь небольшое число исследований [57, 58], в которых изучались термоэмиссионные свойства отдельных граней монокристаллов, покрытых адсорбированными пленками. Многочисленным исследованиям в последние годы подвергалась система вольфрам — окись бария. Наиболее значительные результаты в этой серии опытов получены при работе с монокристаллическими образцами [59]. Имеется некоторое количество данных по адсорбции кислорода и галогенов на поверхностях тугоплавких металлов, а также данных, полученных для более сложных систем, таких, как, например, цезий на окисленном вольфраме [60] или цезий на вольфраме, на поверхность которого подавался поток молекул щелочно-галогидных солей [61]. В последние годы возник интерес к изучению термоэлектронной эмиссии не только металлов, но и тугоплавких металлоподобных соединений в парах цезия. Исследовались в основном карбиды циркония, тантала, ниобия и твердых растворов карбида циркония с карбидом урана [62, 510].

Эмиттерами являлись пленки этих веществ, нанесенные на соответствующие подложки, либо массивные образцы этих же веществ.

Так как к настоящему времени наиболее полно изучены эмиссионные свойства вольфрама в парах цезия, основные характеристики пленочных катодов указанного типа мы рассмотрим главным образом на примере системы W—Cs.

Основной отличительной особенностью катодов W—Cs в парах цезия при $p_{Cs} = \text{const}$ являются так называемые S -образные температурные зависимости термоэлектронного тока. Схематически такая S -образная зависимость изображена на рис. 100, а. Этот необычный для чистого металлического катода температурный ход тока термоэмиссии объясняется изменением работы выхода вольфрама в зависимости от степени покрытия его поверхности пленкой атомов цезия. Это уменьшение работы выхода аналогично

рассмотренному в § 21 понижению, вызываемому пленкой атомов тория. При каждой температуре нити и плотности паров цезия устанавливается такое покрытие катода атомами цезия, при котором число атомов, адсорбируемых поверхностью нити из атмосферы пара цезия, уравнивается числом атомов, испаряющихся за то же время. Количество атомов цезия, адсорбирующихся за 1 сек на 1 см^2 поверхности вольфрама, пропорционально числу падающих из пара атомов цезия, которое, как известно из кинетической теории газов, равно

$$\frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{P_{\text{Cs}}}{(2\pi k m_{\text{Cs}} T_{\text{Cs}})^{1/2}},$$

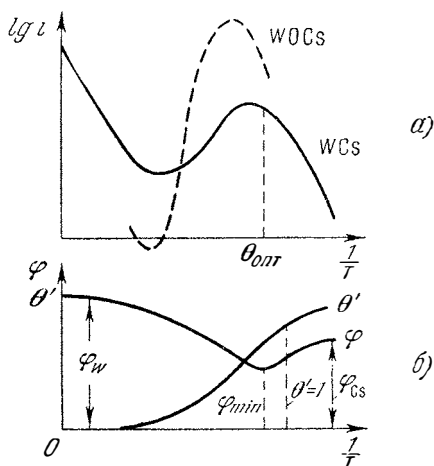


Рис. 100.

где P_{Cs} — давление паров цезия, T_{Cs} — его температура, а m_{Cs} — масса атома цезия. Число испаряющихся за то же время с 1 см^2 атомов цезия пропорционально покрытию θ'_{Cs} вольфрама цезием и вероятности испарения. Последняя возрастает с температурой T нити, как $\exp \left[-\frac{\lambda}{kT} \right]$ (здесь λ — теплота испарения цезия с поверхности вольфрама). Таким образом, условие равновесия примет вид

$$\frac{P_{\text{Cs}}}{T_{\text{Cs}}^{1/2}} = b \theta'_{\text{Cs}} \exp \left[-\frac{\lambda}{kT} \right].$$

С повышением температуры катода увеличивается вероятность испарения. Однако поток атомов Cs на поверхность вольфрама (в отличие от случая торированного вольфрама) от температуры катода не зависит. Поэтому с ростом температуры катода равновесное покрытие θ' при данной упругости паров Cs монотонно уменьшается (см. рис. 100, б). При низких температурах катод покрыт сравнительно толстым слоем атомов цезия и имеет работу выхода, близкую к работе выхода этого металла ($\phi_{\text{Cs}} = 1,87 \text{ в}$), но вследствие низкой температуры эмитирует электроны очень слабо. С повышением температуры нити происходит испарение излишков цезия и установление мономолекулярного, а затем меньшего, чем мономолекулярное, оптимального покрытия; при этом работа выхода падает от ϕ_{Cs} до ϕ_{min} (см. рис. 100, б). Уменьшение

работы выхода вместе с увеличением температуры катода, естественно, приводит к быстрому росту электронной эмиссии. Дальнейший подъем температуры вольфрама, сопровождающийся дальнейшим уменьшением θ'_{Cs} , ведет уже к увеличению работы выхода, стремящейся при $\theta'_{Cs} \rightarrow 0$ к работе выхода чистого вольфрама. В начале интервала температур, соответствующего возрастанию работы выхода ϕ , повышение температуры сильнее влияет на эмиссию, чем медленный вблизи минимума рост работы выхода; ток еще продолжает возрастать, хотя и медленнее, чем при более низких температурах. В дальнейшем, однако, рост работы выхода из-за уменьшения покрытия начинает сказываться сильнее, и ток падает, несмотря на увеличение T . Наконец, при $\theta'_{Cs} \approx 0$, когда работа выхода катода становится почти постоянной и равной работе выхода чистого вольфрама, ток эмиссии начинает вновь возрастать с температурой как у чистого вольфрама.

Впервые большую термоэлектронную эмиссию вольфрама, находящегося в атмосфере паров цезия малой плотности, обнаружили Ленгмюр и Кингдон [60] еще в 1923 г. По их данным при $T = 690^\circ \text{K}$ и упругости паров цезия $p_{Cs} \approx 10^{-5} \text{ тор}$ плотность тока равна $j = 10^{-4} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ (для вольфрама этой температуре соответствует $j \approx 10^{-26} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$). При указанной упругости паров Cs, согласно [60], температура $T = 690^\circ \text{K}$ соответствует максимуму тока на S -образной кривой.

Если увеличить плотность пара цезия, т. е. увеличить поток падающих на катод атомов, то температура вольфрама, при которой установится данное покрытие атомами цезия, будет выше. В результате оптимальное покрытие и максимум эмиссии сместятся к более высоким температурам нити; при этом и величина максимального тока, в соответствии с повышением температуры катода, будет расти. При данной температуре нити T , чем выше T_{Cs} , а следовательно, и p_{Cs} , тем больше равновесное покрытие θ'_{Cs} . Для $\theta' < \theta_{\text{опт}}$ рост покрытия приводит к уменьшению работы выхода. Поэтому кривая $i(T)$, соответствующая большей T_{Cs} , идет выше, чем кривая для меньшей T_{Cs} . При $\theta' > \theta_{\text{опт}}$ увеличение покрытия сопровождается возрастанием работы выхода. Поэтому кривая $i(T)$ в области этих покрытий идет тем ниже, чем выше соответствующая ей T_{Cs} .

На рис. 101 приведены графики зависимости плотности термоэлектронного тока с вольфрама, как функции $1/T$ для различных упругостей пара Cs [63]. По ординатам отложены плотности токов эмиссии γ , выраженные числами электронов с 1 см^2 в 1 сек . Цифры над кривыми указывают плотности потоков атомов цезия и температуры насыщенных паров цезия, соответствующие этим

плотностям. Наклонные прямые на рис. 101 — ричардсоновские прямые, соответствующие работам выхода ϕ , указанным у прямых в верхней части рисунка, а цифры у тех же прямых — покрытия θ' , вычисленные по (21.5).

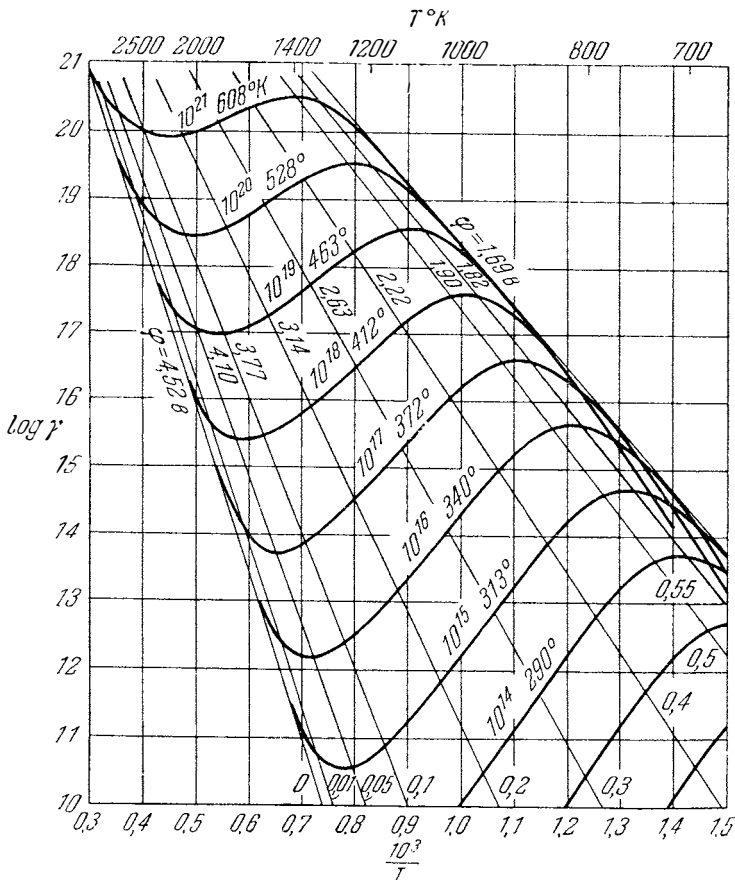


Рис. 101.

Рассмотренные S-образные температурные зависимости термоэмиссионного тока наблюдались при изучении эмиссии многих тугоплавких металлов в парах щелочных и щелочноземельных металлов. Объектами исследования выбирались как поликристаллические, так и монокристаллические образцы. Высказывались предположения, что от величины работы выхода подложки существенно зависит положение максимума термоэмиссионного

тока на S -образной кривой. С увеличением работы выхода при данном давлении паров цезия максимум кривой тока термоэмиссии сдвигается к более высоким температурам, а высота его возрастает. Это утверждение, по-видимому, согласуется с экспериментальными результатами для Cs и Rb. В качестве иллюстрации отмеченной корреляции на рис. 102 приведены зависимости $\lg j = f(1/T)$

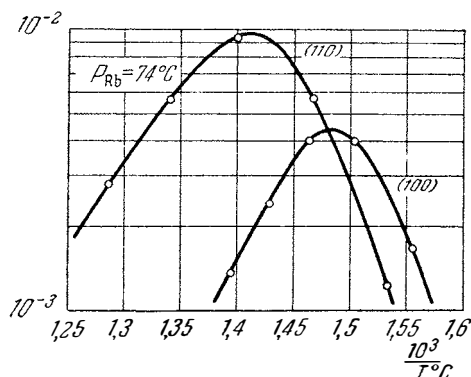


Рис. 102.

для двух граней тантала (100) и (110) в парах рубидия по [57]; согласно [518], $\varphi_{100} \simeq 4,15$ в, а $\varphi_{110} \simeq 4,80$ в.

При исследовании разных граней монокристаллов некоторых металлов были обнаружены различия в теплотах испарения адсорбированных атомов с разных граней, а также зависимость теплоты испарения от степени покрытия. Обширный материал по адсорбции раз-

личных атомов на разных гранях монокристаллов получен с помощью электронного проектора (см. § 41).

Изучение термоэмиссионных характеристик при адсорбции цезия на окисленных металлах — вольфраме и молибдене — показало, что система Me—O—Cs при оптимальном покрытии обладает меньшей работой выхода, чем система Me—Cs . Так, например, для системы Mo—O—Cs при оптимальном покрытии работа выхода равна $\sim 1,4$ эв, тогда как для системы Mo—Cs $\sim 1,7$ эв. Так же как и при адсорбции атомов Cs на чистых металлах, при адсорбции их на окисленных металлах наблюдаются S -образные кривые для температурной зависимости термотока. Пример такой зависимости для окисленного вольфрама в парах цезия показан на рис. 100, а пунктирной кривой. Из рисунка видно, что максимум кривой выше и находится при больших температурах, чем для чистого вольфрама.

Аналогично кислороду действуют галогены. Наиболее прочно удерживается на металлах фтор. В работе [61] в прибор для исследования термоэлектронной эмиссии молибдена в парах цезия вводился кристалл CsF . В результате диссоциации молекул CsF на раскаленном молибдене образовывался свободный фтор, который на нем и адсорбировался. Минимальная работа выхода, полученная в системе (Mo—F—Cs) , оказалась равной 1,4 эв (вместо 1,7 эв для Mo—Cs).

Отметим, что адсорбция одного только кислорода или галогена на поверхностях W, Mo и других металлов приводит не к понижению, а наоборот, к повышению работы выхода катода.

Для понимания особенностей пленочных катодов типа W—Cs существенно изучение не только равновесных S -образных температурных кривых термоэлектронного тока, но и кинетики установления равновесной термоэмиссии этих катодов. Характеристиками, позволяющими судить об изменениях работы выхода пленочного катода в зависимости от его покрытия при постоянной температуре, являются так называемые кривые адсорбции, т. е. кривые зависимости термоэлектронного тока от времени, снимаемые в процессе установления равновесного покрытия катода. Эти кривые можно получить, если нить, находящуюся в атмосфере исследуемых паров, нагреть до высокой температуры T_1 , при которой ее поверхность становится чистой, и затем быстро охладить до температуры T_2 , так, чтобы за время остывания нити на ее поверхности практически не успели адсорбироваться атомы пара. Тогда кривая термоэмиссионного тока, снимаемая в процессе последующего установления равновесного состояния катода, т. е. при непрерывном возрастании покрытия практически от нулевого до равновесного при T_2 , и будет искомой кривой адсорбции. Еще легче подобный опыт, очевидно, можно поставить, если воспользоваться не методом пара, а методом пучка. Если температура, при которой ведется наблюдение, соответствует покрытию, меньшему оптимального покрытия, кривая адсорбции будет монотонной. Если же температура катода соответствует покрытию большему, чем оптимальное, то в процессе адсорбции на поверхности катода атомов пара или пучка термоэлектронный ток должен пройти через максимум при оптимальном покрытии катода, т. е. при минимуме работы выхода, если такой минимум действительно существует. В течение длительного времени, начиная с ранних работ Ленгмюра [60], в которых были получены кривые адсорбции Cs на W с максимумами, вопрос о минимуме работы выхода для систем типа W—Cs, Mo—Cs, W—Ba и т. д., не подвергался сомнениям. (Отметим, что для объяснения S -образных кривых наличие минимума на кривой $\varphi(\theta)$ не обязательно.) Различные авторы систематически поручали немонотонные кривые адсорбции. В некоторых работах последних лет [51, 65], однако, утверждалось, что минимум работы выхода наблюдается лишь в условиях недостаточного вакуума. Впервые утверждение об отсутствии минимума на зависимости $\varphi(\theta)$ было высказано еще Нергаардом [64]. В достаточно хороших вакуумных условиях изменение φ с ростом покрытия θ' , в частности, для Ba на W, согласно [65], а также [51], идет монотонно, не проходя через минимум. Подобные же утверждения можно встретить и относительно Cs, Th на W, Mo и Re. Каков конкретный физический

механизм, обеспечивающий появление максимума на кривых адсорбции, полученных в недостаточно хороших вакуумных условиях, в работах, как правило, не рассматривается. Однако, согласно данным других тоже более поздних исследований [66], выполненных также в условиях достаточно хорошего вакуума, минимум на кривых адсорбции все же наблюдается. Поэтому, вопрос о зависимости $\varphi(\theta')$ для разных металлов, покрытых различными активаторами, требует дальнейшего исследования.

Изучение кривых адсорбции при определенных условиях позволяет оценить величину оптимального покрытия. Такая оценка для случая W—Cs была сделана в [67] и основана на следующем, установленном на опыте факте. При изучении зависимости $\lg i = f(t)$, где t — время адсорбции, для ряда температур нити, при которых $\theta' \leq \theta'_{\text{опт}}$ (рис. 103), было выяснено, что время τ , в течение которого ток достигает

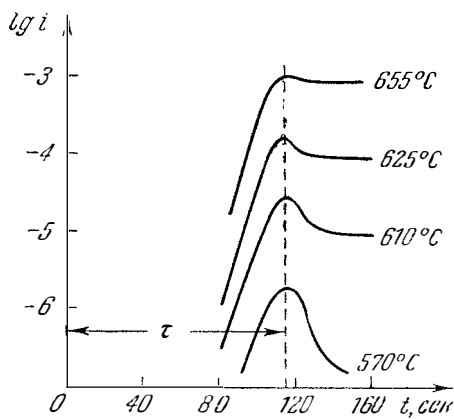


Рис. 103.

максимума при данной плотности паров цезия (т. е. покрытие θ' изменяется от 0 до $\theta'_{\text{опт}}$), не зависит от температуры вольфрамовой нити. Это было объяснено тем, что в этом температурном интервале все падающие на поверхность нити атомы цезия адсорбируются на ней и практически не испаряются за время τ .

Зная упругость паров цезия, их температуру и время τ образования $\theta'_{\text{опт}}$, можно по формулам кинетической

теории газов определить соответствующее $\theta' = \theta'_{\text{опт}}$ число $n_{\text{опт}}$ атомов, адсорбировавшихся за время τ на 1 см^2 , а сравнивая его с n_1 — числом атомов цезия в мономолекулярном слое, найти истинное $\theta'_{\text{опт}}$; автор [67] пришел к заключению, что $\theta'_{\text{опт}} = 0,67$.

При вычислении n_1 в [67] принималось, что поверхность вольфрама представлена лишь гранями (110), истинная поверхность за счет шероховатости в 1,4 раза больше, чем геометрическая, а плотность упаковки атомов цезия на поверхности грани вчетверо меньше, чем плотность упаковки атомов вольфрама на этой грани.

В работе [68] более обстоятельно рассмотрено строение проволоки или ленты из мозаики различных граней кристаллов вольфрама и вычислено количество адсорбированных атомов разного атомного диаметра, которые могут расположиться на тех или иных гранях. Автор [68] приходит к заключению, что величина n_1

меньше, поэтому $\theta'_{\text{опт}}$ больше, чем получалось в [67]. По его мнению, для Cs на W (а также Ba и K на W) $\theta'_{\text{пт}}$ близко к единице.

В ранних исследованиях вольфрама в парах цезия кривые адсорбции использовались для определения работы выхода ϕ пленочного катода. В настоящее время основным методом определения ϕ таких катодов является метод полного тока. Однако, как указывалось в § 17, этот метод получил распространение лишь в пятидесятые годы. До этого работа выхода определялась методом прямых Ричардсона. При построении прямой Ричардсона для пленочного катода требуется измерить значения термоэлектронного тока, соответствующие разным температурам, но одному и тому же покрытию θ' . Между тем при изменении температуры пленочного катода меняется равновесное покрытие θ' . Поэтому для того, чтобы определить значения тока термоэмиссии пленочного катода при разных температурах, но одинаковом θ' , можно воспользоваться кривыми адсорбции для $p_{\text{Cs}} = \text{const}$, но при разных температурах нити, и выбрать на них точки, соответствующие одинаковому покрытию, т. е. относящиеся к одинаковым временам адсорбции. Наиболее просто это сделать для оптимального покрытия, при котором наблюдается максимум термотока на кривых адсорбции. В этом случае, собственно, не надо даже снимать сами временные зависимости термотока, а достаточно лишь измерить его максимальные значения в процессе установления равновесного покрытия.

Для определения минимальной работы выхода пленочного катода методом прямых Ричардсона можно воспользоваться и равновесными S -образными температурными кривыми зависимости термоэмиссионного тока. Для этого необходимо на них также найти точки, соответствующие этому оптимальному покрытию. Семейство кривых $\lg i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ было приведено на рис. 101. На каждой кривой этого семейства есть точка, соответствующая эмиссии равновесного оптимального покрытия $\theta' = \theta'_{\text{опт}}$, наступающего, как указывалось выше, для различных упругостей паров цезия при различных температурах нити T . Поэтому семейство кривых $\lg i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ должно иметь общую касательную AB (рис. 104), являющуюся ричардсоновской прямой для $\theta' = \theta'_{\text{опт}}$.

Остановимся кратко на основных результатах исследований термоэмиссионных свойств карбидов в парах цезия. Эти объекты более сложны, чем металлы, хотя бы уже потому, что на поверхность эмиттера выходят атомы двух сортов; влияние атомов цезия, адсорбированных на этих двух типах элементов поверхности, на ее термоэмиссионные свойства может быть различно. Литературные данные о влиянии паров цезия на эмиссию карбидов противоречивы.

Наиболее подробно изучен карбид циркония ZrC . В настоящее время, нам кажется, можно считать установленным, что при соответствующих давлениях цезия и температурах эмиттера

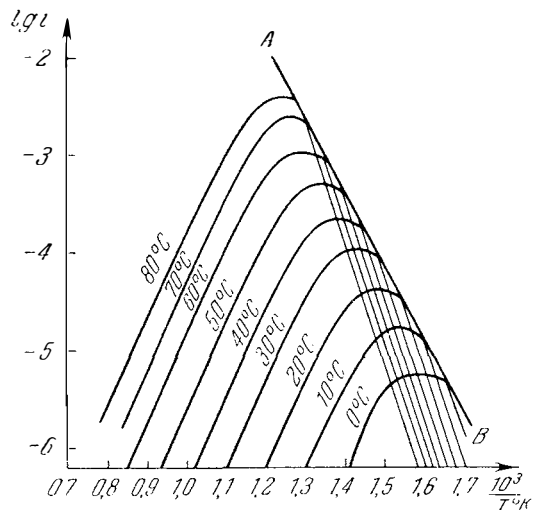


Рис. 104.

можно получить S -образные характеристики

$lg i = f\left(\frac{1}{T}\right)$, подобные

характеристикам для металлов [510], снизить цезированием карбидов их работы выхода до значений 1 эв (при температурах эмиттера, близких к комнатной). Однако термоэлектронная эмиссия карбидов в парах цезия обнаруживает и ряд особенностей: длительные времена активирования при невысоких температурах активирования, на несколько порядков превышающие времена

образования мономолекулярного слоя цезия (в предположении полного прилипания), трудность дезактивирования таких цезированных карбидов при температурах, меньших $2000^\circ C$ и др. [62]. Возможно, что воздействие паров цезия не сводится лишь к адсорбции его атомов на поверхности карбидов, но приводит и к объемным изменениям эмиттера.

§ 24. Эффективные термокатоды I (оксидно-бариевый катод) [69]

Высокая термоэлектронная активность окислов щелочноземельных металлов была открыта в 1904 г. Венельтом [70]. На основе этих окислов был разработан эффективный термокатод, называемый сокращенно оксидным катодом. В течение многих лет он являлся почти единственным эффективным термокатодом, широко используемым в технике. Литература по вопросам, связанным с оксидным катодом, весьма обширна. Однако, несмотря на многочисленные исследования, посвященные оксидному катоду, до настоящего времени физика его работы еще не вполне ясна. В этом параграфе приводятся краткие сведения об оксидном, а в следующем — о других эффективных термокатадах.

Перечислим основные параметры терموкатодов. 1) Рабочая температура катода — $T_{\text{раб}}$; под $T_{\text{раб}}$ понимают такую наибольшую температуру катода, при которой он может длительно работать. 2) Плотность тока эмиссии (или удельная эмиссия) j при $T_{\text{раб}}$. 3) Эффективность термокатода A , под которой понимается отношение тока эмиссии i к мощности W тока накала катода, необходимого для поддержания этой эмиссии, т. е. $A = i/W$. Обычно A измеряется в $\text{ма} \cdot \text{вт}^{-1}$. 4) Долговечность или срок службы катода τ . Под τ понимается продолжительность работы катода, в течение которой крутизна характеристики лампы с этим катодом уменьшается на заданное число % (для многих ламп это число принимается равным десяти).

Представляют интерес и другие свойства катодов, такие, как их пористость, поверхностный рельеф, распределение эмиссии по поверхности, стабильность работы при высоких анодных напряжениях, устойчивость катода к ионной бомбардировке и отравляющему действию остаточных газов.

В табл. 4 приведены основные параметры некоторых типов термокатодов.

Т а б л и ц а 4

Тип катода	$T_{\text{раб}}, ^\circ \text{K}$	$j, \text{a} \cdot \text{см}^{-2}$	$A, \text{ма} \cdot \text{вт}^{-1}$
W	2500 ÷ 2700	0,1 ÷ 0,4	3 ÷ 10
W—Th (торированный W)	1800 ÷ 1900	0,7 ÷ 1,5	30 ÷ 50
WC—Th (карбидированный торированный W)	2000	3	70 ÷ 100
Оксидный катод (статический режим)	1000 ÷ 1100	0,1 ÷ 0,5	30 ÷ 100
Оксидный катод (импульсный режим)	1100	10 ÷ 100	2500 ÷ 25 000

Таблица показывает, что из перечисленных в ней термокатодов оксидный катод является одним из наиболее эффективных.

Оксидный катод состоит из металлической подложки (керна), покрытой слоем окислов щелочноземельных металлов. Конструктивно оксидный катод выполняется в виде катодов прямого накала (рис. 105, а), либо в виде катодов косвенного накала (рис. 105, б и в). Керна для катодов прямого накала обычно изготавливаются из никеля или вольфрама. В случае катодов косвенного накала

керном служит цилиндрическая трубка из никеля, на боковую поверхность или на торец (торцевые катоды) которой наносится слой окислов, внутрь ее вставляется подогреватель из вольфрамовой проволоки или проволоки из сплава вольфрама и рения (реже вольфрама и молибдена), покрытых слоем алунда (Al_2O_3). Недостатками прямонакальных катодов являются трудность получения больших эмитирующих поверхностей, наличие падения напряжения вдоль катода и магнитного поля тока накала над поверхностью катода, влияющих на движение электронов.

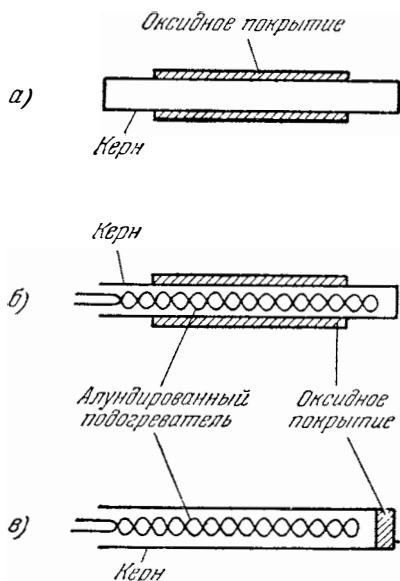


Рис. 105.

В некоторых случаях используются так называемые полые катоды. В этих катодах оксидное покрытие наносится не на наружную поверхность катода, а на внутренние стенки полости P (рис. 106) в металлическом блоке B , нагреваемом подогревателем Π . Термоэлектроны, эмитируемые стенками полости, выходят из нее через отверстие O (обычно на этот ток накладывается термоток с краев отверстия, покрытых налетом активного вещества из полости).

Исследования установили, что наилучшими эмиссионными свойствами из окислов щелочноземельных металлов обладает окись бария; однако смеси этого окисла с другими окислами металлов той же группы дают еще большую плотность эмиссии. Так, например, из двойных окислов бария и стронция, окисел, содержащий 70% (молекулярных) стронция и 30% бария, обладает эмиссионной способностью, примерно в десять раз большей, чем чистый окисел бария. Поэтому почти всегда оксидное покрытие делается из смеси окислов бария с окислами стронция или стронция и кальция. При изготовлении катодов на керн наносятся мелкие кристаллики карбонатов этих металлов $[\text{Ba}, \text{Sr}(\text{CO}_3)_2]$ или $[\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}(\text{CO}_3)_3]$ в виде суспензии в каком-либо связующем

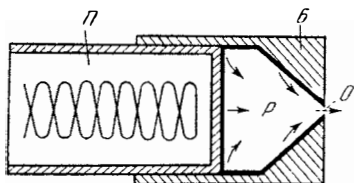


Рис. 106.

веществе (биндере). Размеры кристалликов колеблются в пределах нескольких микрон. Карбонаты при последующем прокаливании катода в лампе превращаются в окислы. Выделяющийся при этом углекислый газ откачивается насосом. Покрытие наносится на керн либо опрыскиванием из пульверизатора, либо путем катодфореза суспензии.

Толщина h слоя покрытия карбонатами лежит в пределах от 30 до 200 $\mu\text{к}$. Кроме толщины, обычно указывают и плотность покрытия, вес на единицу площади керна (в $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$). Покрытие представляет собой пористый агломерат микрокристаллов сложных окислов $[\text{Ba}, \text{Sr}(\text{O})_2]$ или $[\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}(\text{O})_3]$. Зная h и вес P , можно определить пористость, т. е. долю объема покрытия, занятую порами; она, очевидно, равна $\left(1 - \frac{P}{hd}\right)$, где d — плотность

монокристаллов оксида. Изменяя технологию нанесения карбонатов, можно менять пористость покрытия в довольно широких пределах от $\sim 80\%$ (рыхлые покрытия) до $\sim 20\%$ (плотные покрытия).

Оксидное покрытие, состоящее из окислов щелочноземельных металлов, по своим свойствам близко к диэлектрикам и обладает плохими термоэмиссионными свойствами; для получения высокой термоэлектронной эмиссии требуется еще процесс активирования. Этот процесс состоит в нагревании оксидного катода до температуры приблизительно 1275°K при отборе эмиссионного тока. В результате этой операции часть молекул окиси бария восстанавливается до металлического бария. Избыточные атомы бария распределяются внутри кристалликов окислов, превращая их в примесный полупроводник.

Восстановление бария в оксидном катоде может происходить в результате нескольких процессов. Во-первых, барий образуется вследствие термической диссоциации окислов; во-вторых, металлический барий образуется в результате электролиза оксида при прохождении тока эмиссии сквозь покрытие (ионная составляющая тока при рабочих режимах равняется, примерно, $0,5\%$ общего тока, идущего через слой оксида); в-третьих, восстановление бария может идти за счет реакций окиси бария с остатками углерода в слое после разложения биндера и с окисью углерода, образующейся при разложении карбонатов или в результате реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. Наконец, для облегчения процесса активирования в керн катода иногда вводятся специальные примеси (присадки), например Si, Ti, Al, W, Mn, в результате реакции окиси бария с которыми выделяется металлический барий (активные керны). Однако наличие присадок приводит и к некоторым нежелательным явлениям, ухудшающим свойства катода (см. ниже). Поэтому в долговечных лампах и лампах с повышенной

надежностью в качестве материала керна часто используется чистейший никель (а иногда и платина) (пассивные керны), не реагирующий с окисью бария.

В катодах с активным керном при химических реакциях с присадками на границе оксид—кern образуется химический запорный слой — полупроводниковая прослойка, обладающая сопротивлением, значительно большим, чем сопротивление основной массы активированного покрытия (рис. 107). При прохождении

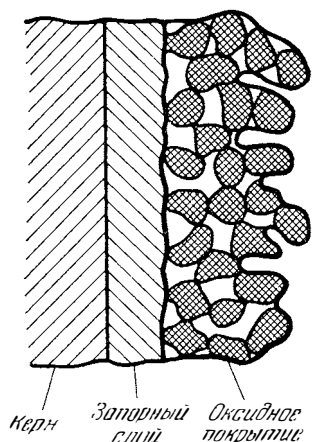


Рис. 107.

сквозь покрытие термоэмиссионного тока в запорном слое сосредотачивается значительное поперечное падение напряжения, которое, с одной стороны, отрицательно сказывается на параметрах ламп, имеющих оксидные катоды (например, на их крутизне) и, с другой стороны, приводит к выделению проходящим током джоулева тепла в прослойке и к ее перегреву, что может стимулировать искрение оксидного катода. Вредное влияние запорного слоя можно уменьшить, если в качестве присадки выбрать вещество, соединения которого с барием и окисью бария обладают достаточной электропроводностью при рабочих температурах катода. Возникновения химического запорного слоя можно избежать, если использовать пассивный kern.

Наружная эмитирующая поверхность оксидного катода неоднородна. Она имеет довольно сложный геометрический рельеф (см. рис. 107), в особенности для рыхлых покрытий. Работы выхода различных участков катода могут заметно отличаться друг от друга. Поэтому поверхность может иметь заметный «потенциальный рельеф».

Распределение работы выхода по поверхности оксидного катода изучалось в работе [511]. Оно зависело от температуры катода и от степени его активирования; разброс работ выхода уменьшался по мере улучшения активирования. В работе [512] сообщается, что можно для хорошо активированных катодов в условиях высокого вакуума ($p < 10^{-8}$ тор) получить достаточно однородные эмиттеры, у которых неоднородность по работе выхода не превышает неоднородности для поликристаллического вольфрама.

Потенциальный рельеф или, что то же самое, поле пятен является одной из причин наличия у оксидного катода аномального эффекта Шоттки (см. рис. 69).

На другую возможную причину аномального возрастания тока эмиссии рыхлых покрытий оксидных катодов указано, например, в работах [513] и [514]. В [514] была измерена теплопроводность по зернам рыхлых оксидных покрытий и показано, что она очень мала ($\sim 10^{-5} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, в то время как теплопроводность монокристалла, например, MgO , равна $\sim 0,4 \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$). Поэтому джоулево тепло, выделяемое проходящим сквозь оксид током термоэмиссии, может его нагревать до температур, заметно превышающих температуру зерна. При этом наибольший перегрев будет у наиболее удаленных от зерна наружных слоев оксидного покрытия. Этим перегревом и объясняют авторы [513] аномальное возрастание эмиссии. Действительно, измеренные ими на опыте зависимости тока термоэмиссии от внешнего электрического поля в режиме коротких одиночных импульсов, когда перегрев не имел места, дали удовлетворительное соответствие с теоретической зависимостью по Шоттки. Лишь при периодических импульсах появляются аномалии и тем большие, чем больше частота следования этих импульсов, т. е. чем больше средний во времени проходящий через покрытие ток.

На такой перегрев поверхностных слоев оксидного покрытия указывается также в работе [71], в которой вместо обычно наблюдаемого спада эмиссии (см. ниже) в импульсе длительностью в 400 мксек, при работе с очень чистым танталовым анодом наблюдался рост тока, объясняемый авторами также разогревом оксидного слоя.

Третьей причиной аномального эффекта Шоттки может быть возрастание эффективной эмитирующей поверхности катода с ростом внешнего электрического поля. В отсутствие электрического поля в порах покрытия, выходящих устьями на его открытую поверхность, плотность тока эмиссии из таких пор будет определяться уравнением (12.1) только без множителя $(1 - \bar{R})$, подобно тому как это имело место в опыте по измерению $(1 - \bar{R})$, описанному в § 17. При наличии у поверхности катода внешнего поля оно будет «провисать» внутрь пор и проникать в полупроводниковое покрытие (см. § 19). Это провисающее в поры поле увеличивает плотность тока эмиссии из пор. При этом поверхность зерен оксида, с которой эмиссия будет идти наружу, как бы увеличится и тем больше, чем сильнее поле в порах, т. е. чем больше внешнее электрическое поле у поверхности катода. Это обстоятельство также приведет к аномальному росту термоэлектронного тока с ростом анодного напряжения.

В качестве четвертой причины аномального эффекта Шоттки у пористых покрытий указывалась вторичная электронная эмиссия в порах (см. ниже). Существуют, однако, технологические

приемы, позволяющие получать достаточно плотные, гладкие поверхности покрытия и, как указано выше, имеющие незначительную неоднородность по работе выхода. Для таких оксидных катодов аномальный эффект Шоттки выражен слабо.

Автор работы [72] исследовал влияние электрических полей на статическую и импульсную термоэмиссию нормального и уплотненного (примерно вдвое) оксидных покрытий. Для уплотненного покрытия в таких полях $\mathcal{E}$, при которых поле пятен всюду скомпенсировано этим внешним полем $\mathcal{E}$, зависимость $\lg i$ от $\mathcal{E}^{1/2}$ соответствовала формуле Шоттки (18.9); наклон $\frac{d \ln i}{d \mathcal{E}^{1/2}}$ прямых Шоттки уменьшался с ростом температуры примерно как $1/T$, т. е. также в соответствии с теорией Шоттки.

Для нормального, неуплотненного покрытия зависимость $\lg i$ от $\mathcal{E}^{1/2}$ в области больших полей $\mathcal{E}$ была значительно сильнее, чем по (18.9), а наклоны $\frac{d \ln i}{d \mathcal{E}^{1/2}}$ не уменьшались, а возрастали с повышением температуры T . Согласно [72] эти особенности объясняются умножением электронов в порах за счет явления вторичной электронной эмиссии, вызываемой термоэлектронами, ускоренными электрическим полем внутри пор, при ударе этих электронов о стенки пор. Заметим, что идея о роли вторичной электронной эмиссии внутри пор в термоэмиссии оксидного катода высказывалась и ранее, например, в работе [73].

Как известно, снимая кривую задержки термотока, можно определить температуру электронного газа в эмиттере (см. § 20). Оказывается, что для оксидного катода эта температура T_a выше температуры керна катода T_k , т. е. $T_a > T_k$. Величина $\Delta T = T_a - T_k$ зависит от T_k : ΔT мало или даже практически отсутствует при $T_k < 900^\circ \text{K}$ и составляет примерно $100\text{--}200^\circ$ при рабочих температурах катода (см., например, [515]). Высказывались две точки зрения на причину этого различия. Согласно одной из них это превышение температуры обусловлено упоминавшимся выше перегревом поверхностных, эмитирующих термоэлектроны, слоев покрытия джоулевым теплом протекающего сквозь покрытие тока эмиссии [513]. Согласно другой точке зрения причина этого явления состоит в перегреве электронного газа электрическим полем в покрытии, т. е. в превышении температуры электронного газа в зернах оксида над температурой кристаллической решетки этих зерен (подробнее об этом будет сказано в § 44). Возможной причиной повышенных скоростей термоэлектронов в случае пористого покрытия может быть также и ускорение их электрическим полем в порах.

Для оксидного катода характерно явление искрения, иногда приводящее к пробую промежутка катод—анод. Для некоторых

оксидных катодов, обычно для хорошо активированных, искрение наблюдается при анодных напряжениях, соответствующих режиму ограничения тока объемным зарядом; для других оксидных катодов — при напряжениях, соответствующих области аномального эффекта Шоттки. Природа искрения в этих случаях разная. В последнем случае искрение связано с отрывом мелких отрицательно заряженных кристалликов оксида от поверхности катода сильным электрическим полем. Пробой вызывается выделением газа при ударе об анод оторванного кристаллика, ускоренного разностью потенциалов катод—анод. Для хорошо активированных катодов искрение, наблюдаемое в режиме ограничения тока объемным зарядом, т. е. в отсутствие сильного электрического поля у поверхности покрытия, обусловлено иным механизмом, а именно, оно вызывается перегревом промежуточного запорного слоя оксидного покрытия, приводящим к своего рода взрыву — тепловому пробое покрытия.

Для хорошо активированных оксидных катодов из-за искрения не удается достичь насыщения вольтамперной характеристики. Поэтому для них нельзя измерить эмиссионную способность катода. Использование импульсного отбора тока (при длительности импульсов порядка 1 мксек) позволяет снимать с катода в импульсе плотности тока, достигающие $100 \div 200 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$. Для съема таких плотностей тока требуются по закону трех вторых очень большие анодные напряжения.

До середины тридцатых годов оксидный катод являлся загадкой для физиков, так как никакие из существовавших в то время представлений о металлических и пленочных катодах не могли объяснить всю совокупность фактов, обнаруженных при его исследовании. Только с появлением теории полупроводников удалось в основном разобраться в природе процессов, происходящих в оксидном катоде. Чистый оксид является хорошим диэлектриком.

В процессе активирования, как указано выше, оксид превращается в полупроводник, так как в нем создаются избыточные атомы Ва, приводящие к появлению локальных донорных уровней. Это вызывает подъем уровня электрохимического потенциала и уменьшение работы выхода катода.

Комплексное исследование привело к созданию основной картины физических процессов, происходящих в оксидном катоде. Рассмотрим основные результаты этих исследований.

Во-первых, было проведено одновременное исследование температурных зависимостей термотока $j(T)$ и электропроводности $\sigma(T)$ в широком интервале температур. Графики зависимостей

$\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеют вид, схематически представленный на рис. 108.

В высокотемпературной области I наклон прямых $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ совпадает с наклоном ричардсоновских прямых $\lg \frac{j}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для соответствующих степеней активирования. Такое совпадение было трудно объяснить, исходя из зонной схемы электронного полу-

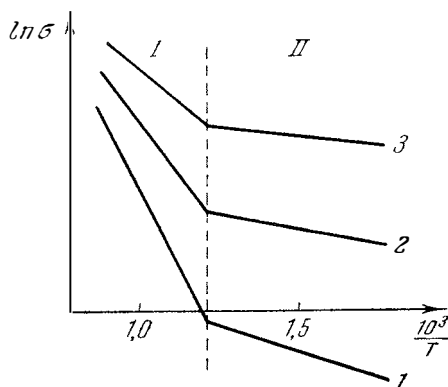


Рис. 108.

проводника (см. рис. 30). Действительно, по (7.13) и (15.13) электропроводность σ для вещества оксида должна возрастать как $\exp\left[-\frac{\Delta E_{\text{л}}}{2kT}\right]$, ток эмиссии j — как $\exp\left[-\frac{2\chi_{\text{ср}} + \Delta E_{\text{л}}}{2kT}\right]$, т. е. рост j должен идти быстрее, чем рост σ . Было дано следующее объяснение этого совпадения [74].

Слой оксида, как выше указывалось, не заполнен зернами окислов, в нем

имеются поры. В результате термоэмиссии зерен эти поры наполняются электронным газом. При наличии в слое электрического поля движение электронов в порах будет происходить преимущественно в направлении электрической силы, и этот электронный газ будет проводить ток. Таким образом, в слое оксида имеют место два механизма электропроводности: электропроводность σ_1 через зерна окислов, возрастающая с температурой пропорционально $\exp\left[-\frac{\Delta E_{\text{л}}}{2kT}\right]$, и электропроводность σ_2 электронного газа в порах, возрастающая пропорционально плотности этого газа, т. е., по (15.5), пропорционально плотности эмиссионного тока $j \sim \exp\left[-\frac{2\chi_{\text{ср}} + \Delta E_{\text{л}}}{2kT}\right]$. Если принять, что в реальном катоде действуют оба механизма проводимости, то полная электропроводность σ будет равна сумме их, т. е.

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2.$$

В области низких температур преобладает проводимость через зерна $\sigma_1 \gg \sigma_2$, т. е.

$$\sigma \approx \sigma_1.$$

Однако при повышении температуры более быстро возрастающая с T электропроводность электронного газа в порах σ_2 сделается

значительно больше, чем σ_1 , и окажется, что

$$\sigma \approx \sigma_2.$$

Отсюда делается понятной одинаковая быстрота возрастания измеряемой на опыте электропроводности σ и возрастания эмиссионного тока в высокотемпературной области I . Величина $\frac{\Delta E_{\text{л}}}{2}$, определяемая из наклона прямых $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области II , оказалась изменяющейся от 0,7 эв для плохо активированного катода до 0,2—0,3 эв для хорошо активированного.

Во-вторых, исследованием знака термо-э.д.с. системы металл—оксид—металл, проведенным Н. Д. Моргулисом с сотрудниками [75], было показано, что плохо активированный оксид является не электронным, а дырочным полупроводником. Позднее это же было доказано и исследованием эффекта Холла в оксидном слое [76]. Этот факт требует введения в зонную схему оксидного катода, кроме доноров, также и акцепторов. Доноры в оксидном катоде появляются в процессе его активирования. Первоначально их число меньше числа акцепторов, так что все электроны с донорных уровней переходят на акцепторные и еще остаются свободные акцепторные уровни, обуславливающие дырочную электропроводность оксидного покрытия в этом состоянии. По мере активирования катода число доноров растет и для хорошо активированного катода намного превышает число акцепторов; при этом часть электронов с уровней доноров перейдет на уровни акцепторов, заполнив уже все эти уровни. Но остается еще много доноров с электронами, способными возбуждаться в зону проводимости оксида и создавать электронную электропроводность.

Для выяснения природы доноров в оксидном катоде была исследована фотопроводимость слоя оксида и диффузия в нем бария. В этих опытах было показано, что избыток Ва в катоде может реализоваться в виде пустых кислородных узлов. Энергетические уровни, соответствующие этим дефектам, могут быть заняты двумя электронами, т. е. доноры в слое оксида аналогичны F -центрам щелочно-галогенидных солей.

Такой взгляд на природу доноров в оксидном катоде одно время был подвергнут сомнению. Измерения количества свободного бария, имеющегося в оксидном катоде, по [77], как будто не обнаружили корреляции между этим количеством и термоэмиссионной активностью катода; были получены катоды с примерно одинаковой активностью, но с содержанием бария, различающимся в несколько раз. Однако в более поздних работах, в частности советских исследователей [516], такая корреляция была обнаружена.

Изучение оптического поглощения и фотопроводимости монокристаллов ВаО и твердых растворов ВаО—SrО позволило определить ширину запрещенной зоны и положение донорных уровней в зонной схеме оксидного катода. Оказалось, что имеются два уровня доноров; их связывают с двумя энергетическими уровнями пустых металлоидных узлов, т. е. с первым и вторым «потенциалами ионизации» F -центров.

Далее, из опытов по изучению воздействия кислорода на оксидный катод был сделан вывод о наличии адсорбированной пленки свободных атомов Ва на слое оксида; при этом величина электронного сродства $\chi_{\text{ср}}$ оксидного катода оказалась зависящей от степени этого покрытия.

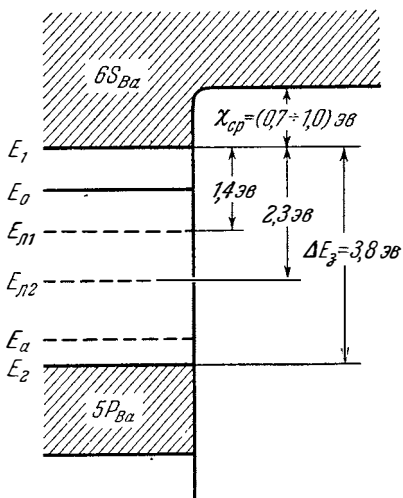


Рис. 109.

В результате проведения всех описанных выше исследований была создана зонная схема оксидного катода, показанная на рис. 109.

Оксидный катод в лампе не находится в состоянии термодинамического равновесия с окружающей средой, поэтому его состав, строение и свойства не остаются с течением времени неизменными. При работе катода, во-первых, идет рост промежуточной прослойки на границе керн — покрытие, если покрытие нанесено на активный керн. Во-вторых, идет испарение поверхностных слоев вещества покрытия; при этом в

большем количестве испаряется более летучая окись бария, так что приповерхностные слои оксида обогащаются окисью стронция. Это приводит к повышению сопротивления приповерхностных слоев покрытия. Естественно, что и степень обогащения окисью стронция и глубина обогащенного ею слоя зависят от времени работы катода.

Помимо этих необратимых и монотонно протекающих во времени процессов, в оксидном покрытии могут происходить различные обратимые изменения при изменении режима его работы (переходные процессы). К ним, например, относятся явления спада и восстановления эмиссии, считавшиеся до последних лет характерными для оксидного катода. После приложения анодного напряжения, т. е. после начала отбора эмиссионного тока, в течение

некоторого промежутка времени при неизменной температуре и постоянном анодном напряжении наблюдается уменьшение этого тока со временем. Эмиссия электронов как бы ухудшает свойства такого катода. Это явление получило название отравления катода током эмиссии. Отравление можно наблюдать как в обычном статическом режиме отбора тока (медленный спад эмиссии), так и в импульсном режиме (быстрый спад эмиссии). Кривые изменения эмиссионного тока оксидного катода в зависимости от времени t , отсчитываемого от момента приложения анодного напряжения, в случае медленного спада схематически представлены на рис. 110; из них видно, что начальный ток больше установившегося тока. Если отбор электронного тока прекратить, то после некоторого «отдыха» катод восстановит свои первоначальные эмиссионные свойства. Зависимость тока от времени t удовлетворительно соответствует уравнению:

$$i(t) = i_{\infty} + (i_0 - i_{\infty}) \exp[-at], \quad (24.1)$$

где i_0 — начальный, а i_{∞} — установившийся эмиссионный ток. Величина a , характеризующая скорость спада, для медленного спада невелика и лежит в пределах от 1 сек^{-1} до 100 сек^{-1} , а относительный спад $\frac{i_0 - i_{\infty}}{i_{\infty}}$ может достигать 30—60%. Причиной этого медленного спада эмиссии являются процессы, происходящие на аноде. Анод в приборах с оксидным катодом обычно покрыт пленкой ВаО. Под влиянием электронной бомбардировки окислы ВаО разлагаются, что сопровождается выделением кислорода, который и отравляет оксидный катод. Оказалось, что при соответствующей конструкции электронных ламп и технологии их изготовления медленного спада эмиссии оксидного катода можно практически избежать.

Быстрый спад эмиссии можно наблюдать при подаче анодного напряжения в виде П-образных импульсов (рис. 111, а); импульсы тока эмиссии при этом имеют форму, схематически изображенную на рис. 111, б. Как видно, эмиссионный ток за время импульса, превышающее примерно десять микросекунд, заметно уменьшается. Хотя и это спадание тока эмиссии оказывается также удовлетворительно соответствующим формуле (24.1), однако

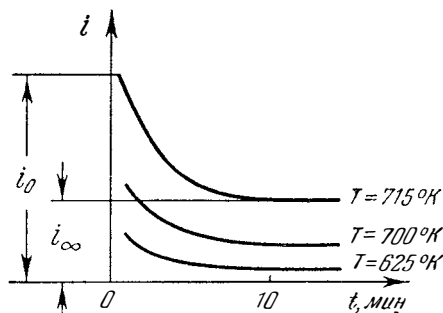


Рис. 110.

постоянная a в этом случае значительно больше (порядка 10^5 сек^{-1} при рабочих температурах катода). Величина спада $\frac{i_0 - i_\infty}{i_\infty}$ может быть порядка нескольких единиц и даже десятков. Таким образом, по-видимому, существуют два различных явления отравления

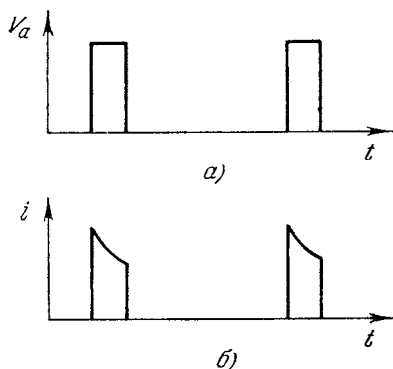


Рис. 111.

оксидного катода током эмиссии. Относительно природы быстрого спада эмиссии оксидного катода в литературе высказывались различные точки зрения. Оксидный катод есть электронный полупроводник, донорные уровни в котором обусловлены избыточными атомами бария. При рабочих температурах оксидного катода часть доноров находится в ионизованном состоянии. При наложении анодного напряжения через слой оксида начинает течь ток эмиссии, и в слое возникает поперечная разность потенциалов, которая в отдельных

случаях достигает $100 \div 200 \text{ в}$. По Нергаарду [78] поперечное электрическое поле втягивает внутрь покрытия ионизованные избыточные атомы Ва. Приповерхностный слой оказывается обедненным донорами, что и приводит к увеличению работы выхода катода и падению его эмиссии. Однако оценки времени, которое требуется для соответствующего смещения ионов бария, произведенные, например, в работе [79], показали, что оно значительно больше, чем времена быстрого спада, наблюдаемые на опыте. По мнению этих авторов, быстрый спад эмиссии связан с заполнением электронами поверхностных состояний, так как такое заполнение находится в непосредственной связи с электрическим полем, существующим у поверхности полупроводника. Заполнение поверхностных состояний электронами, так же как и увод доноров в покрытие, приводит к повышению работы выхода, и, следовательно, к уменьшению тока эмиссии. Обе точки зрения связывают быстрый спад с наличием электрического поля в оксидном покрытии или у его поверхности. Однако, как указано выше, в последние годы в лампах с очень высоким вакуумом и с очень чистыми анодами явление спада эмиссии не наблюдалось и даже, наоборот, имел место рост тока эмиссии при длинных импульсах (например, [71]). Поэтому сейчас не ясно, может ли поле в слое или у его поверхности вызывать явления отравления оксидного катода.

Однако достаточная стабильность эмиссии катода, работающего в постоянных условиях, показывает, что состояние и состав

приповерхностных слоев покрытия являются почти стационарными. (Некоторая нестационарность обусловлена упомянутыми выше медленно протекающими необратимыми процессами.)

Эта стационарность есть результат динамического равновесия различных одновременно протекающих процессов активирования и отравления и, естественно, зависит не только от самого оксидного покрытия, но и от условий, в которых находится катод. В частности, такими условиями являются давление и состав остаточных газов в лампе, определяющие один из механизмов отравления катода. Поэтому, как указано в [80], нельзя рассматривать катод изолированно от прибора, в котором он работает.

Вернемся к вопросу о влиянии пористости покрытия оксидного катода на его электронную эмиссию. Почти во всех работах по оксидному катоду примерно до шестидесятых годов не рассматривалось влияние структуры покрытия на термоэмиссионные свойства катода. Лишь в работе [73] для объяснения распределения по скоростям термоэлектронов, эмитируемых оксидным катодом в импульсном режиме, рассматривались пористость покрытия, а также вторичные процессы в порах при наличии в них сильного электрического поля. Пористость толщи оксидного покрытия в должной мере учитывалась, как указано выше, лишь при рассмотрении электропроводности оксида при высоких температурах. Очевидно, однако, от характера пор зависит, будет ли сказываться пористость только на электропроводности или и на термоэмиссии. Действительно, рассмотрим две схематизированные модели пор: закрытые поры, не выходящие на наружную поверхность покрытия, и поры, пронизывающие толщу покрытия и одним концом выходящие на поверхность покрытия, граничащую с вакуумом (модель больших каналов). В первой модели, очевидно, термоэмиссия может идти лишь с тонкого приповерхностного слоя покрытия, пористость скажется на электропроводности, но лишь слабо — на термоэмиссии. Во второй модели термоток будет состоять не только из электронов, вышедших через наружную поверхность покрытия, но и из электронов, вышедших в вакуум через поры. В этом случае пористость скажется и на электропроводности, и на термоэмиссии. При этом и закономерности электропроводности в той и другой модели будут различны.

Собственно говоря, уже в [74] рассматривалось параллельное действие проводимости по зернам оксида и по порам, т. е. принималась вторая модель. Качественное согласие представлений, изложенных в [74], с опытом уже говорит в пользу этой модели. К такому же выводу приходят и авторы интересной работы [517], в которой исследовалась электропроводность и термо-э.д.с. барий-стронциевого оксида в магнитном поле. Конечно, обе указанные модели являются лишь грубой схематизацией строения

реального оксидного катода, однако сравнение вытекающих из них следствий (главным образом, качественных) с опытом может дать сведения о том, какая из них лучше отражает влияние пористости на свойства реального оксидного катода; в частности, такое сравнение и может дать ответ на вопрос о том, можно ли при интерпретации данных по термоэмиссии оксидного катода ограничиться рассмотрением лишь наружной его поверхности.

Анализ закономерностей электропроводности оксидных покрытий привел авторов работы [81] к заключению, что модель больших каналов находится в лучшем соответствии с опытом. Авторы работы [82], изучавшие электропроводность и термоэмиссию оксидных покрытий, также приходят к выводу об удовлетворительном соответствии результатов их опытов с моделью глубоких каналов. Более того, они заключают, что основной вклад в термоэмиссию оксидного катода вносят электроны, выходящие в поры покрытия в слоях, прилегающих к керну катода. Причинами этого согласно [82] являются, во-первых, более высокая температура слоев, прилегающих к керну (в противоположность представлениям авторов работы [513]), во-вторых, меньшая их доступность действию отравляющих газов, поступающих извне, и, в-третьих, обеднение наружных и обогащение внутренних слоев донорами в результате увода их полем в покрытие по [78]. Автор работы [71] оценил влияние вторичной электронной эмиссии в схематизированной модели глубокого канала на эмиссионный ток и получил удовлетворительное количественное согласие с данными опыта. Таким образом, и эта работа указывает на недостаточность учета эмиссии только с наружной поверхности оксидного катода.

§ 25. Эффективные термодатоды II. Антиэмиссионные покрытия

Помимо оксидно-барьерного катода в электровакуумных приборах применяются и другие типы эффективных термодатодов. К ним относятся: 1) оксидно-ториевый катод; 2) катоды из гексаборидов щелочноземельных и редкоземельных элементов; 3) металл-капиллярные катоды; 4) прессованные или матричные катоды; 5) импрегнированные катоды. Последние три типа катодов обычно объединяют в группу диспенсерных катодов. Рассмотрим кратко устройство, изготовление и термоэмиссионные свойства этих катодов.

1. Оксидно-ториевый термодатод. Этот катод можно изготовить, как и обычный оксидный, покрывая слоем окиси тория ThO_2 керн из тугоплавких металлов. Его можно также сделать в виде керамических трубок, спрессовывая порошки окиси тория с по-

рошками молибдена, тантала или вольфрама, а затем спекая спрессованные таблетки при высокой температуре.

Рабочая температура оксидно-ториевого катода значительно выше, чем $T_{\text{раб}}$ обычного оксидного катода; она лежит в области $1700\text{--}1800^\circ\text{C}$, а поэтому мощность, требующаяся для накала такого катода, больше, чем для оксидно-бариевого. Это обстоятельство, однако, окупается целым рядом преимуществ катода из окиси тория по сравнению с обычным оксидным катодом. К таким преимуществам относятся отсутствие искрения, легкость процесса активирования, значительно меньшая чувствительность активированного катода к остаточным газам в лампе, меньший и значительно более медленный спад эмиссии при отборе тока. Для активации оксидно-ториевого катода оказывается достаточным кратковременное прокаливание его до $1700\text{--}1800^\circ\text{C}$, необходимое для обезгаживания катода. Наличие остаточных газов в лампе, в том числе и кислорода, при давлении порядка 10^{-4} тор не дезактивирует оксидно-ториевый катод; в ряде ламп он может работать в отсутствие геттера.

Плотности тока эмиссии оксидно-ториевого катода довольно значительны; так, при температуре 1600°C катод устойчиво работает, давая в импульсном режиме эмиссионный ток в $4\text{ а}\cdot\text{см}^{-2}$, а при 1800°C — ток в $14\text{--}15\text{ а}\cdot\text{см}^{-2}$. Работа выхода оксидно-ториевого катода в активированном состоянии, определенная по методу прямых Ричардсона, равна примерно $2,5\text{ эв}$, а константа A_1 имеет значение от 3 до $8\text{ а}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{град}^{-2}$. Скорость испарения окиси тория, определяющая продолжительность жизни катода при работе в импульсном режиме, невелика; например, при температуре 1800°C она соответствует испарению слоя покрытия толщиной в 1 мк за 60 часов работы катода.

Оксидно-ториевый катод и экспериментально и теоретически изучен значительно меньше, чем обычный оксидный катод. Основные явления в слое окиси тория объясняются, если рассматривать его как электронный примесный полупроводник, доноры в котором связаны с наличием избыточных атомов металлического тория. Наличие этих атомов в слое оксида подтверждается фактом испарения металлического тория при работе катода, что можно установить по активированию вольфрамовой нити, расположенной в лампе вблизи оксидно-ториевого катода. Имеются, однако, факты, которые необъяснимы указанной здесь точкой зрения.

2. Катоды из гексаборидов щелочноземельных и редкоземельных элементов [83]. Наибольшее распространение из этой группы катодов к настоящему времени получили катоды из бориды лантана (LaB_6) и из бориды бария (BaB_6). Катоды из этих веществ не нуждаются в процессе активирования. Работа выхода LaB_6 равна примерно $2,7\text{ эв}$, а его эффективность приближается к

эффективности оксидных катодов. Большим достоинством катода этого типа является малая скорость испарения компонент катода при рабочих температурах (при 2200°C она равна $3 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, а при рабочих температурах $\sim 1700\text{—}1800^{\circ}\text{C}$ она равна $10^{-9}\text{—}10^{-11} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$).

3. Металлокапиллярные катоды. К катодам этого типа относится так называемый *L*-катод, разработанный в начале пятидесятих годов в Голландии [84]. Его схематическое устройство показано на рис. 112. В цилиндр *Ц*, имеющий внутри перегородку *П*,

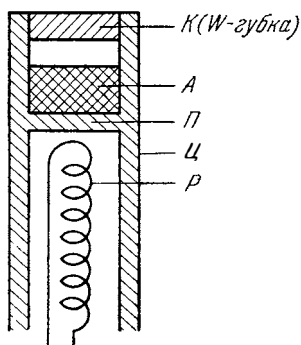


Рис. 112.

с нижней стороны вставляется подогреватель *Р*, сверху засыпается активное вещество *А* (например, карбонат бария или смесь карбонатов бария и стронция). Цилиндр закрывается крышкой *К* из пористого вольфрама (так называемой вольфрамовой губки). Последняя изготовляется обычно спеканием порошка вольфрама; можно изготовить губку, спрессовывая тонкие вольфрамовые проволочки (пучковый катод). Катод нагревают, карбонаты при этом разлагаются и превращаются в окислы; выделяющийся углекислый газ откачивается через вольфрамовую

губку. Затем температуру катода поднимают, атомы бария и молекулы окиси бария диффундируют по порам вольфрамовой губки и выходят на ее поверхность. При этом работа выхода вольфрамовой губки снижается, и она превращается в эффективный термокатод, который может при $T \approx 1440^{\circ}\text{K}$ давать плотность тока эмиссии около $5 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$. Эта система в процессе работы находится все время в динамическом равновесии. Таким образом, *L*-катод представляет собой пленочный катод.

Недостатки *L*-катода: 1) *L*-катод работает при температурах более высоких, чем оксидный, и поэтому обладает более низкой эффективностью, чем оксидный катод; кроме того, более высокие рабочие температуры создают некоторые трудности в осуществлении соответствующих высокотемпературных подогревателей; 2) *L*-катод сложен в изготовлении, а процесс откачки CO_2 через вольфрамовую губку занимает продолжительное время; 3) при работе *L*-катода с его поверхности происходит непрерывное испарение атомов Ва, что влияет на свойства окружающих электродов, а следовательно, и на характеристики соответствующего прибора.

Преимущества *L*-катода: 1) отсутствие искрения; 2) механическая прочность; 3) лучшая устойчивость к ионной бомбардировке,

чем у оксидного катода; 4) отсутствие поперечного падения напряжения.

Вместо вольфрама в металлокапиллярных катодах может быть использован молибден, никель или графит. В последние годы используются рений, сплавы рения с вольфрамом и иридий. В качестве активных веществ наряду с BaO и $(\text{BaSr})\text{O}_2$ применяется также торий, окись тория, сплав бария с бериллием и т. д.

Срок службы металлокапиллярных катодов зависит от количества активатора, помещенного в катод.

4. Прессованный или матричный катод. Этот тип катода был предложен в начале пятидесятых годов, а обстоятельно изучен Юзом и Копполой [85]. В этом катоде в отличие от металлокапиллярного катода, нет отдельной камеры для активного вещества — оно находится в порах вольфрамовой или никелевой губки (рис. 113). При изготовлении катода смесь порошков материала губки и активного вещества запрессовывается в керн, а затем спекается в вакууме или в атмосфере водорода. Катод получается очень прочным и его можно подвергать различной механической обработке. Чтобы избежать большого газоотделения в процессе активирования катода, в качестве активного вещества можно подобрать такое соединение бария, которое при разложении не дает газообразных веществ. В частности, таким соединением является алюминат бария $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, который при нагревании разлагается на BaO и BaAl_2O_4 . Использование алюмината бария существенно сокращает процесс активирования катода.

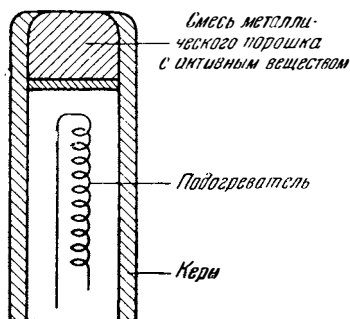


Рис. 113.

5. Импрегнированный катод. Неудобство в изготовлении прессованного катода на основе алюмината бария состоит в необходимости спекания W и алюмината бария, который является легкоплавким соединением. С целью обойти эту трудность процесс изготовления катода видоизменяется следующим образом. Предварительно изготавливается вольфрамовая губка, которая затем пропитывается медью (медь входит в поры губки за счет капиллярных сил). Таким путем получается механически прочное образование, которое подвергают соответствующей механической обработке для придания катоду нужной формы. После этого медь из губки выпаривают прогревом в вакууме. Очищенную губку помещают в жидкий алюминат, который заполняет в ней все поры.

Срок службы такого катода сильно зависит от рабочей температуры.

На рис. 114 приведены графики зависимости плотности тока от температуры для различных термокатодов.

В настоящее время имеется уже довольно много работ, в которых обсуждаются вопросы физики термоэмиссии диспенсерных катодов и структуры активирующего покрытия этих катодов. В

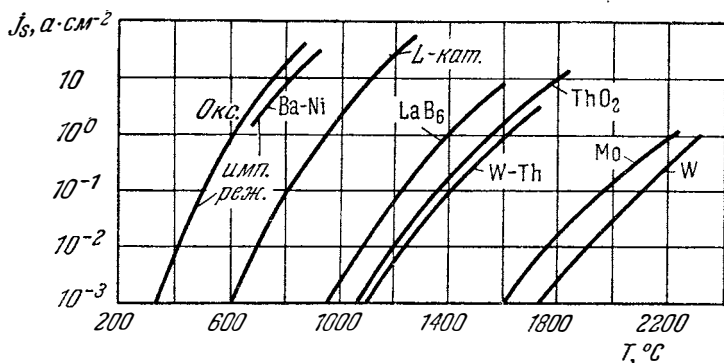


Рис. 114.

ранних работах считалось, что высокая термоэлектронная активность этих эмиттеров обусловлена наличием на поверхности металлической губки (или окисленной металлической губки) атомной пленки бария. По этим представлениям диспенсерные катоды являются пленочными, аналогичными системам $W-Cs$ или $W-O-Cs$, рассмотренным в § 23. Несколько позднее высказывались предположения о том, что пленка состоит не из атомов бария, а из молекул окиси бария. Однако в работе [566] было показано, что тонкие пленки окиси бария на металлах, по крайней мере в некоторой области температур, собираются в кристаллиты размерами порядка сотен ангстрем. В связи с этим, как упоминалось в § 21, в работе [64] возможность существования монослойных эмиттеров вообще была подвергнута сомнению. Представление о кристаллитной структуре тонких «слоев» окиси бария на поверхности диспенсерных катодов в последнее время находит много сторонников. Имеются и опытные факты, находящиеся в согласии с этими взглядами [567]. Нам кажется, однако, что вопрос о структуре покрытия нельзя считать окончательно решенным.

Наряду с проблемой создания эффективных эмиттеров термоэлектронов значительный технический интерес представляет и проблема подавления термоэмиссии. Во многих электровакуумных приборах оказывается нагретой до значительной температуры не только та часть поверхности термокатада, которая должна испус-

кать электроны, но и другие части его (например, боковая поверхность торцевого катода, закраины его), а также электроды (например, сетки), служащие для управления потоком термоэлектронов катода.

Термоэмиссия с этих поверхностей оказывает вредное влияние как на сами характеристики приборов, в особенности в СВЧ-приборах, так и на стабильность этих характеристик в процессе длительной работы [86]. При этом в лампах с эффективными термокатодами поверхности электродов не остаются неизменными поверхностями исходных материалов, а покрываются продуктами испарения с катодов (BaO, Ba, Th, ThO, La и др.), приводящими к снижению работы выхода.

Одной из мер борьбы с паразитными термотоками является понижение температуры поверхности электродов путем улучшения теплоотвода или путем повышения их лучеиспускательной способности за счет соответствующих покрытий. Однако этот путь не всегда доступен. Поэтому поверхности электродов, которые могут давать паразитную термоэмиссию, приходится покрывать специальными веществами (антиэмиссионные покрытия), обеспечивающими достаточно низкий уровень этой эмиссии при длительной работе прибора. Этого можно достигнуть, по-видимому, за счет двух различных механизмов. Во-первых, за счет растворения материала продуктов испарения в толще покрытия (иногда с образованием химических соединений этих материалов с материалом покрытия). Во-вторых, за счет быстрого испарения продуктов испарения с покрытия из-за малой энергии связи этих продуктов и материала покрытия. При этом материал покрытия сам должен обладать малой скоростью испарения при рабочих температурах и не должен отравлять катод. В качестве антиэмиссионных покрытий используются золото, олово, платина, титан, цирконий, углерод, карбиды вольфрама и молибдена, силициды титана и др. Из указанных выше механизмов, по-видимому, за счет первого работают золото в лампах с оксидным катодом и платина в лампах с торированным катодом; за счет второго, например, титан и цирконий в лампах с оксидными катодами.

§ 26. Термоэлектронные преобразователи тепловой энергии в электрическую [87]

Применяемые ныне способы получения электрической энергии из химической или ядерной на тепловых или атомных электростанциях основаны на ряде последовательных превращений энергии. Сначала химическая энергия топлива или энергия ядерного горючего в котле или в реакторе превращается в тепловую. Тепловая энергия в турбине превращается в энергию механического

движения и, наконец, механическая энергия в генераторе превращается в энергию электрическую (рис. 115). Наличие турбин, генераторов, т. е. машин с движущимися частями, как видно, связано с наличием в этом каскаде промежуточного этапа, связанного с превращением исходной энергии в механическую. Естественно, возникла проблема исключения этого этапа и непосредственного



Рис. 115.

преобразования тепловой энергии в электрическую без использования машин с движущимися частями. Можно указать три основных способа решения этой проблемы: 1) термоэлектрический, 2) магнитогидродинамический и 3) термоэлектронный. Изложим физические принципы работы термоэлектронного преобразователя (ТЭП).

Физические основы действия ТЭП можно объяснить, рассматривая его в двух аспектах: в радиотехническом и в термодинамическом. Начнем с первого аспекта.

Вольтамперная характеристика диода с термокатодом простирается, вообще говоря, в область отрицательных потенциалов анода (диод имеет «левую» часть характеристики). Поэтому если замкнуть его на внешнее сопротивление r , то в отсутствие источника анодного напряжения через сопротивление будет протекать электронный ток. Сила этого тока i и создаваемая им на внешнем сопротивлении разность потенциалов $V = ri$ будут соответствовать некоторой рабочей точке на левой части вольтамперной характеристики диода. Этой точкой будет точка пересечения характеристики диода с прямой, проведенной из начала координат

под углом θ_r , тангенс которого равен r (рис. 116). В этом режиме диод является источником электрической энергии, причем мощность, отдаваемая им во внешнюю цепь, равна iV (площадь заштрихованного прямоугольника). Для обычных диодов, вольт-амперная характеристика которых лежит в основном в области положительных потенциалов анода («правые» диоды) (кривая 1 на рис. 116), эта мощность слишком мала, чтобы представлять практический интерес, а коэффициент полезного действия (к.п.д.), равный отношению мощности iV к мощности, требующейся на накал катода в диоде, ничтожен. Мощность и к.п.д., как видно из рис. 116, можно увеличить, сдвигая характеристику влево — переходя к «левым» диодам (кривая 2). Этого можно достигнуть, уменьшив работу выхода анода (см. § 10, задача II). Дальнейшего повышения мощности и к.п.д. можно добиться, увеличивая крутизну вольтамперной характеристики (кривая 3) путем уменьшения расстояния катод — анод или путем компенсации (частично или полностью) отрицательного объемного заряда электронов положительными ионами.

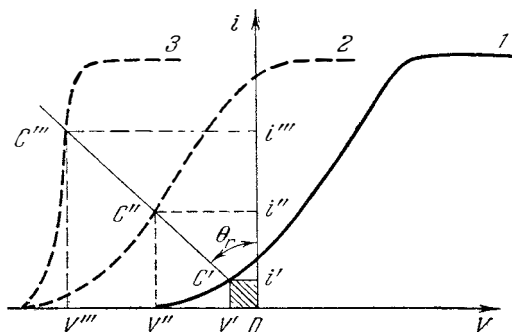


Рис. 116.

Таким образом, задача построения практически интересного ТЭП с радиотехнической точки зрения сводится к построению «левого» диода с большой крутизной вольтамперной характеристики и с достаточно большим током насыщения катода.

С термодинамической точки зрения такой диод представляет собой тепловую машину. Работа некоторых тепловых машин с замкнутым циклом рабочего вещества (например, воды в паровой машине с конденсатором) связана с тем, что рабочее вещество машины разделяется на две фазы с различной средней энергией молекул в них (например, вода и пар, в котором средняя энергия молекул выше, чем в жидкости, на величину теплоты испарения). В равновесии молекулы пара могут уходить обратно в жидкость, полностью превращая при конденсации избыток энергии в тепло. В машине, однако, конденсация молекул пара в жидкость происходит в условиях, когда теплота конденсации меньше, чем теплота, затраченная на нагревание воды, поступающей в котел из конденсатора, и на ее испарение. Разность этих теплот и можно превратить в механическую работу.

На рис. 117, а слева на оси энергий E отложены средние энергии молекул воды в жидком состоянии при температуре конденсатора T_2 (уровень $Ж(T_2)$) и температуре испарителя T_1 (уровень $Ж(T_1)$) и средние энергии молекул в парообразном состоянии при тех же температурах (уровни $П(T_2)$ и $П(T_1)$). Справа на том же рисунке схематически изображен цикл, по которому

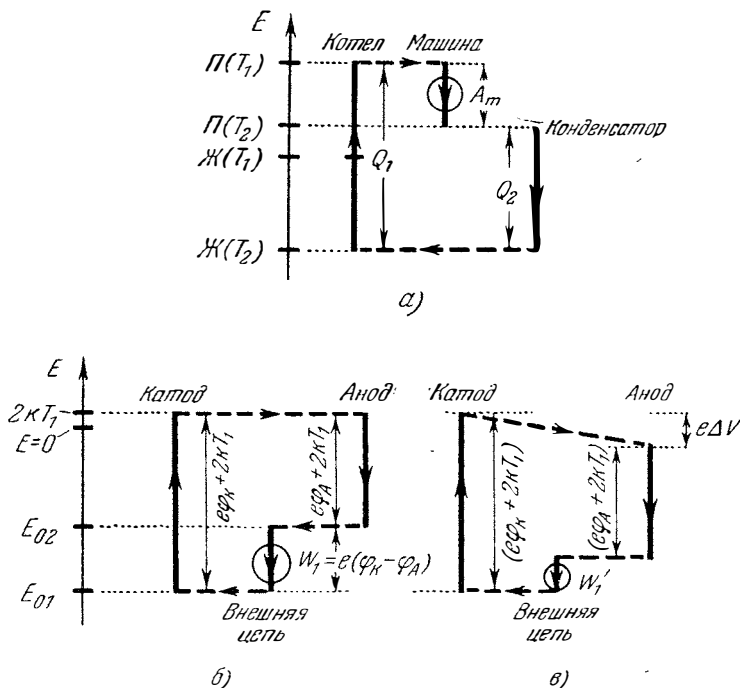


Рис. 117.

работает пар в идеальной машине. Вода, поступающая в котел из конденсатора с температурой T_2 , нагревается до температуры котла T_1 и при этой температуре испаряется — молекулы воды переходят с уровня $Ж(T_2)$ на уровень $Ж(T_1)$ и затем при испарении — на уровень $П(T_1)$. В этом процессе котел отдает молекулам воды теплоту Q_1 . В машине пар совершает механическую работу A_m и охлаждается до температуры конденсатора T_2 — молекулы пара переходят на уровень $П(T_2)$. В конденсаторе пар превращается в жидкость — молекулы переходят на уровень $Ж(T_2)$, причем конденсатору передается теплота конденсации Q_2 . В идеальной машине $A_m = Q_1 - Q_2$. Из конденсатора вода переходит в котел и цикл замыкается. В реальной машине из-за раз-

личных потерь энергии при движении пара от котла до конденсатора $A < A_m$.

По этому же принципу осуществляется преобразование тепловой энергии в электрическую в ТЭП. В этом случае рабочим веществом, работающим по замкнутому циклу, является электронный газ.

На рис. 117, б и в слева на шкале энергий показаны уровни электрохимических потенциалов электронов в катоде (уровень E_{01}) и в аноде (уровень E_{02}) при отсутствии поля между поверхностями катода и анода, отсчитанные от энергии электрона, покоящегося вне электродов (нулевой уровень), и уровень средней энергии электронов, эмитированных катодом с температурой T_1 . На рис. 117, б представлена диаграмма идеального цикла в ТЭП. Тепловая энергия возбуждает электроны в катоде с уровня электрохимического потенциала E_{01} на более высокие лежащие уровни. Те электроны, которые возбуждаются на уровни, лежащие выше нуля, могут выйти из катода в качестве термоэлектронов; при этом затрачивается теплота испарения, равная $e\varphi_K + 2kT_1$. Переходя к аноду и «конденсируясь» в нем, электроны «падают» на уровень электрохимического потенциала E_{02} , выделяя теплоту конденсации $e\varphi_A + 2kT_1$ (из-за малой теплоемкости электронного газа в металлах различие тепловых энергий электронов при температурах T_1 и T_2 можно не учитывать). Если $\varphi_A < \varphi_K$, то после конденсации в аноде энергия электронов оказывается больше, чем в исходном состоянии в катоде, на величину $e(\varphi_K - \varphi_A)$. Этот избыток энергии и превращается в работу электрического тока при движении электронов во внешней цепи. Величина работы, производимой одним электроном, равна $W_1 = e(\varphi_K - \varphi_A)$.

Некоторым аналогом этой работы является работа, которую могут производить молекулы воды, испарившиеся с поверхности моря и выпавшие в виде дождя в озеро, уровень поверхности которого лежит выше уровня моря, при протекании воды из озера в море через турбину.

Различие диаграмм рис. 117, а и б, в лишь в том, что молекулы в паровой машине производят механическую работу в процессах, происходящих в состояниях с наибольшими энергиями в интервале от $\Pi(T_1)$ до $\Pi(T_2)$, а в термоэлектронном преобразователе «работают» электроны, уже «сконденсированные» на аноде. Если между поверхностями катода и анода есть, например, падение потенциала ΔV , то уровень электрохимического потенциала в аноде превышает уровень потенциала в катоде на величину, меньшую, чем $e(\varphi_K - \varphi_A)$, как это схематически изображено на диаграмме рис. 117, в (аналогичное снижение величины A_m имело бы место и на диаграмме рис. 117, а при наличии потерь энергии пара по пути от котла к машине или от машины к конденсатору).

Естественно, что и здесь, даже в идеальном преобразователе этого типа, к. п. д., конечно, ограничен $\eta_{\text{термод}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. С термодинамической точки зрения очевидным преимуществом электронного газа как рабочего вещества тепловой машины является возможность «испарять» его при очень высоких температурах T_1 , и поэтому использовать теплоту, затраченную на испарение, с высоким коэффициентом полезного действия.

Однако практическая ценность ТЭП характеризуется не $\eta_{\text{термод}}$, а реальным к. п. д. $\eta_p = \frac{A}{Q_p}$; при этом в оптимальном режиме работы ТЭП $A = A_m = Q_1 - Q_2$, где $Q_1 = \frac{i}{e} (e\phi_K + 2kT_1)$ есть теплота, затраченная в единицу времени на «испарение» электронов из катода, $Q_2 = \frac{i}{e} (e\phi_A + 2kT_1)$ — теплота «конденсации» электронов в аноде. Подводимая к катоду ТЭП теплота Q_p больше, чем Q_1 , из-за различных потерь энергии $Q_{\text{потерь}}$. Поэтому

$$(\eta_p)_{\text{max}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_p} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \frac{Q_1}{Q_1 + Q_{\text{потерь}}}.$$

Величина $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ для ТЭП близка к $\eta_{\text{термод}}$; поэтому

$$(\eta_p)_{\text{max}} \approx \eta_{\text{термод}} \frac{Q_1}{Q_1 + Q_{\text{потерь}}} = \eta_{\text{термод}} D.$$

Среди потерь тепла раскаленным катодом главную роль играют потери на излучение; обозначая эти потери через I , имеем

$$D < \frac{Q_1}{Q_1 + I} = D_m.$$

Таким образом, вопрос о возможных значениях реального к. п. д. ТЭП включает вопрос о возможности осуществления ТЭП с очень малыми значениями D_m и D . В работах, опубликованных примерно до 1956 г., авторы не видели возможности решения этой задачи с интересными для практики удельными мощностями и высокими к. п. д. Лишь в последние годы произошла переоценка этих возможностей и появился интерес к проблеме преобразования тепловой энергии в электрическую в термоэлектронных диодах.

Как указано выше, получение большой крутизны характеристики диода возможно одним из двух основных способов: путем уменьшения межэлектродного расстояния или путем компенсации объемного заряда электронов положительными ионами. В соответствии с этим ТЭП можно разделить на два основных типа:

- а) вакуумные ТЭП с малыми межэлектродными расстояниями,
- б) ТЭП с парами цезия, ионы которого, образующиеся тем или иным путем, компенсируют объемный заряд электронов.

Основной задачей теории ТЭП является расчет его вольт-амперной характеристики по заданным параметрам диода (T_1 , T_2 , Φ_K , Φ_A , d , p_{cs}). Для вакуумного ТЭП эта задача полностью решается при использовании расчетов, рассмотренных в § 10, для распределения потенциала в плоском диоде с учетом начального максвелловского распределения термоэлектронов по скоростям.

В задаче II § 10 показано, как для данных T_1 и Φ_K (т. е. данного значения тока насыщения j_s) найти внутреннюю разность потенциалов V_B (рис. 118, а), при которой в плоском диоде с заданным межэлектродным расстоянием d будет протекать ток с определенной плотностью $j \leq j_s$, т. е. вычислить «внутреннюю» вольт-амперную характеристику $j(V_B)$. «Внешняя» характеристика диода будет сдвинута по сравнению с «внутренней» на величину $\Phi_K - \Phi_A$ влево, если $\Phi_K > \Phi_A$.

Семейство таких характеристик для ряда значений d схематически представлено на рис. 118, б. Построив «внешние» вольт-амперные характеристики, можно найти те внешние сопротивления r_m (согласованные нагрузки), которым соответствует максимальная мощность W_m , отдаваемая ТЭП во внешнюю цепь (нетрудно

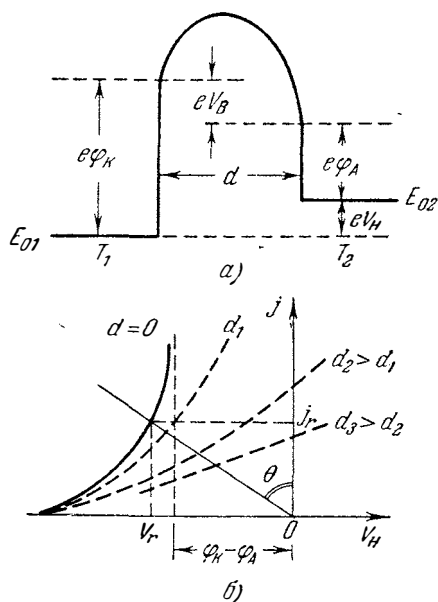


Рис. 118.

показать, что при согласованной нагрузке прямая $\operatorname{tg} \theta = r_m$ пересекает характеристику $j(V_n)$ под прямым углом). Из рис. 118, б видно, что W_m падает с ростом d . Расчеты показали, что при $\Phi_K - \Phi_A \approx 1 \div 2$ в для получения W порядка единиц ватт с 1 см^2 расстояния d не должны превышать, примерно, десяти микрон. Экспериментальная проверка расчетов [88] показала хорошее их согласие с опытом. Были осуществлены ТЭП этого типа с небольшой площадью электродов, с $d = 6 \text{ мк}$, дававшие $W_m \approx 1 \text{ вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при к. п. д. примерно в 4%. Практическое осуществление диодов с не малыми площадями электродов и со столь

малыми расстояниями между ними, при высоких температурах катода, представляется технически очень трудной задачей. Кроме того, неясно, как можно длительно сохранять при работе ТЭП работу выхода анода меньшей работы выхода катода; испарение раскаленного катода приведет к покрытию поверхности анода материалом этого электрода независимо от выбора исходного вещества анода. Несмотря на всю привлекательность вакуумных ТЭП, в особенности для космической энергетики, пока не видно технического конструкторского решения встающих здесь задач.

В ТЭП с парами цезия последний играет двоякую, а иногда тройную роль. Во-первых, из атомов цезия создаются ионы Cs^+ , компенсирующие отрицательный объемный заряд электронов. Во-вторых, атомы цезия, адсорбируясь на поверхности анода, понижают его работу выхода (см. § 23) и смещают вольтамперную характеристику влево. В-третьих, при больших давлениях p_{Cs} паров цезия атомы его могут адсорбироваться и на поверхности горячего катода, также снижая его работу выхода.

Ионы Cs^+ в ТЭП могут образовываться как в межэлектродном промежутке, так и на поверхности раскаленного катода путем поверхностной ионизации. Отношение числа частиц n_p , покидающих поверхность в виде ионов, к числу частиц n_a , отлетающих в виде атомов, называемое степенью поверхностной ионизации α , определяется уравнением Саха — Ленгмюра (см. § 13 и гл. X):

$$\alpha = \frac{n_p}{n_a} = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(\Phi - V_i)}{kT} \right].$$

Цезий обладает наименьшим ионизационным потенциалом $V_i = 3,88 \text{ e}$ и поэтому его степень ионизации, при прочих равных условиях, наибольшая.

Адсорбционное покрытие электродов цезием тем больше, чем выше упругость паров p_{Cs} и чем ниже температура электродов. Поэтому заметное покрытие горячего катода (а следовательно, и ощутимое понижение работы выхода его) будет иметь место лишь при больших давлениях паров. Для более холодного анода это понижение наступит при меньших p_{Cs} , если при этом T_2 не высока.

Возможны три основных режима работы ТЭП с парами цезия: 1) прямопролетный (кнудсеновский), 2) диффузионный и 3) плазменный. Под прямопролетным режимом мы подразумеваем такой, при котором все длины пробега λ электронов и ионов велики по сравнению с межэлектродным расстоянием d . В этом режиме можно пренебрегать рассеянием как ионов, так и электронов на пути от катода к аноду. При этом через межэлектродное прост-

ранство идут два потока: поток электронов и поток ионов Cs^+ . Если потоку электронов тока насыщения j_s соответствует плотность объемного заряда $\rho_-^{(0)}$, которая превышает плотность объемного заряда $\rho_+^{(0)}$ потока ионов, образующихся на катоде (недостаточная компенсация), то у катода образуется слой толщиной порядка радиуса Дебая — Гюккеля, в котором возникает прикатодное падение потенциала, тормозящее электроны. Это поле отразит часть потока электронов обратно на катод. Поток их, уходящий за пределы слоя, станет таким, что в межэлектродном пространстве плотности объемных зарядов $\rho_+^{(0)}$ и $\rho_-^{(0)}$ сделаются одинаковыми; там образуется электрически нейтральная плазма.

В случае избытка ионов, образующихся на катоде (избыточная компенсация), возникает прикатодное падение потенциала обратного знака. Это падение снижает поток ионов, уходящих за пределы слоя, так, что в межэлектродном пространстве опять образуется нейтральная плазма. В случае потоков ионов и электронов, эмитируемых катодом, создающих равные по величине плотности зарядов, $\rho_+^{(0)} = \rho_-^{(0)}$ (случай точной компенсации), прикатодного скачка потенциала не будет. Не будет отражения ни электронов, ни ионов, и потоки их, эмитированные поверхностью катода, полностью пройдут в межэлектродное пространство. Если при этом внутренняя разность потенциалов равна нулю, то потоки полностью достигнут анода. Если учесть, что $\rho^{(0)} = en^{(0)} = e \frac{v^{(0)}}{\bar{v}}$, где $n^{(0)}$ — концентрация частиц в объеме, $v^{(0)}$ — концентрация частиц в потоке ($ev^{(0)} = j^{(0)}$) и $\bar{v}$ — средняя скорость движения частиц, то для случая точной компенсации имеем

$$\frac{j_-^{(0)}}{j_+^{(0)}} = \frac{\bar{v}_-}{\bar{v}_+} = \left(\frac{M}{m}\right)^{1/2},$$

так как $\bar{v}_-$ и $\bar{v}_+$ — тепловые скорости электронов и ионов, соответствующие одной и той же температуре катода. Для цезия $\left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} \approx 500$, т. е. условию точной компенсации соответствует плотность электронного тока насыщения, в 500 раз превышающая плотность тока ионов цезия. Таким образом, почти весь ток, протекающий через ТЭП, обусловлен движением термоэлектронов.

В соответствии с этим вольтамперная характеристика ТЭП в этих условиях должна иметь вид, схематически изображенный на рис. 119. Пока внутренняя разность потенциалов положительна, ток постоянен и равен току насыщения катода j_s . При $V_{\text{н}} < -(\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}})$ ток будет падать из-за торможения термоэлектронов в межэлектродном промежутке. Режим оптимальной

мощности соответствует напряжению на нагрузке, равному $(\Phi_K - \Phi_A)$.

Нетрудно видеть, что прямопролетный режим при точной компенсации соответствует для данных T_1 и Φ_K наибольшему току

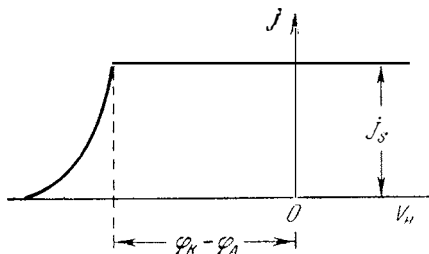


Рис. 119.

в нагрузке, равному току насыщения катода, наибольшей мощности на ней (при согласованной нагрузке) и наименьшему давлению p_{Cs} в приборе. При недостаточной компенсации, хотя напряжение на нагрузке возрастает на величину прикатодного падения, проходящий ток при этом падает сильнее, чем растет напряжение, и мощность

уменьшится. При избытке компенсации ток остается равным току насыщения, но напряжение на нагрузке уменьшается на величину прикатодного падения, что ведет к некоторому уменьшению мощности. Кроме того, избыточная компенсация получается при данных T_1 и Φ_K при большем p_{Cs} . ТЭП, работающий в прямопролетном режиме при точной компенсации, поддается теоретическому анализу [89] в предположении, что ток утечки представляет собой термоэлектронный ток с анода.

Реализация прямопролетного режима с достаточно большими плотностями тока насыщения предъявляет к катоду противоречивые требования. Работа выхода его для получения большой термоэмиссии должна быть возможно меньшей. (С другой стороны, она должна быть больше работы выхода анода.) Однако уменьшение работы выхода катода ведет к уменьшению степени поверхностной ионизации цезия, что не позволяет получить режима точной компенсации при малых давлениях паров цезия. Расчеты показывают, что оптимальные значения работы выхода катода, при которых возможна реализация точной компенсации при $p_{Cs} \approx 0,1 \text{ тор}$ и $T_1 \approx 2500^\circ \text{ K}$ соответствуют, примерно, $\Phi_K \approx (3,5-3,7) \text{ в}$.

Таким образом, встает задача отыскания материала катода ТЭП с такой работой выхода, способного длительно работать при $T \approx 2500^\circ \text{ K}$.

К материалу анода ТЭП, по-видимому, не предъявляется жестких требований, так как его поверхность, как указано выше, будет покрыта слоем продуктов испарения катода и работа выхода будет определяться не исходным материалом анода, а свойствами этого слоя в парах цезия.

В ряде лабораторий были осуществлены макеты ТЭП с парами цезия, работавшие в прямопролетном режиме и с различными материалами катода.

Хотя оптимальным режимом работы ТЭП является прямопролетный, есть факторы, которые могут заставить перейти к большим плотностям паров цезия. Таким фактором является, например, возможность получения точной компенсации при меньших работах выхода катода; при этом, несмотря на малую степень ионизации атомов цезия, количество ионов, образующихся на катоде, может быть достаточно большим за счет большого числа атомов, падающих на катод из плотной атмосферы цезия. Другим фактором является меньшее влияние магнитных полей токов в ТЭП на движение электронов в более плотном паре цезия. Предлагалось также переходить к значительным давлениям паров цезия с целью использования металлических катодов (например, из Мо), работа выхода которых будет снижена до нужных величин адсорбированным слоем атомов цезия, образующихся при больших p_{Cs} даже при высоких рабочих температурах T_1 катода. Если по условиям работы ТЭП температура его анода T_2 должна быть высокой (но, конечно, меньшей, чем T_1), то и для получения малой работы выхода ϕ_A за счет адсорбции цезия необходимы достаточно большие p_{Cs} .

При немалых p_{Cs} уже нельзя пренебрегать столкновениями между атомами пара, ионами и электронами. Движение их будет носить не «пролетный» характер, но все более диффузионный. Если, однако, число столкновений электронов с атомами на пути от катода к аноду не очень велико, то обмен энергией между электронами и атомами будет мал из-за $M_a \gg m$ и температуру электронов всюду можно считать равной температуре катода $T_e = T_1$. В то же время обмен энергией между ионами и атомами вследствие $M_p \approx M_a$ приведет к выравниванию локальных температур ионов и атомов: $T_p(x) \approx T_a(x)$. В межэлектродном пространстве образуется плазма, но с различными температурами T_p и T_e . Мы будем называть такой режим работы ТЭП диффузионным режимом. Теоретически такой режим работы ТЭП рассмотрен, например, в статье [90]. Ток электронов, проходящий через ТЭП в диффузионном режиме, очевидно, будет меньше тока насыщения катода и мощность, отдаваемая во внешнюю цепь, меньше, чем в прямопролетном режиме при точной компенсации.

При дальнейшем увеличении давления паров цезия и при увеличении расстояния между катодом и анодом температура электронов в плазме будет понижаться, стремясь к температуре ионов и атомов (кроме области вблизи катода), появится рекомбинация ионов и электронов, ионизация в объеме — в межэлект-

родном пространстве образуется термодинамически равновесная изотермическая плазма. Концентрация ионов и электронов будет определяться локальной температурой плазмы в соответствии с уравнением Саха (см., например, [10], стр. 252). Этот режим мы называем плазменным. В этом случае источником разности потенциалов является термо-э. д. с., вырабатываемая в плазме при наличии в ней градиента температуры, подобно тому как это происходит в полупроводниковом термоэлементе. В настоящем параграфе мы не будем более подробно останавливаться на диффузионном и плазменном режимах работы ТЭП, так как это рассмотрение выходит за рамки вопросов, излагаемых в книге.

Хотя ТЭП может преобразовывать в электрическую энергию теплоту любого происхождения, в настоящее время наибольший интерес представляет преобразование энергии ядерного горючего. Так, для космической энергетики лишь ядерное горючее содержит достаточную концентрацию энергии для питания энергетических установок на спутниках и космических кораблях.

Одним из возможных способов передачи тепла из реактора катоду ТЭП является передача его с помощью некоего теплоносителя. Однако при таком способе встает трудная проблема

очень высокотемпературного носителя либо проблема перехода к ТЭП со сравнительно низкотемпературным катодом. Последнее приводит к понижению к. п. д. и к трудностям с получением компенсации объемного заряда при практически интересных токах в ТЭП. Поэтому представляется очень важной и перспективной идея нагревания катода ТЭП без теплоносителя, за счет ядерных реакций в самом катоде, осуществленная впервые в так называемом Лос-Аламосском термоэлементе [91]. Этот термоэлемент схематически изображен на рис. 120.

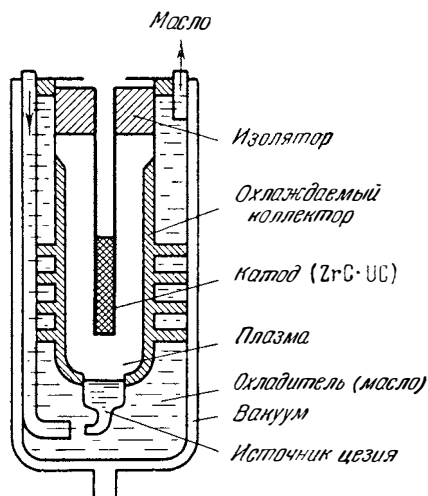


Рис. 120.

Катод представлял собой цилиндрический брусок твердого раствора карбида циркония и карбида урана, обогащенного легким изотопом; он помещался в вакуумный баллон, в котором находился цезий. При помещении прибора в ядерный реактор под влиянием нейтронного облучения в катоде происходило деление

ядер урана и нагревание его за счет выделяющейся энергии до температур, определяемых составом и размерами катодного бруска и плотностью потока нейтронов в реакторе.

В Лос-Аламосском термоэлементе разогрев катода происходил за счет ядерных реакций, вызываемых в куске ядерного горючего, так сказать, «чужими» нейтронами. Конечно, к. п. д. такого преобразователя, как отношение электрической энергии, отдаваемой ТЭП, к полной энергии реактора, выделяющейся за то же время, был ничтожно мал. Естественно, конечно, перейти к специальному реактору ТЭП, в котором вся активная зона реактора составлена из катодов ТЭП. Коэффициент полезного действия такого реактора-преобразователя, естественно, будет гораздо больше.

РАБОТА ВЫХОДА

§ 27. Работа выхода (однородные катоды)

Понятие работы выхода как меры энергии связи электронов с твердым телом возникло уже на ранних стадиях развития электронной теории металлов. Для объяснения существования электронного газа внутри металла необходимо было допустить наличие у границ металла некоего поля сил $f(x)$, направленных внутрь металла и препятствующих вылету свободных электронов во внешнее пространство. При удалении электрона из металла совершается работа против этих сил — работа выхода:

$$\chi = e\varphi = \int_{-b}^{\infty} f(x) dx. \quad (27.1)$$

Таким образом, в классической теории металлов работа выхода равнялась скачку потенциальной энергии электрона на границе металла.

В зоммерфельдовской модели металла понятие работы выхода несколько усложнилось. Интеграл выражения (27.1) определял так называемую внешнюю работу выхода W_a , равную полной глубине потенциального ящика металла. Однако даже при температуре электронного газа $T = 0$, в отличие от классической теории, считалось, что не все электроны обладали кинетической энергией, равной нулю, но распределялись по энергиям от нуля до некоторой максимальной W_i , равной границе распределения Ферми. Поэтому наименьшая энергия, которую необходимо сообщить одному из электронов проводимости при $T = 0$ для удаления его из металла, оказалась равной

$$\chi = W_a - W_i. \quad (27.2)$$

Если энергию покоящегося электрона вне металла положить равной нулю, то

$$W_i - W_a = \left(\frac{1}{2m} p_x^2 \right)_{\max} + U = E_{\max},$$

поэтому

$$\chi = -E_{\max} = -E_0, \quad (27.3)$$

т. е. работа выхода равна взятой с обратным знаком полной энергии верхнего электронного уровня $E_{\max}$ в металле, занятого электроном при температуре электронного газа $T = 0$; в свою очередь уровень $E_{\max}$ равен уровню электрохимического потенциала E_0 электронного газа.

Однако и это определение работы выхода не вполне удовлетворительно. Реальный металл не представляет собой потенциального ящика с гладким дном, т. е. $U \neq \text{const} = -W_a$, но внутри металла потенциал поля, в котором находится каждый электрон, есть периодическая функция координат, определяемая структурой решетки, а также состоянием всех остальных электронов.

Можно дать следующее определение энергии связи электрона в твердом теле, в частности, в металле, не зависящее от конкретной модели этого тела. Сам факт стационарного существования электронов внутри него свидетельствует, что система из N_p ионов и $N_e = N_p$ электронов внутри металла, находящихся в равновесии при температуре $T = 0$, обладает меньшей энергией, чем те же N_p ионов с $N'_e = N_e - n$ электронами при той же температуре также в состоянии равновесия. Обозначая энергию первой системы через $E(N_p, N_e)$, а второй — через $E(N_p, N_e - n)$, можно записать изменение энергии при удалении одного электрона, т. е. работу выхода при $T = 0$, в следующем виде:

$$\chi_0 = \frac{1}{n} [E(N_p, N_e - n) - E(N_p, N_e)]_{N_p = N_e} = \frac{dE}{dN_e}. \quad (27.4)$$

Это определение работы выхода аналогично определению работы ионизации нейтрального невозбужденного атома [92]. При $T > 0$ определение (27.4) делается неоднозначным. Действительно, различие в энергиях равновесного состояния системы $(N_p, N_e - n)$ и равновесного состояния системы (N_p, N_e) зависит от условий перехода. Например, если переход происходит адиабатически, т. е. в отсутствие теплового обмена с внешней средой ($dQ = 0$ и, следовательно, изменение энтропии системы $dS = 0$ или $S = \text{const}$), то, вообще говоря, температуры в обоих состояниях будут неодинаковы. При изотермическом переходе $T = \text{const}$, но в общем случае $dQ \neq 0$ и $S \neq \text{const}$. Возможны; естественно, и другие условия перехода системы (N_p, N_e) в систему $(N_p, N_e - n)$. В соответствии с этим и разности $[E(N_p, N_e - n) - E(N_p, N_e)]$,

а следовательно, величины χ , определяемые по (27.4), будут неодинаковы. Здесь ситуация аналогична той, которая, например, имеет место при определении теплоемкости газа C ; в зависимости от условий нагревания газа эта величина имеет разные значения: в случае нагревания при постоянном объеме — значение C_v , а при постоянном давлении — $C_p > C_v$.

Истинная работа выхода, которая стоит, например, в числителе экспоненты формулы (14.24), равна $-E_0$, но в термодинамике показывается, что электрохимический потенциал

$$E_0 = \left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_{S=\text{const}, V=\text{const}},$$

т. е.

$$\chi_{\text{ист}} = -E_0 = - \left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_{S=\text{const}, V=\text{const}}. \quad (27.5)$$

Покажем, что ричардсоновская работа выхода

$$\chi_{\text{рич}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_{T=\text{const}, V=\text{const}}.$$

Имеем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_e} \right)_{T, V} + T \left(\frac{\partial S}{\partial N_e} \right)_{T, V}, \quad (27.6)$$

где $F = E - TS$ — свободная энергия системы. Из термодинамики известно, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_e} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_{S, V} = E_0,$$

а $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N_e, V}$. Поэтому производная $\left(\frac{\partial S}{\partial N_e} \right)_{T, V}$ определяется так:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_e} \right)_{T, V} = - \frac{\partial^2 F}{\partial N_e \partial T} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial N_e} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{N_e, V}, \quad (27.7)$$

т. е. (27.6) дает

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_{S, V} - T \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{N_e, V}. \quad (27.8)$$

Потому имеем:

$$- \left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_{T, V} = \chi_{\text{ист}} + T \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{N_e, V} = \chi_{\text{ист}} - T \frac{\partial \chi_{\text{ист}}}{\partial T} = \chi_{\text{рич}} \quad (27.9)$$

При $T = 0$, как видно, $\chi_{\text{рич}} = \chi_{\text{ист}}$.

Заметим, что фигурирующие в (27.4) и далее разности энергий — это разности полных энергий твердого тела, включающие

изменения энергии коллектива электронов в теле и энергии решетки при удалении из него электрона. Поэтому данные выше определения работ выхода, строго говоря, лежат вне рамок зонной теории. В приближениях этой теории отдельным электронам приписываются определенные энергии E_i , а полная энергия электронного газа считается равной $E = \sum E_i$, где суммирование производится по всем электронам, находящимся в теле. Поэтому изменение энергии E при удалении i -го электрона по зонной теории равно $-E_i$. Казалось бы, что из-за этого каждому электрону соответствует своя работа выхода $\chi_i = -E_i$. Однако удаление i -го электрона с затратой «работы выхода» χ_i оставит, вообще говоря, электронный газ в неравновесном состоянии. Есть лишь один энергетический уровень, удаление электрона с которого не нарушит равновесия оставшегося электронного газа. Так, например, при $T=0$, очевидно, лишь удаление с уровня $E_{\max} = -\chi_0$ не нарушит термодинамического равновесия. Удаление электрона с энергией $E_i < E_{\max}$ потребует сообщения этому электрону энергии $-E_i$, но для того, чтобы привести оставшийся электронный газ в равновесие при $T=0$, необходимо отнять у него энергию $E_{\max} - E_i = \chi_i - \chi_0$, т. е. изменение энергии электронного газа окажется также равным χ_0 .

При $T > 0$, если удалить электрон, занимающий уровень

$$-\chi' = E_0 - T \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{N_e, V},$$

тепловое равновесие, которое установится в оставшемся электронном газе, будет соответствовать той же температуре T ; для установления равновесия, как указано выше, телу необходимо сообщить некоторое количество (положительное или отрицательное) теплоты.

При удалении же электрона с любого другого уровня равновесная температура тела изменится (как нетрудно показать, — на величину $\frac{\chi' - \chi_i}{C_v}$, где χ_i — работа удаления с данного уровня, а C_v — теплоемкость металла). Так, удаление электрона с уровня электрохимического потенциала ($\chi_i = -E_0$) повышает температуру на величину $\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{N_e, V}$. Но установление равновесия в последнем случае не потребует сообщения теплоты извне.

Обсудим вопрос о температурном коэффициенте истинной работы выхода $\frac{d\chi_{\text{ист}}}{dT}$. Имеется несколько причин, вызывающих изменение $E_0 = -\chi_{\text{ист}}$: зависимость распределения плотности состояний $\frac{dZ}{dE}$ от E в области $E \approx E_0$, тепловое расширение тела,

изменение структуры его поверхности с температурой. Рассмотрим влияние первой из указанных причин. Из условия нормировки, по которому определяется E_0 , нетрудно показать, что (см., например, [93])

$$E_0(T) = E_0(0) - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d \ln Z}{dE} \right)_{E=E_0} kT^2.$$

Если плотность состояний Z в области $E = E_0$ не зависит от E , то $E_0(T) = E_0(0) = \text{const}$, и $\chi_{\text{ист}}$ не изменяется с T по этой причине. В случае, когда плотность состояний Z в этой области возрастает с E , имеем $E_0(T) < E_0(0)$, т. е. эта причина вызывает рост $\chi_{\text{ист}}$ с температурой. Если Z уменьшается с E , то $\chi_{\text{ист}}$ убывает с ростом T . Так, например, в теории свободных электронов Зоммерфельда плотность состояний возрастает с $W = W_a + E$ по параболическому закону (2.13). При этом для вырожденного электронного газа, когда $W_i \gg kT$, зависимость Z от W слабая. Связь между W_i и T при этом дается выражением (6.15), из которого легко получить, что, например, при $W_{i0} = 10$ эв $W_i(1000^\circ \text{K}) - W_{i0}(0^\circ \text{K}) = 0,003$ эв. В реальном металле $Z(E)$ есть функция с максимумами и $Z(E) = 0$ на границах энергетической зоны. Если электроны заполняют более половины зоны, то $\left(\frac{dZ}{dE} \right)_{E=E_0} < 0$ и температурный коэффициент $\chi_{\text{ист}}$ может быть отрицателен.

Влияние теплового расширения металла на его работу выхода обсуждалось в рамках теории Зоммерфельда [93]. При расширении металла имеют место два эффекта. Во-первых, смещение W_{i0} ; действительно, для вырожденного электронного газа по (6.14):

$$W_i = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3},$$

где n — концентрация электронов в металле, убывающая при повышении температуры вследствие теплового расширения тела. Вследствие этого и W_i убывает с ростом T . Но и W_a уменьшается при возрастании температуры, так как то же тепловое расширение уменьшает плотность зарядов, обуславливающих скачок потенциальной энергии на границе металла. По вычислениям одних авторов W_i падает с ростом T быстрее, чем W_a , и поэтому работа выхода $\chi = W_a - W_i$ растет, причем по расчетам для вольфрама температурный коэффициент $d\chi/dT$ оказывается порядка 10^{-5} в·град⁻¹. Однако другие авторы приходят к выводу, что изменение W_i медленнее изменения W_a , и знак температурного коэффициента у них получается отрицательным (см., например, [9]).

Влияние изменения структуры поверхности кристалла с температурой, изменяющее высоту потенциального порога на его границе, рассмотрено в конце § 17.

Одно из первых объяснений физической природы работы выхода металлов было предложено Дебаем и Шоттки, рассматривавшими ее как работу, совершаемую против сил взаимодействия электрона с индуцированными им на поверхности металла зарядами, т. е. против поляризационных сил [33]. Мы рассмотрели это объяснение в § 18.

Поляризационная часть работы выхода в современной теории металлов имеет следующий смысл. При удалении одного из электронов металла оставшиеся в нем электроны окажутся в иных условиях, чем до удаления; это вызовет изменение состояний оставшихся электронов и возрастание их энергий на величину поляризационной части работы выхода. Квантовомеханическое рассмотрение этих поляризационных изменений энергии электронов в металле, имеющем «гладкую» (т. е. без учета атомистической структуры) поверхность, привело к выражению, совпадающему с формулой (18.2) [95].

Значения внешней работы выхода W_a , к которым приводила теория металлов Зоммерфельда, были больше, чем те, которые можно было допустить с точки зрения теории поляризационных сил. Можно было искать еще другую причину, вызывающую скачок потенциала на границе металла, в двойном электрическом слое на его поверхности. Возникновение его приписывалось следующему механизму [96]. Свободные электроны проводимости должны уходить за пределы металла и образовывать вблизи поверхности отрицательно заряженный электрический слой, который вместе с избыточными положительными зарядами ионов под поверхностью и образует двойной электрический слой, поле которого будет тормозить проходящие сквозь него электроны из металла.

Существование двойного электрического слоя на границах металла должно иметь место и с точки зрения современной теории твердого тела [97]. Плотность электронного облака $\rho(x, y, z) = -\psi$ * внутри кристалла есть периодическая, с периодом, равным постоянной решетки, функция координат. При этом для металлического кристалла центр тяжести электронного облака в каждой ячейке совпадает с ядром атома, и поэтому дипольный момент этих ячеек равен нулю. Для ячеек, расположенных на границах металла, дело обстоит иначе, так как электронное облако в них будет расположено несимметрично относительно ядер атомов — оно несколько расширится наружу на величину порядка разности радиусов атома в газообразном состоянии и в кристаллической решетке. Поэтому каждая поверхностная ячейка

кристалла будет обладать дипольным моментом p , а совокупность их образует двойной электрический слой с моментом pF , где F — поверхностная плотность атомов. Как момент отдельной ячейки p , так и поверхностная плотность зависят от структуры поверхности грани данного кристалла, и поэтому моменты двойных слоев различных граней одного кристалла могут быть неодинаковы.

Нам известна одна работа [98], в которой сделана попытка рассмотрения работы выхода некоторых граней монокристалла вольфрама, исходя из особенностей электронных облаков у поверхности граней с разной структурой и обусловленного этим различия двойных слоев у них. Однако результаты этого рассмотрения не находятся в достаточно хорошем согласии с данными опыта.

Рассмотренные здесь две составляющие работы выхода (поляризационная и связанная с наличием двойного электрического слоя у поверхности тела) имеют положительный знак при выходе электрона из эмиттера и отрицательный — при входе электрона в него, т. е. являются обратимыми. Существует, однако, и необратимая часть работы выхода. Ее понимание лежит вне рамок адиабатического приближения, в котором считается, что система электронов находится в замороженной решетке. Рассмотрим эту часть работы выхода.

При удалении электрона из идеального металла избыточный положительный заряд, остающийся в металле, в каждый момент времени оказывается распределенным по поверхности металла в соответствии с теорией электрических изображений. При удалении электрона из идеального диэлектрического кристалла заряд остается локализованным в той части поверхности, откуда ушел электрон. Если же эмиттер является телом с малой электронной проводимостью, то после удаления электрона локализованный заряд будет нейтрализован некоторой системой токов в теле, а окончательное состояние окажется состоянием поверхностно заряженного тела. Разность энергетических состояний не будет, однако, определяться только структурой поверхности, как в идеальном металле, так как система токов выделит в кристалле некоторое джоулево тепло. Это тепло проявится в изменении энергии колебаний кристаллической решетки. Полное изменение энергии тела будет складываться из изменения энергии системы электронов и энергии решетки.

Очевидно, что изменение энергии решетки, вызванное релаксационными явлениями, имеет одинаковый знак как при удалении электрона из тела, так и при введении электрона извне, т. е. является необратимой частью работы выхода. При переходе к металлам конечной электропроводности эффекты релаксации не исчезают, хотя протекают значительно быстрее. Поэтому и для них релаксационная, необратимая часть работы

выхода остается неравной нулю, хотя, конечно, ее роль существенно меньше, чем в телах с плохой электропроводностью.

Нетрудно понять происхождение этой необратимой части работы выхода с точки зрения сил электрического изображения. Заряд e , расположенный перед проводящей плоскостью, вызывает по законам формальной электростатики поверхностно распределенный заряд $\sigma_0(y, z)$ такой, что сумма полей заряда e и поверхностных зарядов равна нулю внутри металла. Если заряд движется перед проводящей плоскостью, то эти поверхностные заряды должны меняться со временем, следовательно, внутри металла должна существовать система токов, обеспечивающая должное изменение σ , т. е. должно существовать электрическое поле $\mathcal{E}(x, y, z, t)$, создающее эти токи. Поэтому и мгновенное распределение поверхностных зарядов $\sigma(y, z, t)$ должно отличаться от электростатического $\sigma_0(y, z, t)$, соответствующего мгновенному положению заряда e . Сила взаимодействия заряда e с зарядами σ на поверхности не будет определяться выражением $e^2/4x^2$, соответствующим взаимодействию с зарядами $\sigma_0(y, z, t)$. Можно показать, что при незначительных отклонениях σ от σ_0 , т. е. при $\sigma - \sigma_0 \approx 0$, последнее эквивалентно взаимодействию заряда e с равным ему по величине и противоположным по знаку зарядом $e' = -e$, расположенным не в точке зеркального изображения, соответствующего мгновенному положению заряда e , но в точке, соответствующей изображению более раннего по времени положения заряда e (рис. 121). Движение электрического изображения как бы отстает от движения заряда. Величина этого отставания зависит от скорости движения заряда e и от электропроводности металла, определяющей быстроту релаксационных процессов в нем. Работа $e\mathcal{E}$ против сил взаимодействия с отстающим электрическим изображением, естественно, отличается от вычисленной по Шоттки работы $e\phi_0$. В [99] дана оценка необратимой части работы выхода для вольфрама, показывающая, что эта часть не мала.

Необратимая часть работы выхода будет сказываться в явлениях эмиссии электронов, но контактное равновесие, очевидно, от нее зависеть не будет.

Адсорбция чужеродных атомов на поверхности тела, в частности металла, изменяет электронные облака у его поверхности

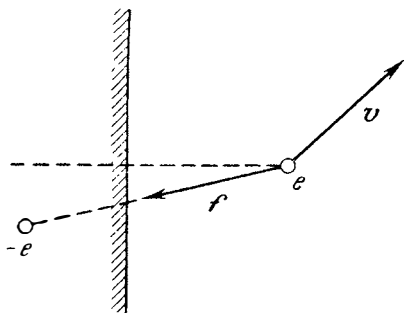


Рис. 121.

и является причиной изменения работы выхода. Адсорбированный атом (адатом) может находиться на поверхности не только в нейтральном состоянии, но в состоянии частичной ионизации [100]. Рассмотрим вопрос о заряде атома, адсорбированного на поверхности металла. Адатом и металл образуют единую систему, и электроны адатома и металла принадлежат не металлу или адатому, но всей системе в целом. Их электронные облака распределяются и по объему металла, и по объему адатома. При этом состояния электронов, соответствующие глубоким уровням энергии (K -, L -оболочкам как адатома, так и атомов металла), практически не отличаются от состояний в изолированных атомах, т. е. соответствующие электроны оказываются практически локализованными либо в адатоме, либо в атомах металла. Но состояниям, соответствующим высоким значениям энергии, например, почти сплошному спектру энергий E_n зоны проводимости, соответствуют электронные облака, плотность которых $\rho(x, y, z)$ отлична от нуля как внутри металла, так и в области адатома. При этом интеграл $v_n = \int \rho_n(x, y, z) d\tau$, взятый по объему адатома, пропорционален вероятности нахождения электрона с энергией E_n в пределах адатома, а ev_n дает долю заряда этого электрона, нейтрализующего положительный заряд атомного остатка адатома (рис. 122). Эта доля для данного E_n зависит от вида ρ_n для системы металл — адатом, т. е. от природы металла и адатома.

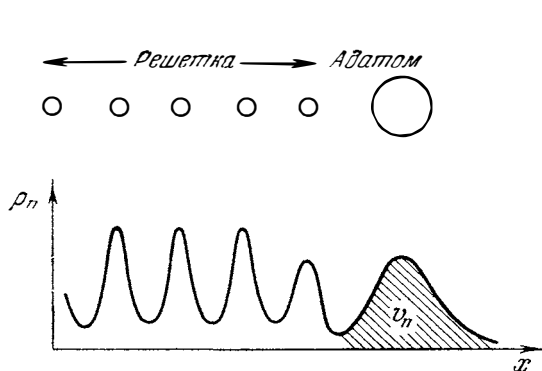


Рис. 122.

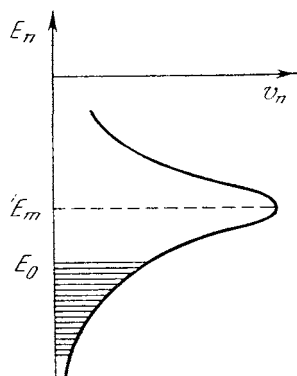


Рис. 123.

Для каждой такой системы v_n имеет наибольшее значение для некоторого состояния электрона, соответствующего энергии E_m , и убывает для больших и меньших E_n . Иначе говоря, кривая зависимости вероятности нахождения электрона в пределах адатома от энергии E_n имеет максимум при $E_n = E_m$, положение которого определяется природой адатома и металла (рис. 123).

Полный отрицательный заряд, нейтрализующий заряд атомного остатка, равен сумме указанных выше интегралов, т. е.

$$e \sum_n \int \rho_n d\tau,$$

где суммирование производится по всем n , соответствующим состояниям, в которых находятся электроны в этой системе, т. е. по всем состояниям, занятым при данных условиях электронами.

Такие суммы интегралов могут быть как меньше, так и больше заряда электрона e . В первом случае атом заряжен положительно, во втором — отрицательно, причем заряд его может составлять любую долю заряда электрона.

Герни считает, что уровень — E_m совпадает с работой ионизации атома и что заполнение электронами уровней до E_m соответствует значению $e \sum_n \int \rho_n d\tau$, равному e . Поэтому если уровень

электрохимического потенциала металла E_0 лежит выше E_m (т. е. в первом приближении потенциал ионизации атома V_i больше работы выхода металла ϕ), то атом будет заряжен отрицательно, в случае же $V_i < \phi$ заряд атома будет положителен (рис. 123) (подробнее мы рассмотрим этот вопрос в § 46). В первом случае, по Герни, отрицательные ионы вместе с их электрическими изображениями образуют двойной слой, повышающий работу выхода металла, во втором — имеет место понижение работы выхода.

Если энергетический уровень электрона в атоме, eV_i , лежит ниже дна зоны проводимости твердого тела, то в системе металл — атом будут иметься, с одной стороны, состояния электронов, соответствующие зоне проводимости металла, для которых $\rho(x, y, z)$ отличны от нуля только в твердом теле (т. е. дающие $v = 0$), и, с другой стороны, одно состояние, соответствующее $E_a = -eV_i$. Плотность электронного облака ρ_a этого состояния отлична от нуля только в области атома, т. е. соответствующий интеграл $v_a = 1$, и поэтому атом окажется нейтральным. Однако если атомы обладают сродством к электрону, равным eS , таким, что уровень — eS оказывается лежащим против уровней зоны проводимости, то величины v_s , соответствующие состояниям электронов в этой зоне, опять отличны от нуля. В этом случае сумма $e \sum v_s$, взятая по состояниям зоны проводимости, занятым электронами, дает избыток отрицательного заряда сверх значения $ev_a = e$, необходимого для нейтрализации положительного заряда атомного остатка, и атом окажется отрицательно заряженным.

Действительно, атомы, обладающие заметным сродством к электрону, такие как кислород и галогены, адсорбированные на металлах, повышают их работу выхода.

Изложенные представления позволяют дать некоторые качественные соображения о состоянии атомов и об изменении ими работы выхода металла.

Какова же глубина того приповерхностного слоя эмиттера, которая определяет величину работы выхода его поверхности? Если кусок одного вещества A с работой выхода $\chi_A = e\varphi_A$ (рис. 124, a и b) покрыт достаточно толстой оболочкой другого

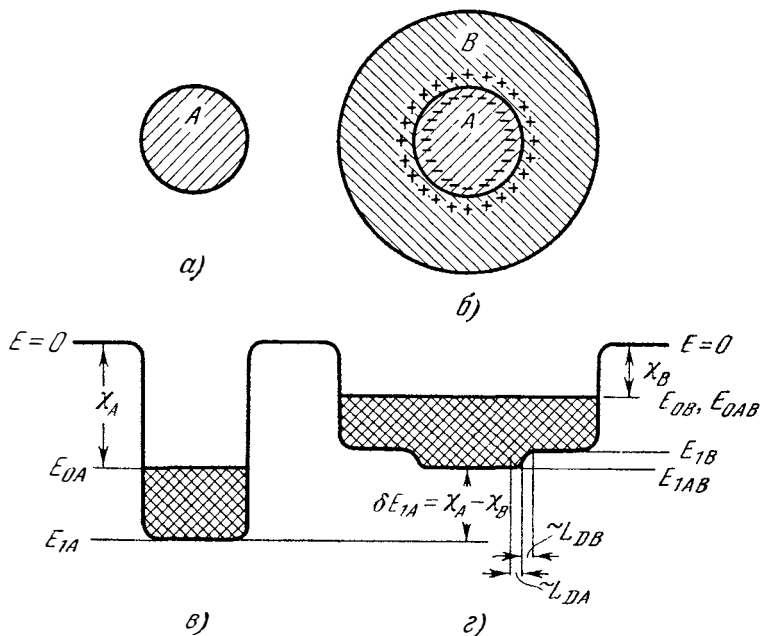


Рис. 124.

вещества B с работой выхода $\chi_B = e\varphi_B$ (рис. 126, b), то на границе этих веществ возникнет двойной электрический слой контактной разности потенциалов. Этот двойной слой будет локализован в приграничных областях глубиной порядка радиусов Дебая — Гюккеля L_{DA} и L_{DB} веществ A и B ; падение потенциала в нем равно $\Delta V_{\text{крп}} = \varphi_A - \varphi_B$. В результате возникновения скачка потенциала средняя потенциальная энергия электронов в теле A по отношению к энергии электрона, покоящегося вне тела, поднимется (если $\varphi_A > \varphi_B$) на величину $(\chi_A - \chi_B)$. Вследствие этого все полные энергии электронов в теле A по отношению к энергии электрона, покоящегося вне системы $(A + B)$, повысятся на ту же величину. В частности, повысится энергия дна зоны проводимости в теле A , а также уровень электрохимического

потенциала E_{OA} до выравнивания его с уровнем E_{OB} (рис. 124, з). Работа выхода электронов из системы $(A + B)$ будет равна $\chi_B = -E_{OB}$.

При уменьшении толщины h оболочки это положение сохранится до столь малых h , при которых падение потенциала на границе A и B остается равным $\Delta V_{\text{кри}} = \varphi_A - \varphi_B$, т. е. до толщин, больших той, в которой локализован двойной электрический слой в веществе B , а она, как указано выше, порядка L_{DB} . Опыт показывает, что покрытие вещества металлом толщиной в два атомных слоя приводит к $\chi = \chi_B$ (см., например, [48]). Это находится в согласии с величиной радиуса Дебая—Гюккеля (19.6) для металлов, где $n_0 \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Работа выхода данного вещества, как было указано выше, зависит от атомной структуры его поверхности. Естественно, что работа выхода тела, покрытого двумя-тремя слоями металла, будет равна работе выхода поверхности этого металла с такой же атомной структурой, как и у слоя. Кроме того, очевидно, что все эти положения справедливы для таких металлов и на таких подложках, когда может образовываться атомно-сплошной слой покрытия. В случае покрытия полупроводником, очевидно, толщина слоя, определяющая работу выхода, будет больше [101]. Слой вещества при $h \ll L_D$, конечно, может изменить работу выхода подложки, но не сделает ее равной работе выхода сплошного куска покрытия.

Отметим здесь, что не ясно, всегда ли можно говорить о полупроводниковых свойствах тонкого, порядка моноатомного, слоя вещества, массивные образцы которого являются полупроводниками, в том случае, когда этот слой расположен на металлической подложке. Все электроны эмиттера, как сказано выше, образуют единую систему. Согласно изложенным выше представлениям волновые функции металла не обрываются у его границы, но проникают в слой покрытия, причем амплитуда их для тех значений энергии, которые соответствуют запрещенному интервалу ΔE_z материала полупроводникового покрытия, убывает от границы раздела к наружной поверхности слоя. Поэтому для достаточно толстого слоя полупроводника эта амплитуда практически станет равной нулю на некоторой глубине, меньшей толщины слоя; в наружной части слоя покрытия будут лишь электроны с энергиями, лежащими вне интервала ΔE_z . Для электронов этой части слоя будет существовать запрещенная энергетическая зона. В случае очень тонких слоев волновые функции металла не будут исчезающе малы во всей толще покрытия, не будет запрещенной зоны энергий ни в какой области эмиттера, и слой не будет полупроводником, по крайней мере в обычном смысле этого термина.

Таким образом, работа выхода эмиттера определяется не его составом и объемно-структурными свойствами, а лишь природой поверхностного слоя его, как было сказано в § 17. Заметим, что состояние системы электронов внутри эмиттера (волновые функции, описывающие состояния электронов, плотность электронного газа, плотность состояний, положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости и др.) будет определяться объемными свойствами этого эмиттера; они будут различны в разных веществах при наличии на их поверхности одного и того же покрытия и при $h > L_D$. Поверхностный слой определяет лишь различное в разных телах положение системы энергетических уровней электронов, относительно уровня энергии $E = 0$ электрона, покоящегося вне эмиттера и сдвигает эту систему уровней так, что E_{OA} делается равным χ_B .

§ 28. Работа выхода (неоднородные катоды)

Над всеми элементами неоднородной поверхности (различные грани микрорекристаллов, области с различными покрытиями чужеродными атомами) реального эмиттера существует поле контактных разностей потенциалов, рассмотренное в § 22. Электрон, выходящий из некоторого элемента поверхности, при уходе из эмиттера должен совершить дополнительную работу в этом поле (вообще говоря, положительную или отрицательную), которую мы обозначим $e\Delta V_n(r_s)$ и будем называть барьером поля пятен. Таким образом, работа выхода некоторого элемента поверхности катода определяется не только его свойствами, но и свойствами соседних элементов, а также величиной внешнего электрического поля.

Если размеры некоторого однородного элемента поверхности будут возрастать, то поле пятен над ним будет ослабевать. При достаточно больших размерах однородного элемента поверхности работа удаления электрона через него на расстояние, много большее атомных размеров (но меньшее размеров этого однородного элемента), стремится к некоторому пределу, определяемому лишь свойствами этого элемента. Это предельное значение работы выхода мы будем называть локальной работой выхода $e\phi_n(r_s)$. Работу удаления электрона через данный элемент на бесконечность будем называть полной работой выхода $e\Phi(r_s)$ этого элемента. Очевидно, что

$$\Phi(r_s) = \phi_n(r_s) + \Delta V_n(r_s) \quad (28.1)$$

Представляет интерес вопрос о том, до сколь малых размеров пятна сохраняет смысл понятие локальной работы выхода. Выходящий из тела электрон взаимодействует не с одним атомом поверхности, а с группой их, занимающих некоторую площадь l^2 .

на этой поверхности, где l — линейные размеры этой площади. Очевидно, что если размеры пятна меньше, чем l^2 , то работа выхода не будет определяться свойствами лишь этого пятна и данное выше определение локальной работы выхода станет неприменимым. С учетом волновой природы электронов в работе [102] произведена оценка размеров l пятен, с атомами которых взаимодействует эмитируемый термоэлектрон. Оказалось, что $l \approx \frac{2h}{(mkT)^{1/2}}$, где h — постоянная Планка; для $T = 300^\circ \text{K}$ это дает $l \approx 200 \text{ \AA}$, а при $T = 1000^\circ \text{K}$ $l \approx 100 \text{ \AA}$.

Итак, по (28.1) полная работа выхода $\Phi(r_s)$ элемента поверхности неоднородного катода складывается из локальной работы выхода его $\varphi_{\text{л}}(r_s)$ и потенциального барьера поля пятен $\Delta V_{\text{п}}(r_s)$. Величина $\Delta V_{\text{п}}(r_s)$ существенно зависит от внешнего электрического поля $\mathcal{E}$, от покрытия $\theta(r_s)$ как самого элемента ds , так и распределения этого покрытия $\theta(r'_s)$ по соседним элементам поверхности катода, т. е.

$$\Phi[r_s, \theta(r_s), \theta(r'_s)] = \varphi_{\text{л}}[r_s, \theta(r_s)] + \Delta V_{\text{п}}[r_s, \mathcal{E}, \theta(r_s), \theta(r'_s)]. \quad (28.2)$$

В отсутствие внешнего электрического поля, т. е. при $\mathcal{E} = 0$, полная работа выхода, как показано в § 22, должна быть одинаковой для всех элементов поверхности катода и равной среднему по поверхности S катода значению локальной работы выхода $\varphi_{\text{л}}(r_s)$, т. е. при $\mathcal{E} \rightarrow 0$:

$$\Phi(r_s) \rightarrow \bar{\varphi}_s = \frac{1}{S} \int_S \varphi_{\text{л}}(r_s) ds. \quad (28.3)$$

Соответственно,

$$\Delta V_{\text{п}}(r_s) \rightarrow \bar{\varphi}_s - \varphi_{\text{л}}(r_s). \quad (28.4)$$

При внешнем электрическом поле, достаточном для полной компенсации поля пятен, т. е. при $\mathcal{E}_0 > \mathcal{E}_{0,\text{кр}}$,

$$\Delta V_{\text{п}}(r_s) = 0, \quad (28.5)$$

и поэтому

$$\Phi(r_s) = \varphi_{\text{л}}(r_s). \quad (28.5a)$$

Таким образом, для элементов с $\varphi_{\text{л}} < \bar{\varphi}_s$ при возрастании поля $\mathcal{E}_0$ барьер поля пятен изменяется от $\bar{\varphi}_s - \varphi_{\text{л}}(r_s)$ до нуля, а работа выхода — от $\bar{\varphi}_s$ до $\varphi_{\text{л}}(r_s)$, причем для $\mathcal{E}_0 > \mathcal{E}_{0,\text{кр}}$ локальная работа выхода этих элементов будет понижена, как и для чистого металла, по Шоттки, на величину $e(e\mathcal{E}')^{1/2}$, где $\mathcal{E}' = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n$ (здесь $\mathcal{E}_n$ — нормальная составляющая напряженности поля пятен у поверхности данного элемента катода).

Для элементов с $\Phi_{\text{л}}(r_s) > \bar{\Phi}_s$ ускоряющее электроны поле пятен почти не сказывается, как упоминалось выше (см. § 22), на эмиссии. Последняя будет определяться здесь локальной работой выхода, лишь немного измененной, по Шоттки, полем $\mathcal{E}' = \mathcal{E}_n + \mathcal{E}_0$.

Полагая, что плотность тока электронной эмиссии $j(r_s)$ определяется уравнением (15.6), имеем

$$j ds = di = A(r_s) T^2 \exp \left[-\frac{e\Phi'(r_s)}{kT} \right] ds, \quad (28.6)$$

а для полной эмиссии катода:

$$i = \int_s j ds = T^2 \int_s A(r_s) \exp \left[-\frac{e\Phi'(r_s)}{kT} \right] ds, \quad (28.7)$$

где $\Phi'(r_s) = \Phi_{\text{л}}(r_s)$ для элементов поверхности с $\Phi_{\text{л}}(r_s) > \bar{\Phi}_s$ и $\Phi'(r_s) = \Phi(r_s)$ при $\Phi_{\text{л}}(r_s) < \bar{\Phi}_s$. Отсюда:

$$-\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{i}{T^2} \right) = \frac{e}{k} \frac{\int_s j \Phi' ds}{\int_s j ds} = \frac{e}{k} \bar{\Phi}_e, \quad (28.8)$$

где символом $\bar{\Phi}_e$ обозначено среднее по электронному току значение работы выхода катода.

При значительном внешнем поле, вследствие очень сильной зависимости плотности электронного тока от работы выхода $\Phi(r_s)$, практически вся эмиссия пойдет с областей катода, где $\Phi(r_s) = \Phi_{\text{min}}$, и поэтому $\bar{\Phi}_e \approx \Phi_{\text{min}}$, а для $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{\text{кр}}$ $\bar{\Phi}_e = \Phi_{\text{min}}$. Таким образом, электронная эмиссия пятнистого катода может служить в соответствующих условиях средством изучения областей катода, обладающих малой работой выхода.

Средством изучения областей неоднородного катода, обладающих большой работой выхода, является так называемая положительная поверхностная ионизация. Если на поверхность металла с работой выхода $e\varphi$, раскаленную до температуры T °К, падает поток n нейтральных атомов на 1 см^2 в 1 сек , имеющих потенциал ионизации V_i , то некоторое количество $n_a < n$ этих атомов отлетит с поверхности в виде также нейтральных частиц, а в стационарном режиме остальные $n_p = n - n_a$ частиц отлетят в виде положительных ионов (положительная поверхностная ионизация; подробнее см. § 46). Отношение n_p/n_a определяется уравнением Саха — Ленгмюра:

$$\frac{n_p}{n_a} = A \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i)}{kT} \right]. \quad (28.9)$$

В случае $e(V_i - \varphi) \gg kT$ $n_a \approx n$, и тогда поток ионов n_p будет равен

$$n_p = nA \exp \left[-\frac{e(\varphi - V_i)}{kT} \right]. \quad (28.10)$$

Поэтому плотность тока положительных ионов j_p с поверхности металла будет равна

$$j_p = en_p = enA \exp \left[-\frac{e(\varphi - V_i)}{kT} \right]. \quad (28.11)$$

Однако поле пятен будет для областей с $\varphi_n(r_s) > \bar{\varphi}_s$ задерживать положительные ионы и будет уменьшать плотность тока в $\exp \left[\frac{e\Delta V_n}{kT} \right]$ раз, т. е.

$$j_p = enB \exp \left[-\frac{e(V_i - \varphi_n + \Delta V_n(r_s))}{kT} \right] \quad (28.12)$$

или

$$j_p = enB \exp \left[-\frac{e\{V_i - \Phi'(r_s)\}}{kT} \right], \quad (28.13)$$

где $\Phi'(r_s) = \varphi_n(r_s) - \Delta V_n(r_s)$ есть полная работа выхода для элемента поверхности металла с $\varphi_n(r_s) > \bar{\varphi}_s$. Полный же ионный ток с поверхности раскаленного металла будет равен

$$i_p = \int_s j_p ds = en \int_s B(r_s) \exp \left[-\frac{e\{V_i - \Phi'(r_s)\}}{kT} \right] ds. \quad (28.14)$$

Отсюда без труда получается выражение для наклона температурной характеристики ионного тока:

$$-\frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \ln i_p = \frac{e}{k} \frac{\int_s [V_i - \Phi'(r_s)] j_p ds}{\int_s j_p ds} = \frac{e}{k} (V_i - \bar{\Phi}_p), \quad (28.15)$$

где $\bar{\Phi}_p$ обозначает среднее по ионному току значение работы выхода неоднородной поверхности металла.

При достаточно сильном внешнем электрическом поле $\mathcal{E}$ почти весь ионный ток будет идти с областей, где $\Phi'(r_s) \approx \Phi_{\max}$, и поэтому

$$\bar{\Phi}_p \approx \Phi_{\max},$$

а для $\mathcal{E}_0 > \mathcal{E}_{0, \text{кр}}$

$$\bar{\Phi}_p = \varphi_{\text{л max}}.$$

Как видно, различные методы измерения работы выхода металла с пятнистой поверхностью дают различные, вообще говоря, средние значения работы выхода (среднее по поверхности, среднее по электронному току, среднее по ионному току), которые могут значительно отличаться друг от друга, и притом больше или меньше при различных внешних электрических полях.

Помимо тех причин, которые могут объяснить температурную зависимость работы выхода однородных катодов (тепловое расширение, изменение границы Ферми и др.), в случае пятнистых катодов могут играть роль еще несколько причин. Укажем прежде всего на кажущуюся температурную зависимость работы выхода неоднородного катода, обусловленную мозаичной структурой его поверхности [103]. Сила эмиссионного тока насыщения i для мозаичного катода будет представлять собой сумму токов i_n отдельных элементов поверхности. Эти токи i_n будут изменяться с температурой в соответствии с работой выхода данного элемента, т. е. для полного тока i следует написать выражение:

$$i = \sum_n A_n S_n T^2 \exp \left[-\frac{e\varphi_{\text{лн}}}{kT} \right],$$

где S_n — площадь элемента с работой выхода $\varphi_{\text{лн}}$.

Если же зависимость i от T записать в виде уравнения (15.6):

$$i = SAT^2 \exp \left[-\frac{e\varphi(T)}{kT} \right],$$

то показатель степени будет, вообще говоря, не постоянным, но будет зависеть от температуры, иначе говоря, усредненная таким способом работа выхода $\varphi(T)$ окажется функцией температуры. Это обстоятельство имеет место и для поликристаллических катодов из чистых металлов. Константа A в последнем уравнении, вообще говоря, не будет равна какой-либо из констант A_n . Если все A_n , например, будут порядка $A_0 = 120 \text{ а} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{град}^{-2}$, то A будет меньше этого значения.

Нетрудно понять, что не только работа выхода пятнистого катода, но и ее температурный коэффициент значительно изменятся с изменением внешнего электрического поля $\mathcal{E}$.

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

§ 29. Фотоэлектронная эмиссия металлов

Фотоэлектронной эмиссией или внешним фотоэлектрическим эффектом (для краткости — просто фотоэффектом) называется, как указано в § 12, испускание электронов поверхностью твердого (или жидкого) тела под действием падающего на нее электромагнитного излучения. Фотоэффект был открыт Герцем в 1887 г. В настоящем параграфе будут определены основные характеристики явления и рассмотрены закономерности фотоэффекта металлов, главным образом в видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

Основными законами фотоэффекта можно считать следующие:

1) пропорциональность фототока $i_{\text{ф}}$ интенсивности светового потока J , вызывающего фотоэффект ($i_{\text{ф}} \sim J$), при условии неизменности спектрального состава излучения (закон Столетова);

2) наличие длинноволновой (красной) границы λ_0 области спектра излучения, вырывающего фотоэлектроны из данного фотокатода; лишь излучения с длиной волны $\lambda < \lambda_0$, т. е. с частотой $\nu > \nu_0 = c/\lambda_0$, могут вырывать фотоэлектроны;

3) независимость кинетической энергии фотоэлектронов от интенсивности света и линейная зависимость максимальной кинетической энергии фотоэлектронов $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\text{max}}$, вырванных из данного фотокатода светом некоторой частоты ν , от этой частоты:

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\text{max}} = a + b\nu;$$

4) безынерционность фотоэффекта. Установлено, что фототок появляется и исчезает вместе с освещением, запаздывая не более чем на $\tau < 3 \cdot 10^{-9}$ сек [104].

Объяснение основных закономерностей фотоэффекта было дано на основе фотонной теории света (Эйнштейн, 1905 г.). Фотон, обладающий энергией $h\nu$, поглощается электроном фотокатода в единичном акте взаимодействия, повышая его энергию на величину $h\nu$. Если до поглощения фотона кинетическая энергия электрона была $W = W_i + \delta W$, где W_i — граница Ферми, а δW — положительная или отрицательная добавка, то после поглощения его энергия станет равной $W_i + \delta W + h\nu$. Если импульс такого электрона будет направлен к поверхности, то, потеряв по пути энергию ΔW , электрон может достигнуть поверхности металла и вылететь из катода. После преодоления на поверхности металла потенциального порога W_a электрон унесет с собой кинетическую энергию, равную

$$\frac{1}{2}mv^2 = W_i + \delta W + h\nu - \Delta W - W_a$$

или, учитывая, что $W_a - W_i = \chi$,

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \chi - \Delta W + \delta W.$$

Наибольшей кинетической энергией при данном δW , очевидно, будут обладать те электроны, для которых потери по пути ΔW равны нулю, т. е.

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h\nu - \chi + \delta W. \quad (29.1)$$

Если пренебречь энергией теплового возбуждения электрона δW , то

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h\nu - \chi \quad (29.2)$$

(уравнение Эйнштейна). При $h\nu < \chi$ по этой теории фотоэффект невозможен. Таким образом, значение $\nu_0 = \frac{\chi}{h}$ определяет наименьшую частоту фотоактивных фотонов (красную границу фотоэффекта для данного катода). Уравнение (29.2) теперь можно записать в виде

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h(\nu - \nu_0). \quad (29.3)$$

Соотношение Эйнштейна (29.2) лежит в основе ряда фотоэлектрических методов измерения работы выхода фотокатодов. Например, величину χ можно определить, измеряя в сферическом конденсаторе (при $r_K \ll r_A$) истинную разность потенциалов V_m

катод — коллектор, при которой фототок прекращается. Действительно (с учетом контактной разности потенциалов)

$$eV_m = \left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max},$$

следовательно,

$$eV_m = h(\nu - \nu_0),$$

т. е. при заданном ν можем вычислить ν_0 и далее определить χ из соотношения

$$\chi = h\nu_0$$

или

$$\varphi = \frac{h\nu_0}{e} = \frac{hc}{e} \frac{1}{\lambda_0},$$

т. е.

$$\varphi, \text{ в} = \frac{12360}{\lambda_0, \text{ \AA}}. \quad (29.4)$$

Фотоэлектрические свойства эмиттеров принято характеризовать несколькими величинами. Величина $Y' = \frac{i_\phi}{J}$ называется чувствительностью катода. В этой формуле J — падающий на фотокатод поток лучистой энергии определенной длины волны, а i_ϕ — фототок, вызванный этим потоком. Умножая числитель и знаменатель на время t , получим в числителе количество электричества, унесенное фототоком за время t , а в знаменателе — энергию, упавшую за то же время на фотокатод. Обычно чувствительность измеряют в кулонах на калорию ($\text{к} \cdot \text{кал}^{-1}$). Чувствительность фотокатода можно также выразить в виде отношения числа электронов n_e , испускаемых фотокатодом, к числу фотонов n_p , упавших на его поверхность за то же время. Величину n_e/n_p называют квантовым выходом Y , т. е.

$$Y = \frac{n_e}{n_p} = \frac{i_\phi/e}{J/h\nu} = \frac{h\nu}{e} Y'. \quad (29.5)$$

В этом случае Y измеряется в электронах на квант ($\text{эл}/\text{кв}$). Если часть энергии излучения, упавшей на фотокатод, отражается от него или проходит насквозь, то для оценки эффективности фотокатода физически более целесообразно его чувствительность относить не к падающей, а к поглощенной энергии (или в случае квантового выхода, не к числу падающих, а поглощенных квантов энергии). Чувствительность фотокатода и квантовый выход зависят от длины волны λ падающего излучения. Зависимости $Y'(\lambda)$ и $Y(\lambda)$ или же $Y'(h\nu)$ и $Y(h\nu)$ называются спектральными характеристиками фотокатода.

Практически для фотоэлементов больший интерес представляет полный фототок, возникающий при освещении сплошным спектром, даваемым раскаленным телом, например, спиралью лампы накаливания. Характеристика фотокатода в этом случае называется интегральной чувствительностью и дается обычно в микроамперах на люмен ($\text{мкА} \cdot \text{лм}^{-1}$). Интегральная чувствительность, очевидно, определяется спектральной характеристикой фотокатода и спектральным составом излучения. Обычно интегральная чувствительность фотокатода определяется при использовании стандартного источника облучения. Таким источником является вольфрамовая нить накала лампы при температуре ее, равной 2770°K (яркостная температура при этом равна 2848°K).

Рассмотрим кратко основы экспериментальной техники фотоэлектрических измерений. Для определения зависимостей $\bar{Y}(h\nu)$ требуется получение монохроматических потоков излучения различных длин волн и измерение их интенсивностей. Тип источника излучения зависит от исследуемой спектральной области. В видимой части спектра ($\lambda = 8000\text{--}4000 \text{ \AA}$; $1,5 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 3,1 \text{ эВ}$) обычно пользуются лампами накаливания, дающими непрерывный спектр. В области ближнего ультрафиолета ($\lambda = 4000\text{--}2200 \text{ \AA}$; $3,1 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 5,63 \text{ эВ}$) широкое распространение имеет ртутная кварцевая лампа, излучающая линейчатый спектр, содержащий большое число спектральных линий. В области вакуумного ультрафиолета ($\lambda = 2000 \div 1000 \text{ \AA}$; $6,2 \text{ эВ} \leq h\nu \leq 12,3 \text{ эВ}$), как правило, используется искровой разряд. (Эта область спектра получила свое название в связи с тем, что излучение этих волн сильно поглощается в воздухе. Поэтому работать с излучениями этих длин волн можно лишь в аппаратуре, в которой давление воздуха меньше $10^{-4}\text{--}10^{-5} \text{ тор}$.) Монохроматизация излучения длин волн, больших $1200 \text{ \AA}$, может быть осуществлена с помощью призмных спектрографов. При этом в качестве оптических материалов в видимой части спектра используется обычно стекло, в области ближайшего ультрафиолета до $\lambda \approx 1800 \text{ \AA}$ — кварц. Могут применяться также и другие материалы, например, кристаллы NaCl . В интервале длин волн $\lambda \approx 1800\text{--}1200 \text{ \AA}$ используются кристаллы LiF . Излучение с более короткими длинами волн ($\lambda < 1200 \text{ \AA}$) поглощается любыми известными оптическими материалами. Поэтому проведение исследований в коротковолновой области вакуумного ультрафиолета требует использования спектрографов с отражающими диспергирующими системами, например, с вогнутой дифракционной решеткой.

Измерение интенсивностей потоков излучения обычно осуществляется с помощью специально калиброванных термодпар, термостолбиков и фотоумножителей.

В ряде случаев абсолютные значения фототоков при использующихся интенсивностях излучения малы и их измерение требует применения высокочувствительных измерителей тока.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований спектральных характеристик фотокатодов из массивных металлов. Для щелочных, а также некоторых щелочноземельных металлов красная граница лежит в видимой части спектра; для подавляющего же большинства металлов она находится в ультрафиолетовой области. Более детальные исследования фотоэффекта с различных металлов показали, однако, что при $T > 0$ резкой красной границы не существует. В действительности фототок в области ν , близких к ν_0 , асимптотически приближается к нулю и определение ν_0 из экспериментальной зависимости $Y(h\nu)$, строго говоря, выполнено быть не может. Лишь специальная математическая обработка экспериментальных данных (см. ниже) позволяет найти $\nu_0 = \chi/h$. Отсутствие резкой красной границы при $T > 0$ легко понять, если учесть распределение по энергиям электронов внутри твердого тела. Пренебрежение величиной δW , сделанное выше, является точным лишь при $T = 0$. При $T > 0$ величина δW может быть больше нуля. Это приведет, во-первых, к фотоэффекту электронов с уровней энергии $E > -\chi$, который может происходить и при $h\nu < \chi$, а во-вторых, к наличию в фотоэмиссии электронов с кинетическими энергиями, большими, чем $h\nu - \chi$ (по (29.2)). Однако число электронов в металле с энергиями $E > -\chi$ мало. Поэтому и вероятность фотоэлектрического поглощения при $h\nu < h\nu_0$ мала, и фототок также мал.

При $h\nu > h\nu_0$ для всех металлов их квантовый выход возрастает при увеличении $h\nu$; около красной границы рост фототока определяется зависимостью

$$i_{\phi} \sim (\nu - \nu_0)^2.$$

Качественно указанное возрастание Y с $h\nu$ легко объяснить из следующих простых соображений. При $h\nu > h\nu_0$ интервал энергий электронов в металле, которые могут быть возбуждены светом до энергий $E > 0$, достаточных для вылета из фотокатода, тем шире, чем больше $h\nu - h\nu_0$, если, однако, при этом $h\nu < -E_1$, где E_1 — уровень дна зоны проводимости в металле. Поэтому при увеличении частоты света вероятность поглощения, сопровождающегося переходами электронов на уровни $E \geq 0$, при том же общем числе поглощенных фотонов делается больше, а следовательно, и сила фототока, как правило, будет возрастать. Кроме того, поглощение электроном с данной начальной энергией E фотона большой энергии $h\nu > h\nu_0$ обуславливает немалую вероятность выхода такого электрона из более глубоких слоев фотокатода.

Интервал частот излучений, с которыми проводились исследования, $\Delta\nu = \nu - \nu_0$, прилегающий к ν_0 , как правило, невелик и составляет примерно $0,5 \nu_0$. В большей спектральной области вблизи красной границы исследованы щелочные и отчасти щелочноземельные металлы (Ba), для которых $\Delta\nu \approx (1,5-1,8) \nu_0$. Для них, в отличие от остальных металлов, спектральные характеристики в этой области энергий фотонов $\Delta\nu$ имеют максимум. Примеры экспериментально полученных спектральных характеристик вблизи красной границы для ряда металлов [105] показаны на рис. 125 слева. Данные, полученные в разных работах,

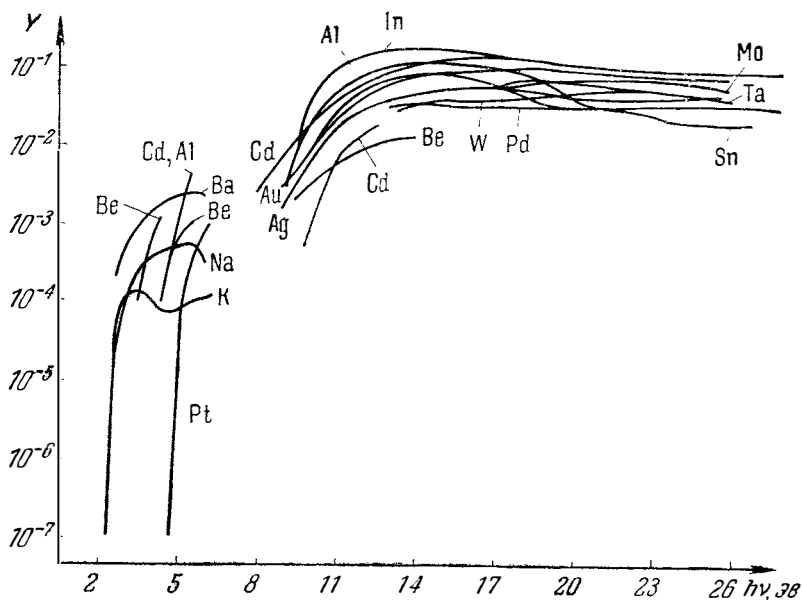


Рис. 125.

а иногда даже и в одной и той же работе, не всегда хорошо согласуются между собой (см., например, рис. 125, результаты для Be). Это объясняется тем, что квантовый выход металлических эмиттеров вблизи красной границы очень чувствителен к чистоте поверхности и изменяется в десятки и даже сотни раз в процессе очистки и обезгаживания эмиттера. Абсолютные значения квантового выхода для чистых металлов в рассматриваемом интервале $h\nu$ имеют порядок $10^{-5} \dots 10^{-3}$ эл/кв и, очевидно, зависят от $(\nu - \nu_0)$; для $h(\nu - \nu_0) \approx 1$ эв $Y \approx 10^{-3}$ эл/кв. Спектральную характеристику с монотонным ростом Y при увеличении ν принято называть нормальной характеристикой, а фотоэффект в этом случае — нормальным. Если же спектральная характеристика

имеет максимум, фотоэффект обычно называют селективным. Явление селективного фотоэффекта мы рассмотрим ниже.

Имеется ряд работ, относящихся к области вакуумного ультрафиолета. Число их невелико, и они были выполнены главным образом в середине пятидесятих годов [106], [107]. Спектральные характеристики квантового выхода $Y(h\nu)$ при $h\nu \approx (9 \div 27)$ эв для ряда металлов приведены на рис. 125 справа. Основные отличительные особенности квантового выхода в вакуумном ультрафиолете состоят в следующем. Для всех исследованных металлов численные значения Y при $h\nu > (11 \div 12)$ эв порядка $10^{-2} - 10^{-1}$ эл/кв и, следовательно, в $(10 \div 100)$ раз превышают величины Y в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра. Области высоких значений Y предшествует сильный рост Y в интервале $h\nu \approx (9 \div 12)$ эв. Согласно [107] начало этого роста Y при $h\nu \approx (9 \div 10)$ эв совпадает с областью, в которой заметно уменьшается отражающая способность металлов и начинается значительный рост поглощения. После быстрого роста Y , как правило, наблюдается довольно пологий максимум, после которого следует спад кривой $Y(h\nu)$; в особенности отчетливо этот максимум обнаруживается для фотоэффекта с пленок [107]. Начало спада Y по [107] совпадает примерно с областью, где поглощение начинает уменьшаться и существенно возрастает способность металлов пропускать излучение.

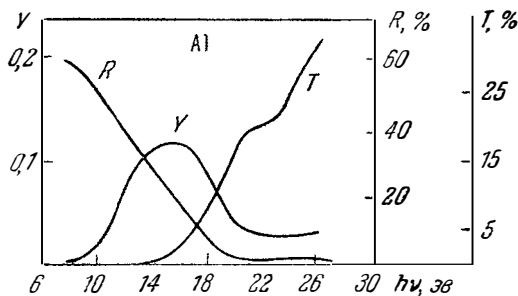


Рис. 126.

Для примера на рис. 126 приведены зависимости квантового выхода Y , коэффициента отражения R и коэффициента пропускания T излучения от энергии падающих квантов для Al [107].

В области вакуумного ультрафиолета квантовый выход значительно менее чувствителен к состоянию поверхности, чем в области, прилегающей к красной границе. Прогрев металлов обычно уменьшает Y лишь примерно в 10 раз. Пленки, напыленные в измерительном приборе, в большинстве случаев характеризуются

в $1,5 \div 2$ раза более низкими значениями Y , чем пленки тех же металлов, побывавшие в атмосфере. Так же как и в длинноволновой области, имеется разброс (примерно в пределах одного порядка) в значениях Y , измеренных разными авторами.

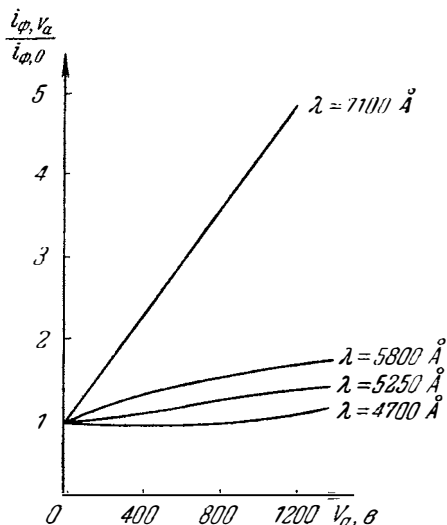


Рис. 127.

Электрическое поле у поверхности фотокатода увеличивает фототок. Его влияние весьма незначительно для фототока, создаваемого светом с $\nu \gg \nu_0$, и очень существенно [111] при $\nu \sim \nu_0$ (рис. 127). Влияние поля сводится к обычному эффекту Шоттки, понижающему работу выхода и сдвигающему красную границу к большим длинам волн. Уже из вида спектральных характеристик легко понять, что это приводит к относительно большому изменению фототока лишь вблизи красной границы.

При низких температурах уравнение спектральной характеристики около красной границы, как указано выше, может быть представлено в виде

$$i_{\Phi} = c (\nu - \nu_0)^2.$$

В электрическом поле, по Шоттки,

$$\chi = \chi_0 - e(e\mathcal{E})^{1/2},$$

поэтому

$$i_{\Phi} = c \left(\nu - \frac{\chi_0}{h} + \frac{e^{3/2}}{h} \mathcal{E}^{1/2} \right)^2 = c \left(\nu - \nu_{00} + \frac{e^{3/2}}{h} \mathcal{E}^{1/2} \right)^2.$$

Здесь ν_{00} — граничная частота фотоэффекта при внешнем электрическом поле, равном нулю. Если ν очень близко к ν_{00} , а поле $\mathcal{E}$ не очень мало, то

$$\nu - \nu_{00} \ll \frac{e^{3/2}}{h} \mathcal{E}^{1/2},$$

и тогда

$$i_{\Phi}(\mathcal{E}) = c' \mathcal{E}. \quad (29.6)$$

Однако в сильных электрических полях наблюдаются периодические отступления от прямолинейной зависимости (29.6), аналогичные описанным в § 18 для термоэлектронной эмиссии [112]. Уже при $h(\nu - \nu_0) = 1$ эв даже при $\mathcal{E} = 10^4$ в·см⁻¹ второй член в выражении для $i_\Phi(\mathcal{E})$ составляет лишь $\sim 4\%$ от величины первого и, следовательно, фототок при возрастании поля от $\mathcal{E} = 0$ до $\mathcal{E} = 10^4$ в·см⁻¹ увеличивается приблизительно лишь на 8%. Зависимость фототока от внешнего электрического поля при $\nu \approx \nu_0$ используется в одном из фотоэлектрических методов определения работы выхода [113].

Целый ряд исследований посвящен выяснению влияния температуры катода на фототок. Первоначальные опыты со спектрально неразложенным светом давали неясные результаты и в общем устанавливали слабую зависимость i_Φ от T , если изменение температуры не вызывало изменения состояния поверхности, агрегатного состояния или фазовых превращений.

Изучение фотоэффекта, вызываемого монохроматическим светом, несомненно, установило температурный эффект. При этом

фототок i_Φ слабо меняется с T для $\nu \gg \nu_0$ и резко возрастает с повышением температуры при $\nu \sim \nu_0$ (и в особенности для $\nu < \nu_0$). Примером могут служить данные для Pd, приведенные на рис. 128 [114]. Поведение тока было таково, как будто ν_0 уменьшалось с ростом температуры. Эффективная красная граница смещалась в область меньших ν с ростом T , и вид спектральной характеристики в области $\nu \approx \nu_0$ существенно менялся; кривая $i_\Phi(\nu)$ в этой области спектра делалась положе и определение ν_0 становилось весьма неопределенным.

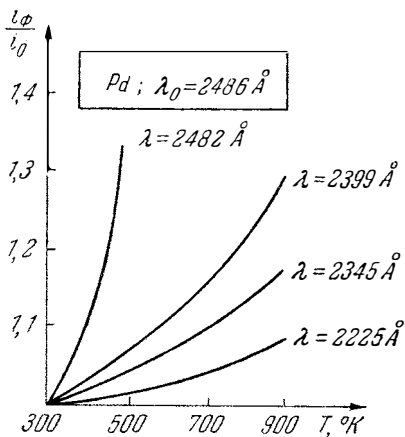


Рис. 128.

Для ферромагнитных металлов в температурной зависимости фототока для $\nu \sim \nu_0$ наблюдаются особенности в точке Кюри [115]. Объяснение этих особенностей дано С. В. Вонсовским и А. В. Соколовым [116].

Значительное число работ посвящено измерению квантового выхода пленок переменной толщины на подложках. Целью этих работ, как правило, являлось определение глубины выхода фотоэлектронов из металла. Известно, что свет проникает в металл на глубину порядка длины волны, т. е. в видимой области спектра

в приповерхностный слой толщиной примерно 4000—8000 Å. При этом, если глубина выхода фотоэлектронов значительно меньше, казалось бы, что изменения фототока с ростом толщины пленки прекратятся при толщине, примерно равной максимальной глубине выхода фотоэлектронов из металла. В действительности при интерпретации экспериментальных данных необходимо также учитывать и оптические факторы, в частности, изменение с толщиной слоя энергии падающего излучения, поглощаемой во всей толще пленки, а также в ее тонком приповерхностном слое [110]. Для исключения влияния фотоэлектронов, эмитируемых подложкой, целесообразно в качестве материала подложки пользоваться веществами, прозрачными для излучения длин волн, используемого в опыте. Существенными в этих опытах могут оказаться вопросы, связанные со структурой и сплошностью напыляемых слоев, а также с вакуумными условиями.

Наибольший интерес представляют работы (см., например, [108], [109], [117], [118]), выполненные за последние 10—15 лет, в которых измерения проведены в сверхвысоком вакууме и напыление велось на кварцевые подложки, охлажденные до температуры кипения жидкого азота. Спектральный интервал, использованный в этих исследованиях, охватывает видимую и ближнюю ультрафиолетовые области. По данным этих работ глубина выхода фотоэлектронов невелика и составляет несколько атомных слоев. Лишь в работе [109] для глубины выхода фотоэлектронов из калия при $h\nu$, близких к красной границе, а именно — при $h\nu \lesssim 3$ эв, приводятся значения глубин выхода, примерно равные 100 атомным слоям. Это утверждение, однако, как показано в [110], недостаточно строго обосновано.

Ценную информацию о механизме фотоэффекта могут дать результаты исследований по энергетическим распределениям фотоэлектронов. Эти исследования производились либо методом отклонения в магнитном поле, либо методом задерживающего потенциала.

Как показали еще ранние исследования в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, энергетический спектр фотоэлектронов, эмитируемых массивными металлами, непрерывен и занимает область от нуля до некоторого максимального значения $E_{\max}$, определяемого соотношением Эйнштейна (29.3). Было показано, что при $h\nu$, близких к $h\nu_0$, энергетический спектр фотоэлектронов слабо зависит от природы металла. Он изображается плавной кривой с максимумом (рис. 129, кривая 1). С ростом $h\nu$ постепенно увеличивается относительное число медленных электронов, но общий характер кривой сохраняется (см. рис. 129, кривые 1, 2 и 3) [119]. Начиная с некоторого значения $h\nu$, характер кривых распределения усложняется, значительно возрастает

относительная доля медленных электронов и существенно уменьшается количество фотоэлектронов с энергиями $E \approx h\nu - \chi$ и близкими к ним. Для К, например, такое изменение энергетического спектра по [117] наблюдается при $h\nu \sim -E_1$. Появление большого относительного количества медленных электронов в спектре фотоэлектронов при достаточно больших $h\nu$ объясняется обычно несколькими возможными причинами: 1) большими потерями энергии, связанными с возбуждением фотоэлектронами при их движении к поверхности плазменных колебаний [119]; 2) потерями энергии при взаимодействии с электронами проводимости, превращающими быстрые внутренние первичные фотоэлектроны в медленные; некоторые из возбужденных электронов проводимости также могут принимать участие в фотоэмиссии в качестве медленных фотоэлектронов; таким образом, при этом механизме один поглощенный фотон достаточной энергии может способствовать возникновению двух медленных фотоэлектронов [120]; 3) одновременным возбуждением при поглощении одного кванта излучения двух электронов; в этом случае, как и в предыдущем, некоторые из фотонов достаточной энергии могут создавать два фотоэлектрона [117].

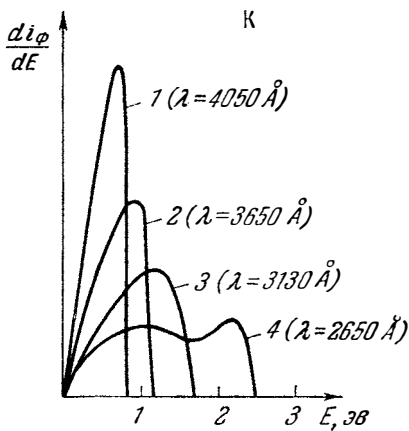


Рис. 129.

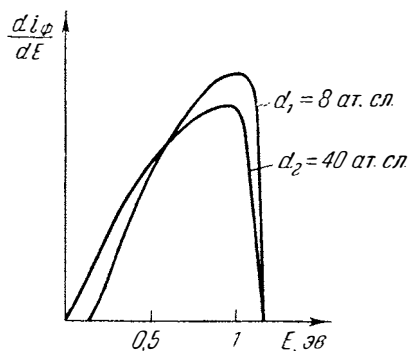


Рис. 130.

ходе к очень тонким металлическим пленкам. Так, согласно [119] при $h\nu = 3,38$ эв энергетический спектр фотоэлектронов для пленки толщиной в 8 атомных слоев заметно отличается от такового для пленки толщиной 40 атомных слоев (рис. 130). Для тонких пленок количество медленных электронов умень-

Энергетический спектр фотоэлектронов по данным [121], подтвержденным в последние годы в работе [119], также существенно меняется при пере-

шается и возрастает число электронов с энергиями, близкими к максимальной, так как потери энергии, приводящие к превращению быстрых фотоэлектронов в медленные, на более коротком пути к поверхности в тонком фотокатоде уменьшаются.

В последние годы ведутся исследования [122] внешнего фотоэффекта с массивных металлов в области мягких рентгеновских лучей. Для указанной спектральной области падающее излучение может возбуждать электроны не только из зоны проводимости, но и из более глубоких энергетических зон, при этом закономерности фотоэффекта становятся значительно сложнее (см. § 33).

Вопросы о виде спектральных характеристик фотокатодов, о распределении фотоэлектронов по энергиям и о температурной зависимости фототока лежат вне рамок первоначальной теории Эйнштейна. Рассмотрение их требует уточнения теории фотоэффекта. Решение задачи построения такой детальной теории принципиально должно было бы вестись по следующему плану: прежде всего следует выяснить при данной температуре T распределение электронов в металле по различным состояниям; далее, выяснить вероятность поглощения электроном, находящимся в некотором состоянии, фотона частоты ν и определить состояние, в которое электрон при этом переходит. Затем требуется найти функцию распределения возбужденных электронов по состояниям. Далее следует определить для электронов, возбужденных в глубине металла, вероятности прохождения ими пути от места возбуждения до поверхности, а также потери энергии на этом пути. Затем надо найти выражение для потока электронов с данной энергией, падающих на потенциальный порог на границе металла, и определить вероятность прохождения их через этот порог. Наконец, помножив число электронов с заданной энергией, падающих изнутри на 1 см^2 поверхности фотокатода за 1 сек , на вероятность выхода, можно найти для данной частоты число фотоэлектронов с заданной энергией вне металла (кривую распределения фотоэлектронов по энергиям). В заключение, интегрируя по всем энергиям, можно найти полный фототок как функцию T и ν (спектральные характеристики для различных T).

Выполнение указанной программы встречает большие трудности, часть из которых не преодолена до сих пор. Следствием этого является отсутствие до настоящего времени полной теории фотоэффекта. Возможно, однако, прибегнув к ряду упрощающих предположений, построить полуфеноменологическую теорию. Впервые это было сделано Фаулером в 1931 г. [123]. Теория Фаулера исходит из следующих допущений и ограничений.

1. Состояние электронов в металле описывается теорией свободных электронов Зоммерфельда.

2. Задача ограничивается построением теории лишь для интервала частот, примыкающего к красной границе (практически до $\nu \approx 1,5 \nu_0$). При этом в фототоке будут принимать участие лишь электроны, обладавшие до поглощения фотона энергиями, не слишком отличающимися от энергии, соответствующей границе Ферми. Поэтому все факторы, не очень резко зависящие от энергии электронов (но не от $W - W_i$), можно для них считать постоянными. Так как диапазон частот ν выбран не широким, то и факторы, зависящие от ν (но не от $\nu - \nu_0!$), также можно считать постоянными. Таким образом, вероятность P поглощения фотона любым электроном, который может принимать участие в фотоэффекте, можно считать одинаковой и притом не зависящей от ν , т. е. $P = \text{const.}$

3. Прозрачность барьера D равна нулю для электронов, энергия W_x которых, связанная с нормальной составляющей импульса, меньше W_a и равна единице для электронов, энергия W_x которых больше чем W_a .

4. Электроны, выходящие в вакуум, не испытывают столкновений в эмиттере. Это предположение означает, что возбужденные фотоэлектроны выходят из приповерхностного слоя толщиной, равной примерно длине свободного пробега для неупругого соударения, и что каждое неупругое столкновение возбужденного электрона с энергией $W' = W + h\nu > W_a$ переводит этот электрон в состояние с $W'' < W_a$, т. е. превращает электрон, способный выйти из металла, в неспособный принять участие в фотоэмиссии. Такое представление о потерях энергии возбужденными в металле электронами находится в согласии со взглядами на закономерности парных взаимодействий возбужденных электронов, обладающих энергиями $W = (E - E_1)$, меньшими 50 эв , с электронами проводимости [124] (подробно см. § 39). При этом вероятность неупругого столкновения полагается одинаковой для всех возбужденных светом электронов с $W' > W_a$.

5. Пренебрегается уменьшением интенсивности излучения в зоне выхода фотоэлектронов, т. е. предполагается, что газ возбужденных светом электронов в этой зоне однороден.

При таких предположениях электронный газ у поверхности металла, освещаемого светом частоты ν , можно рассматривать как бы состоящим из смеси двух газов: одного нормального, с границей Ферми W_i , электроны которого практически не могут выходить из металла при рассматриваемой температуре вследствие того, что $W_a - W_i \gg kT$, и второго — возбужденного фотонами. (При этом не учитываются возбужденные электроны, испытавшие неупругие взаимодействия с электронами проводимости, не существенные, как указано выше, при рассмотрении фотоэффекта.) Часть электронов этого возбужденного светом газа,

обладающих энергиями, большими W_a , может выходить из металла, создавая фототок. При сделанных выше предположениях распределение электронов, поглотивших фотоны, по W , а значит, и по W_x , имеет тот же характер, как и для нормальных невозбужденных электронов, но смещено на $h\nu$ в сторону больших энергий. А так как условия выхода электрона из металла определяются

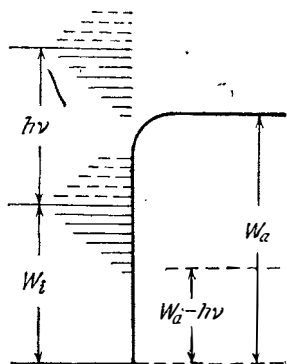


Рис. 131.

соотношением $W_x \geq W_a$, то перенос распределения по W_x на $h\nu$ эквивалентен для этой части электронного газа понижению потенциального порога на $h\nu$ (рис. 131). Число электронов зоммерфельдовского электронного газа, падающих на 1 см^2 границы металла за 1 сек с энергией в пределах от W_x до $W_x + dW_x$, как было показано в § 6 (формула (6.23)), равно

$$dN = \frac{4\pi mkT}{h^3} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{W_i - W_x}{kT} \right) \right] dW_x.$$

Пусть α — коэффициент, показывающий, во сколько раз плотность электронного газа возбужденных светом электронов у границы эмиттера меньше, чем плотность нормального электронного газа. Величина α , по Фаулери, пропорциональна числу падающих на единицу поверхности металла фотонов $J/h\nu$. При этом для частот ν , не сильно отличающихся от ν_0 , согласно предположениям Фаулера, α будет одинаково при освещении металла светом различных частот ν_s , если $J_s/h\nu_s$ будет постоянно. Число фотоэлектронов, выходящих через 1 см^2 поверхности металла в 1 сек , в соответствии с (6.23) и с предположениями Фаулера будет

$$N_\Phi = \alpha \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_{W_a - h\nu}^{\infty} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{W_i - W_x}{kT} \right) \right] dW_x. \quad (29.7)$$

Заменим в (29.7) переменную W_x новой переменной t :

$$t = \frac{W_i - W_x}{kT},$$

и обозначим

$$x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} = \frac{W_i - (W_a - h\nu)}{kT}. \quad (29.8)$$

Тогда (29.7) примет вид

$$N_\Phi = \alpha \frac{4\pi mk^2}{h^3} T^2 \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + \exp(t)] dt. \quad (29.9)$$

Функция $f(x) = \int_{-\infty}^x \ln[1 + \exp t] dt$ может быть вычислена и табулирована или представлена в виде следующих рядов:

$$f(x) = \exp x - \frac{\exp 2x}{2^2} + \frac{\exp 3x}{3^2} - \dots \quad \text{при } x \leq 0, \quad (29.10)$$

$$f(x) = \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - \exp[-x] + \frac{\exp[-2x]}{2^2} - \frac{\exp[-3x]}{3^2} + \dots \quad \text{при } x \geq 0. \quad (29.11)$$

При $x = 0$ численные значения обоих рядов, естественно, одинаковы и равны

$$f(0) = \frac{\pi^2}{12}.$$

Плотность фототока $j = eN_\Phi$ можно записать в виде

$$j = \alpha A_0 T^2 f(x) = \alpha A_0 T^2 f\left[\frac{h}{kT}(\nu - \nu_0)\right], \quad (29.12)$$

где $A_0 = \frac{4\pi m k^2 e}{h^3} = 120 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^2$ — зоммерфельдовская термоэлектронная постоянная. Уравнение (29.12) и дает спектральную характеристику при нормальном фотоэффекте для $\nu \approx \nu_0$. Полагая здесь, в частности, $\nu = 0$, $\alpha = 1$, и учитывая, что при этом $x = -\frac{h\nu_0}{kT} \ll 0$, получим из (29.10) и (29.12) уравнение для термоэлектронной эмиссии:

$$j = A_0 T^2 \exp\left[-\frac{h\nu_0}{kT}\right].$$

(Множитель $(1 - \bar{R})$ здесь отсутствует в соответствии с предположением 3.) Для температуры абсолютного нуля $T = 0$ имеем при $\nu > \nu_0$, $x \rightarrow \infty$ и для $\nu < \nu_0$, $x \rightarrow -\infty$, т. е., по (29.10) и (29.11),

$$\left. \begin{aligned} j_\Phi &= 0 && \text{для } \nu < \nu_0, \\ j_\Phi &= \frac{1}{2} \frac{\alpha A_0 h^2}{k^2} (\nu - \nu_0)^2 && \text{для } \nu > \nu_0, \end{aligned} \right\} \quad (29.13)$$

т. е. существование красной границы фотоэффекта (отсутствие фототока при $\nu < \nu_0$) и параболический ход спектральной характеристики вблизи этой границы для $\nu > \nu_0$.

Для $T > 0$ при $\nu \leq \nu_0$, $x \leq 0$, но $f(x) > 0$ и лишь асимптотически приближается к нулю при $x \rightarrow -\infty$, следовательно, фототок есть и при $\nu = \nu_0$ и даже при $\nu < \nu_0$. Таким образом, красная граница фотоэффекта не существует при $T > 0$.

Теория Фаулера позволяет, однако, определить ν_0 и из измерений фототока при $T > 0$. Действительно, согласно (29.12) можем написать:

$$\ln \frac{j}{T^2} = B + \Phi \left[\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} \right] = B + \Phi(x), \quad (29.14)$$

где $B = \ln \alpha A_0$ и $\Phi(x) = \ln f(x)$. График функции $\Phi(x)$, называемой функцией Фаулера, приведен на рис. 132. Эта функция,

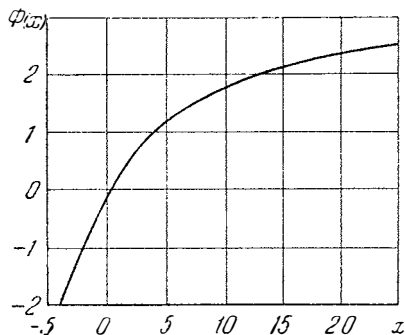


Рис. 132.

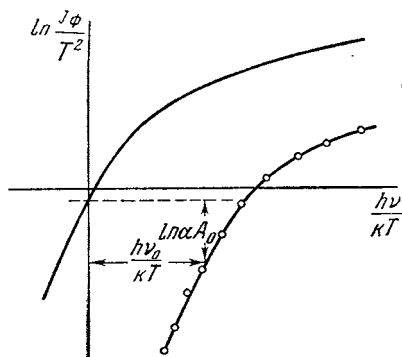


Рис. 133.

как и функция $f(x)$, одинакова для всех металлов. Если при некоторой температуре T измерить для нескольких частот ν фототоки i_Φ и, отнеся их к одинаковым числам фотонов поглощенного света, $J/h\nu$, т. е. вычислив $j_\Phi = \frac{i}{J} h\nu$, построить график $\ln \frac{j}{T^2}$ как функцию $\frac{h\nu}{kT}$, то он, согласно (29.14), должен изображаться кривой функции Фаулера, сдвинутой по ординатам на отрезок, равный $\ln \alpha A_0$ и по абсциссам — на $\frac{h\nu_0}{kT}$ (рис. 133). Измерив сдвиг по горизонтали, можно определить ν_0 для данного металла (метод изотермических кривых Фаулера).

Определение ν_0 этим способом требует измерения интенсивностей света J различных частот ν , использованных при измерениях фототока. Дюбриджем предложен метод определения ν_0 , не требующий этих измерений. Заменим в уравнении (29.12) переменную x на другую переменную, $y = \ln x = \ln \frac{h}{k} (\nu - \nu_0) - \ln T$. Будем иметь:

$$j_\Phi = \alpha A_0 T^2 f(x) = \alpha A_0 T^2 F(y)$$

или

$$\ln \frac{j_{\Phi}}{T^2} = \ln \alpha A_0 + \ln F(y) = B + \chi(y), \quad (29.15)$$

причем график функции $\chi(y)$ будет иметь вид, схематически изображенный на рис. 134 (для $x < 0$ взяты $\ln |x|$).

Если измерить фототоки i_{Φ} для некоторой определенной частоты ν при нескольких температурах фотокатода и построить полученную из опыта зависимость $\ln \frac{i_{\Phi}}{T^2}$ от $y' = \ln T$, то, очевидно, должна получиться кривая, по форме совпадающая с приведенной на рис. 134, но сдвинутая по вертикали на отрезок равный $-\ln \alpha A_0$, по горизонтали — на $\ln \frac{h(\nu - \nu_0)}{k}$, так как

$$y = \ln x = \ln \frac{h(\nu - \nu_0)}{k} - y'.$$

Иначе говоря, абсциссы y' построенной кривой отличаются от абсцисс теоретической кривой рис. 134 на постоянное, при $\nu = \text{const}$, слагаемое, равное $\ln \frac{h}{k}(\nu - \nu_0)$. Найдя горизонтальное смещение и зная частоту ν использованного в опыте света, можем найти ν_0 (метод изохроматических кривых Дюбриджа). Экспериментальная проверка зависимости j_{Φ} от ν и j_{Φ} от T подтвердила теорию Фаулера и дала методы очень точного измерения ν_0 и, следовательно, работы выхода ϕ .

Из теории Фаулера нетрудно найти и температурную зависимость фототока, так как она уже содержится в уравнении (29.12). Для $\nu = \nu_0$ величина $x = 0$ и $f(0) = 1$, следовательно,

$$j_{\Phi} = \alpha A_0 T^2.$$

Для $\nu > \nu_0$ при $x \gg 1$ функцию $f(x)$ можно представить двумя членами разложения:

$$f(x) = \frac{\pi^2}{6} + \frac{x^2}{2},$$

и, следовательно,

$$j_{\Phi} = \alpha A_0 T^2 \left(\frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} \right) = \frac{\alpha A_0}{2} \left[\frac{h^2 (\nu - \nu_0)^2}{k^2} + \frac{\pi^2}{3} T^2 \right], \quad (29.16)$$

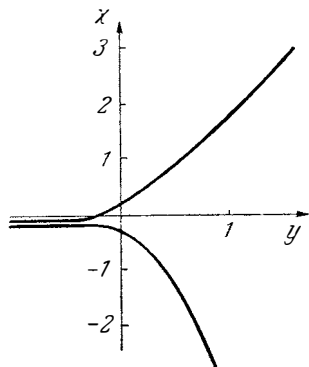


Рис. 134.

при этом для оптических частот, даже для интервала $\nu - \nu_0$, соответствующего 100 Å, первый член гораздо больше второго, и поэтому j_Φ слабо меняется с T .

Рассмотрим наконец случай $\nu < \nu_0$. При этом $x \ll -1$ и функция $f(x)$ превращается в $\exp x$, т. е.

$$j_\Phi = \alpha A_0 T^2 \exp \left[-\frac{h(\nu_0 - \nu)}{kT} \right], \quad (29.17)$$

т. е. получается уравнение вида (15.6). В этом случае поглощение кванта $h\nu$ эквивалентно снижению работы выхода на $h\nu$; при этом формула (29.17) верна, если снижение работы выхода таково, что ее остаток еще велик по сравнению с kT (т. е. $x \ll -1$).

Как показали многочисленные экспериментальные исследования, теория Фаулера, несмотря на ряд недостаточно обоснованных предположений, хорошо согласуется с данными опыта при $\nu \leq \sim 1,5 \nu_0$.

Имеется несколько попыток усовершенствования и расширения теории Фаулера путем изменения основных положений этой теории (например, замена предположения о равновероятности выхода всех электронов с $W' > W_a$ предположением о пропорциональности вероятности выхода величине $W' - W_a = \frac{1}{2}mv^2$, т. е. кинетической энергии фотозлектрона; предположение о вероятности возбуждения электрона, пропорциональной W , вместо независимости этой вероятности от W , и др.) [125]. Однако в применении к металлам существенного улучшения совпадения теории и опыта этим не достигнуто.

§ 30. Селективный фотоэффект

Для большинства чистых металлических фотокатодов сила фототока почти не зависит от характера поляризации света; лишь распределения фотозлектронов по направлениям вылета несколько отличны при фотоэффекте, вызываемом светом, поляризованным параллельно и перпендикулярно к плоскости падения. Спектральная характеристика в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра плавно поднимается с ростом частоты падающего света. В 1894 г. Эльстер и Гейтель [131], исследуя фотоэффект с поверхности сплава калия и натрия, жидкого при комнатной температуре, обнаружили две новые особенности в этом явлении. Во-первых, спектральная характеристика после подъема с уменьшением длины световой волны достигала максимума и затем спадала. Наличие наибольшей чувствительности фотокатода при некоторой длине волны получило название спектральной селективности. Во-вторых, фототок оказался существенно зави-

сящим от поляризации падающего света. Введем следующие обозначения. Разложим электрический вектор световой волны, падающей на поверхность фотокатода под некоторым углом к ней, на две компоненты: во-первых, на электрический вектор, который колеблется в плоскости, перпендикулярной к плоскости падения; будем обозначать такой свет через $\mathcal{E}_{\perp}$; во-вторых, на электрический вектор, который колеблется в плоскости падения и, следовательно, имеет составляющую, перпендикулярную к поверхности фотокатода; будем обозначать такой свет через $\mathcal{E}_{\parallel}$. Было показано, что при наклонном падении световой волны фототок, вызываемый светом $\mathcal{E}_{\perp}$, значительно меньше фототока, вызванного светом $\mathcal{E}_{\parallel}$ той же интенсивности, что и свет $\mathcal{E}_{\perp}$. Эта зависимость фотоэффекта называется поляризационной селективностью или векториальным эффектом.

На рис. 135 показаны спектральные характеристики фотоэффекта для $\mathcal{E}_{\perp}$ и $\mathcal{E}_{\parallel}$ с жидкого сплава натрия и калия. Можно

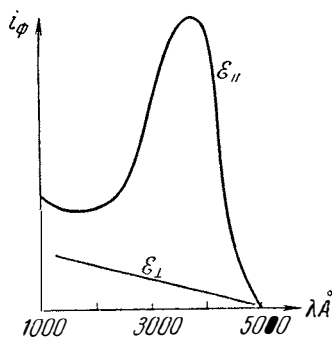


Рис. 135.

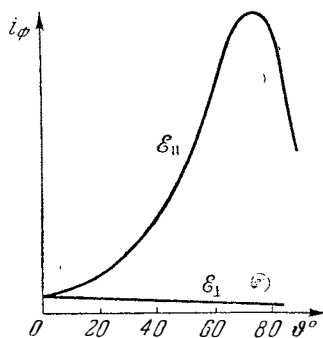


Рис. 136.

видеть, что спектральная селективность обусловлена светом $\mathcal{E}_{\parallel}$. Векториальный эффект существенно зависит от угла падения света. На рис. 136 показана зависимость фототока от угла падения для света с $\mathcal{E}_{\perp}$ и $\mathcal{E}_{\parallel}$. Следует заметить, что исследование векториального эффекта требует достаточно гладкой поверхности фотокатода, так как при наличии шероховатости поляризованный свет будет иметь различную поляризацию по отношению к плоскости падения на различно ориентированных элементах поверхности шероховатого фотокатода. Наилучшими объектами для подобных исследований являются поверхности жидких фотокатодов.

Дальнейшие исследования показали, что селективный фотоэффект наблюдается с поверхностями щелочных металлов Li, Na, K, Rb и Cs их сплавов друг с другом, а также, вероятно, бария.

Помимо массивных фотокатодов из указанных выше веществ изучался фотоэффект с тонких пленок щелочных металлов на металлических и диэлектрических подложках; пленки наносились на подложки испарением в вакууме. В случае металлических подложек (Pt, Ag, Au, W) при очень тонких слоях щелочного металла ($\theta \sim 1$) роль покрытия сводится к понижению работы выхода фотокатода, а фототок идет в основном из металла подложки. Однако при толщинах в 10—20 атомных слоев фототок из подложки делается мал и почти все фотоэлектроны возникают в слое покрытия. Однако и в этих условиях фотоэффект зависит от материала подложки. В случае диэлектрических подложек (например, подложки из кварцевого стекла) фотоэлектроны возникают в слое щелочного металла, начиная с самых малых толщин. Для того чтобы обеспечить гладкую поверхность слоя, необходимую при исследовании векториального эффекта, испарение вещества производят на подложку, охлаждаемую жидким воздухом.

Первоначальное объяснение селективного фотоэффекта связывалось с особой ориентацией атомов в фоточувствительном слое, с ионизационными потенциалами атомов этого слоя, со специальными условиями прохождения электронов сквозь потенциальный барьер на границе и др. Существенными для понимания селективного фотоэффекта оказались работы Айвса и его сотрудников [132]. В них было учтено то очевидное теперь положение, что фототок должен быть пропорционален не количеству световой энергии, падающей на фотокатод, и не количеству ее, поглощенному во всей толще этого катода, а количеству, поглощенному в том слое его, из которого выходят фотоэлектроны. Количество поглощенной в этом слое энергии пропорционально поглощательной способности слоя для света частоты ν , используемой в опыте, $A(\nu)$ и плотности световой энергии $\rho(\nu)$ в этом слое (а не потоку, падающему на его поверхность). Естественно поэтому, что лишь световое поле в этом тонком поверхностном слое и определяет силу фототока. Например, в случае фотоэффекта с тонкого слоя фотоактивного металла на какой-либо подложке фототок будет определяться световым полем в этом тонком слое, т. е. световым полем над поверхностью подложки. Плотность световой энергии пропорциональна $\mathcal{E}_0^2$, где $\mathcal{E}_0$ — амплитуда напряженности электрического поля световой волны; для светового поля над поверхностью металла она определяется результатом интерференции падающей и отраженной волн. Для идеального, бесконечно проводящего металла свет не проникает в глубь металла (коэффициент поглощения $\kappa \rightarrow \infty$), а разность фаз падающей и отраженной волн у поверхности зеркала равна π , следовательно, результирующее поле равно нулю (т. е. у поверхности зеркала находится узел стоячей волны). Для реального металла с комплекс-

ным показателем преломления $n + ik$ амплитуда световой волны будет иметь некоторые, отличные от нуля, значения $\mathcal{E}_0$ как под поверхностью, так и над поверхностью. Эти значения можно вычислить по формулам металлооптики, зная показатель преломления металла n , его коэффициент поглощения k для данной длины волны, угол падения и характер поляризации света. Естественно, что величины $\mathcal{E}_0$ будут различны для разных подложек. (Конечно, при условии, что толщина пленки меньше глубины проникновения света в нее.) Поэтому закономерности селективного фотоэффекта с пленок данного щелочного металла окажутся зависящими от оптических свойств подложки.

Вычисление зависимости $\mathcal{E}_0^2$ от угла падения для $\mathcal{E}_\perp$ и $\mathcal{E}_\parallel$ было произведено Айвсом для платинового фотокатода, покрытого тонкой калиевой пленкой, являющейся основным источником фотоэлектронов. Зависимости вычисленных по формулам металлооптики значений $\mathcal{E}_0^2$ в слое калия от угла падения ϑ для двух типов поляризации света представлены сплошными кривыми рис. 137. Крестиками и кружочками показаны измеренные на опыте значения фототока. Как видно из рисунка, экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с расчетными. Проверить спектральную селективность для фотокатода на платиновой подложке было затруднительно, так как оптические константы n и k у платины в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра слабо зависят от длины световой волны. Поэтому в следующей работе [133] в качестве подложки было взято серебро, у которого в области спектра около $\lambda = 3200 \text{ \AA}$ есть полоса прозрачности и вблизи нее n и k сильно меняются с длиной волны. Вычислив по известным $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для угла падения $\vartheta = 60^\circ$ значения $\mathcal{E}_\parallel^2(\lambda)$ и $\mathcal{E}_\perp^2(\lambda)$ и для $\vartheta = 0$ значение $\mathcal{E}_\perp^2$ и измерив для этих углов ход фоточувствительности, можно было обнаружить большое сходство в кривых $i_\varphi(\lambda)$ и $\mathcal{E}_0^2(\lambda)$.

Весьма изящным и убедительным доказательством связи фотоэффекта и плотности световой энергии в эмитирующем слое был

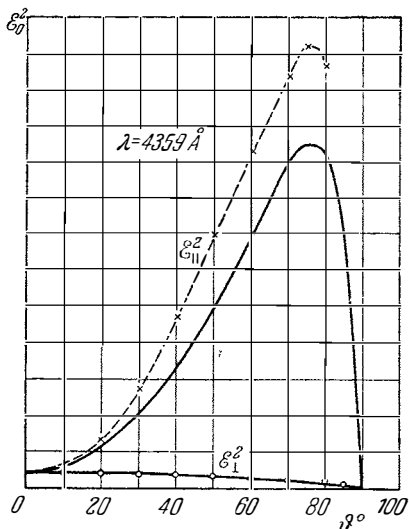


Рис. 137.

опыт Айвса и Фрея [134], аналогичный известному опыту Винера со стоячими световыми волнами. При помощи испарения в вакууме на платину был нанесен кварцевый клин (рис. 138), поверхность которого была затем покрыта тонкой пленкой цезия. Зная оптические константы платины и кварца, можно вычислить значения $\mathcal{E}_{0\parallel}^2(x)$ и $\mathcal{E}_{0\perp}^2(x)$ для разных участков ($x = \text{const}$) поверхности клина, в котором при интерференции падающей и отраженной волн образуются полосы

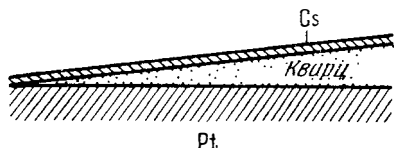


Рис. 138.

равной толщины. Вычисленные значения $\mathcal{E}_0^2(x)$ были сравнены с распределением фототока $i_\phi(x)$, создаваемого узким световым зондом, перемещаемым вдоль клина. Как видно из рис. 139, при этом получено хорошее соответствие

хода кривых. Эти проверки были сделаны для света различных длин волн и всегда обнаруживалось совпадение максимумов и минимумов фототока с максимумами и минимумами $\mathcal{E}_0^2$ на поверхности клина.

П. И. Лукирский и Я. Л. Хургин вычислили $\mathcal{E}_0^2$ непосредственно под поверхностями платины, золота, калия и цезия для различных длин волн видимой части спектра. Относя фототок с массивных фотокатодов из этих металлов к вычисленным ими $\mathcal{E}_0^2$, они во всех случаях получили монотонное возрастание $i_\phi/\mathcal{E}_0^2$ с уменьшением длины волны [135].

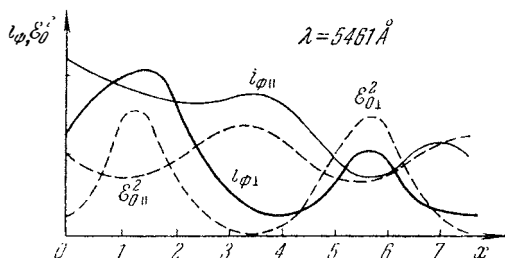


Рис. 139.

фототок с массивных фотокатодов из этих металлов к вычисленным ими $\mathcal{E}_0^2$, они во всех случаях получили монотонное возрастание $i_\phi/\mathcal{E}_0^2$ с уменьшением длины волны [135].

Не следует, однако, думать, что всякий селективный максимум на спектральной характеристике любого фотокатода соответствует максимуму $\mathcal{E}_0^2$ внутри фоточувствительного слоя для этой же длины волны. Пусть, например, в фотокатоде имеются включения чужеродных веществ, обладающие фотоэлектрическим поглощением в некоторой области спектра. Тогда поглощение света этими примесными атомами приведет к возникновению в катод фотоэлектронов. При освещении светом соответствующих длин волн фототок будет иметь максимум, хотя $\mathcal{E}_0^2$, определяемая оптическими константами основного материала катода, может в этой области спектра меняться плавно.

В изложенных выше объяснениях селективного фотоэффекта оптические константы катода считаются заданными. В ряде работ

ставилась задача выяснения физической природы этих констант, исходя из электронных свойств эмиттера, т. е. задача рассмотрения закономерностей селективного фотоэффекта с позиций электронной теории твердого тела. Как известно, зависимость этих констант от длины волны света имеет ряд особенностей вблизи собственных частот колебаний электронов в веществе. В последние годы среди этих собственных частот учитывается и частота так называемых «поверхностных плазмонов», в особенности при рассмотрении селективности фотоэффекта тонких металлических пленок. Но эти вопросы, относящиеся к металлооптике, выходят за рамки эмиссионной электроники, и мы их рассматривать не будем.

§ 31. Квантовомеханическая теория фотовозбуждения электронов твердого тела

Ограниченность теории Фаулера заключена главным образом в ее полуклассическом характере. Из законов квантовой физики в ней используется лишь аналог постулата частот теории Бора:

$$W' = W + h\nu.$$

Сам же процесс возбуждения электронов твердого тела светом и его закономерности не рассматриваются. Эта задача составляет основное содержание квантовомеханических теорий возбуждения электронов твердого тела светом (фотовозбуждений).

В квантовой механике показывается, что если на частицу, например, электрон, находящуюся в некотором стационарном начальном n -м квантовом состоянии, описываемом волновой функцией

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{2\pi i}{h} E_n t\right], \quad (31.1)$$

в момент времени $t = 0$ начнет действовать некоторое возмущающее силовое поле, например, электромагнитное поле световой волны, то под влиянием этого возмущения частица будет изменять свое состояние; она перейдет из стационарного состояния, описываемого функцией (31.1), в суперпонируемое состояние, функция $\Psi(\mathbf{r}, t)$ которого имеет вид:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = a_n(t) \Psi_n(\mathbf{r}, t) + \sum_m a_m(t) \Psi_m(\mathbf{r}, t). \quad (31.1a)$$

При этом $a_n(t)$, равное единице при $t = 0$, будет убывать со временем, а $a_m(t)$, равные нулю при $t = 0$, будут изменяться со временем по некоторому закону. Квадрат модуля коэффициента суперпозиции $a_m(t) a_m^*(t)$ можно рассматривать как вероятность перехода частицы из состояния n -го в состояние m -е. Для коэффициентов $a_m(t)$, характеризующих переходы, вызываемые

электро-магнитным полем линейно поляризованной незатухающей световой волны, векторный потенциал которой имеет вид

$$A(\mathbf{r}, t) = 2A_0 \cos 2\pi [\nu t + (\mathbf{r}\mathbf{k})]$$

(здесь ν — частота, $\mathbf{k}$ — волновой вектор световой волны), в квантовой механике выводится выражение:

$$a_m(t) = \frac{\exp \left[\frac{2\pi i}{h} (E_m + h\nu - E_n) t \right] - 1}{\frac{2\pi i}{h} (E_m + h\nu - E_n)} M_{nm}, \quad (31.2)$$

где M_{nm} — так называемый матричный элемент перехода, соответствующего фотовозбуждению из n -го в m -е состояние. Он равен

$$M_{nm} = \int \psi_m^* (2A_0 \text{grad } \psi_n) \exp [2\pi i (\mathbf{k}\mathbf{r})] d\tau \quad (31.3)$$

(интегрирование производится по всему пространству). Первый сомножитель правой части выражения (31.2) отражает квантовый характер поглощения света. Действительно, если $E_m - E_n \approx \approx h\nu$, то, разлагая первый член числителя по формуле $\exp \alpha \approx \approx 1 + \alpha$ (при $\alpha \ll 1$), найдем, что множитель при M_{nm} превращается в t . При $E_m - E_n \neq h\nu$ этот множитель становится очень мал. Например, при $\nu = 7 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ ($\lambda = 4300 \text{ \AA}$), если λ отличается от резонансного значения, соответствующего $E_m - E_n = h\nu$, на $\Delta\lambda = 0,1 \text{ \AA}$ ($\Delta\nu = \nu \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1,6 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$), то знаменатель множителя при M_{nm} становится равным

$$[E_n - E_m + h(\nu + \Delta\nu)] \frac{2\pi i}{h} = 2\pi \Delta\nu \cdot i = 10^{12} \cdot i.$$

А так как модуль числителя не больше двух, то при этом

$$a_m a_m^* \ll \frac{4}{10^{24}} |M_{nm}|^2.$$

Таким образом, первый сомножитель, по существу, представляет собой δ -функцию с аргументом $(E_m - E_n + h\nu)$, т. е. (31.2) можно записать в виде

$$a_m(t) = M_{nm} \delta(E_m - E_n + h\nu). \quad (31.2a)$$

Это соотношение показывает, что возможны лишь те переходы, для которых соблюдается условие:

$$E_m - E_n = h\nu, \quad (31.4)$$

т. е. выполняется закон сохранения энергии.

Рассмотрим выражение матричного элемента (31.3) для случая свободных электронов зонмерфельдовской модели металла. В этом случае, по (2.3), имеем

$$\psi_n = b_n \exp \left[\frac{2\pi i}{h} (\mathbf{p}_n \mathbf{r}) \right], \quad \text{grad } \psi_n = b_n \frac{2\pi i}{h} \mathbf{p}_n \exp \left[\frac{2\pi i}{h} (\mathbf{p}_n \mathbf{r}) \right],$$

$$\psi_m^* = b_m^* \exp \left[-\frac{2\pi i}{h} (\mathbf{p}_m \mathbf{r}) \right],$$

$$M_{nm} = \frac{4\pi i}{h} b_n b_m^* (A_0 \mathbf{p}_n) \int \exp \left[\frac{2\pi i}{h} \{ (\mathbf{p}_n - \mathbf{p}_m + h\mathbf{k}) \mathbf{r} \} \right] d\tau.$$

Интеграл в этом выражении равен объему кристалла при

$$\mathbf{p}_n - \mathbf{p}_m + h\mathbf{k} = 0 \quad (31.5)$$

и равен нулю при невыполнении этого равенства, так как слагаемые, вносимые элементами $d\tau$, для которых периодическая функция, стоящая под интегралом, имеет некоторое значение, будут уничтожены слагаемыми, вносимыми элементами $d\tau$, для которых эта функция имеет то же значение, но обратный знак. Условие (31.5) выражает закон сохранения количества движения, так как $h|\mathbf{k}| = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$

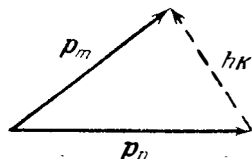


Рис. 140.

есть импульс фотона. Заметим, что из векторного треугольника, соответствующего (31.5) (рис. 140), имеем для p_n , p_m и $\frac{h\nu}{c}$ неравенство $p_m - p_n \leq \frac{h\nu}{c}$.

Для свободных электронов это неравенство принимает вид

$$m(v_m - v_n) \leq \frac{h\nu}{c}, \quad (31.5a)$$

а выражение (31.4) запишется следующим образом:

$$\frac{m}{2} (v_m^2 - v_n^2) = h\nu. \quad (31.4a)$$

Поделив (31.4a) на (31.5a), получим

$$v_m + v_n \geq 2c,$$

т. е. для свободных электронов невозможно одновременно удовлетворить равенства (31.4) и (31.5) при v_m и v_n , меньших скорости света. С точки зрения механики этот результат объясняется тем, что величина импульса фотона $\frac{h\nu}{c}$ для оптических частот очень мала по сравнению с импульсами электронов mv_m и mv_n , т. е. $mv_m, mv_n \gg \frac{h\nu}{c}$, а его энергия $h\nu$ соизмерима с энергиями $\frac{m}{2} v_m^2$

и $\frac{m}{2} v_n^2$. Таким образом, поглощение фотона должно было бы приводить к заметному изменению энергии электрона, практически без изменения величины его импульса, что невозможно.

Таким образом, свободные электроны металла оказываются вообще неспособными поглощать свет из-за невозможности для любого начального состояния одновременного выполнения условий неравенства нулю обоих сомножителей в выражении $a_m(t)$, определяющем вероятность переходов в другие состояния.

Венцель [126] пытался обойти эту трудность, рассматривая возбуждение свободных электронов затухающей световой волной. Действительно, в этом случае в выражении для векторного потенциала вместо постоянного A_0 будет стоять $A_0 \exp[-kx]$ и поэтому под интегралом, входящим в матричный элемент, будет стоять не периодическая, а осциллирующая, затухающая функция; в соответствии с этим интеграл не будет равен нулю и при невыполнении условия (31.5). Однако, как указали И. Е. Тамм и С. П. Шубин [127], теория Венцеля внутренне противоречива. Действительно, теория должна объяснить возможность поглощения света свободными электронами. У Венцеля же это объяснение получается, если в основу теории положить факт затухания световой волны вследствие поглощения света в металле, т. е. как раз то, что требуется объяснить.

И. Е. Тамм и С. П. Шубин указали другую возможность построения, в пределах зоммерфельдовской модели, теории фотовозбуждения, основывающейся на учете наличия поверхности у металла. Функции Ψ_n суть периодические в пространстве функции лишь внутри металла и переходят в спадающие по мере удаления от поверхности непериодические «хвосты» на его границах. Поэтому при несоблюдении равенства (31.5) входящий в M_{nm} интеграл, взятый по внутренней части металла, будет равен нулю, но интегрирование по области вблизи поверхности и вне металла сделает интеграл (31.5) отличным от нуля. Физически это означает изменение закона сохранения количества движения вида (31.5) вследствие того, что часть импульса примет на себя решетка. Эта передача импульса осуществится за счет связи электронов с металлом силовым полем у поверхности. Так как это поле не периодически и функции Ψ_n в этой области также не периодичны, то решетка может принять от электрона любой импульс (матричные элементы отличны от нуля при любых нарушениях равенства (31.5)). Следовательно, и изменения энергии электрона твердого тела могут быть любые. Таким образом, этот вид связи электрона с твердым телом обеспечивает поглощение фотонов любых энергий. Переходы с относительно малыми изменениями энергии возможны лишь в пределах зоны проводимости металла (внут-

ризонные переходы). Естественно, что для фотоэффекта существенны лишь фотовозбуждения, переводящие электроны в состояния с $E \geq 0$, т. е. вызываемые в металле фотонами с $h\nu > \chi = h\nu_0$. Фотоэффект, обусловленный этого вида фотовозбуждениями, называют поверхностным фотоэффектом.

И. Е. Тамм и С. П. Шубин [127] указали также на возможность объемного фотоэффекта в металлах, при котором условие (31.5) нарушается из-за передачи импульса кристаллу за счет связи электрона с периодическим силовым полем решетки. При этом состояния электронов твердого тела описываются функциями Блоха (см. § 3), а энергетический спектр их распадается на зоны. В этом случае импульс, передаваемый решетке, оказывается квантованным. Закон изменения волнового числа k электрона можно найти из рассмотрения, например, дифракции электронов. Отражение электронов от некоторой системы плоскостей, заполненных атомами, имеет место лишь при выполнении условия Вульфа — Брэгга (см. [1]):

$$2d \sin \alpha = n^* \lambda = \frac{n^*}{k}.$$

Это условие можно представить в виде

$$2k \sin \alpha = \frac{n^*}{d}.$$

Но $2k \sin \alpha = \Delta k$ есть изменение волнового числа электрона при отражении вследствие передачи им импульса решетке. При этом направление изменения совпадает с направлением единичного вектора нормали N к этой системе плоскостей, т. е.

$$\Delta k = \frac{n^*}{d} N.$$

Из соотношения $p = \hbar k$ находим, что импульсы, передаваемые решетке, будут

$$\Delta p = \hbar \frac{n^*}{d} N.$$

Это же интерференционное правило отбора справедливо при любом акте изменения состояния электрона, в котором имеет место отдача импульса решетке. Выражая импульсы электронов через квантовые числа n (n_x, n_y, n_z) и m (m_x, m_y, m_z), из соотношений $p_n = \frac{\hbar}{L} n$ и $p_m = \frac{\hbar}{L} m$, учитывая импульс фотона, можем вместо (31.5) написать закон сохранения импульса в виде

$$n - m + Lk = n^* \frac{L}{d} N. \quad (31.6)$$

Можно показать, что лишь при выполнении этого условия матричные элементы M_{nm} (31.3) будут отличны от нуля. Ограничимся доказательством этого для случая линейной модели кристалла, представленной на рис. 14 и состоящей из большого числа F ячеек. Функции $\psi(x)$ в этом случае имеют вид:

$$\psi_n(x) = f_n(x) \exp\left[\frac{2\pi i}{L} nx\right], \quad \psi_m^*(x) = f_m^*(x) \exp\left[-\frac{2\pi i}{L} mx\right],$$

$$\text{grad } \psi_n = \frac{d\psi_n}{dx} = \left(\frac{df_n}{dx} + \frac{2\pi i n}{L} f_n\right) \exp\left[\frac{2\pi i}{L} nx\right],$$

откуда по (31.3)

$$M_{nm} = 2A_0 \int_{x=0}^{x=aF} f_m^*(x) \left(\frac{df_n}{dx} + \frac{2\pi i n}{L} f_n\right) \times \\ \times \exp\left[2\pi i \left(\frac{n-m}{L} + k\right)x\right] dx. \quad (31.3a)$$

Первые два сомножителя под интегралом, по (3.5), суть функции периодические с периодом решетки a . Заменяя x для l -й ячейки через $al + x'$, мы можем заменить интегрирование от нуля до $L = aF$ интегрированием по одной ячейке и затем суммированием по всем F ячейкам, т. е.

$$M_{nm} = 2A_0 \sum_{l=1}^F \exp\left[2\pi i \left(\frac{n-m}{L} + k\right)la\right] \times \\ \times \int_0^a f_m^*(x') \left(\frac{df_n}{dx'} + \frac{2\pi i}{L} f_n\right) \exp\left[2\pi i \left(\frac{n-m}{L} + k\right)x'\right] dx'.$$

Обозначая через B величину интеграла, одинаковую во всех ячейках, получаем

$$M_{nm} = 2A_0 B \sum_{l=1}^F \exp\left[2\pi i \left(\frac{n-m}{L} + k\right)la\right].$$

Если $n - m + Lk = \frac{n^*}{a}L$ (что совпадает с (31.6) для одномерного случая), мы получим:

$$M_{nm} = 2A_0 B \sum_{l=1}^F \exp[2\pi i n^* l] = 2CBF,$$

где $C = \text{const.}$

При невыполнении этого условия (например, при n^* — нецелом) сумма, входящая в M_{nm} , — нуль или близка к нулю

вследствие того, что наряду с положительными слагаемыми, соответствующими некоторым l' , будут иметься отрицательные слагаемые, соответствующие $l'' = l' + \frac{\Lambda}{2}$, где Λ — пространственный период функции, стоящей под знаком суммы.

Заметим, что, как указано выше, $p_n = \frac{\hbar n}{L}$ и $p_m = \frac{\hbar m}{L}$ значительно больше $\hbar k$, и при этом $p_n - p_m \gg \hbar k$, т. е. обычно $n - m \gg Lk$, и поэтому с достаточной точностью (31.6) можно записать в виде

$$n - m = n^* \frac{L}{d} N = n^* F N. \quad (31.7)$$

В этом случае в линейной модели условие (31.6) примет вид

$$n - m = n^* F, \quad (31.7a)$$

т. е. электромагнитное поле световой волны может возбуждать электроны из состояний одной зоны в состояния другой зоны (междוזонные переходы) лишь с тем же приведенным квантовым числом. Это правило отбора для междוזонных переходов электронов при фотовозбуждении с отдачей импульса решетке, вследствие связи их с периодическим полем кристалла, сохраняет свое значение и для трехмерной решетки. Такие переходы принято называть прямыми (см. ниже).

Отметим, что речь идет о переходах между зонами Бриллюэна, а не энергетическими зонами. Поэтому, например, в случае, если зона проводимости металла является сложной зоной, возникшей в результате перекрытия энергетических интервалов, соответствующих двум или более зонам Бриллюэна, междוזонные переходы могут происходить и в пределах зоны проводимости этого металла.

Междוזонные переходы в большинстве случаев связаны со значительным изменением энергии электрона $\Delta E = E_m - E_n$, и для данных двух зон могут вызываться лишь фотонами с энергией $\hbar\nu$, превышающей некоторую определенную минимальную энергию $\Delta E_{\min}$, т. е. при $\hbar\nu \geq \Delta E_{\min}$. Минимальная энергия фотона $\hbar\nu_0^*$, при которой может появиться фототок, обусловленный прямыми переходами, очевидно, не меньше, чем $\Delta E_{\min}$, т. е. $\hbar\nu_0^* \geq \Delta E_{\min}$. По [127] $\hbar\nu_0^*$ есть так называемая вторая граница фотоэффекта.

Легко понять, что и в зонной теории связь электрона с поверхностью тела не теряет своего значения в передаче импульса решетке при фотовозбуждении. Матричный элемент M_{mn} , соответствующий фотовозбуждению из n -го начального состояния в m -е конечное, состоит из двух слагаемых: «поверхностного»

слагаемого $(M_{mn})_{\text{пов}}$ и «объемного» слагаемого $(M_{mn})_{\text{об}}$ ($(M_{mn})_{\text{об}}$ в приближении свободных электронов был равен нулю). Действительно, интеграл в матричном элементе можно разбить на два интеграла: первый — по приповерхностной области кристалла, а второй — по всему остальному объему. Первый из них $(M_{mn})_{\text{пов}}$ будет отличен от нуля всегда из-за неперериодичности функций $\psi_n(\mathbf{r})$ и $\psi_m(\mathbf{r})$ у границ тела, а второй $(M_{mn})_{\text{об}}$ — только при выполнении правил отбора.

Можно показать, что для переходов, удовлетворяющих правилам отбора (31.7), $(M_{mn})_{\text{об}}$ значительно больше, чем $(M_{mn})_{\text{пов}}$; это значит, что вероятность фотовозбуждения электрона тела таким фотоном $h\nu$, который может вызывать оба типа переходов, значительно больше для прямых переходов, чем для непрямых. Как указано выше, энергии фотонов, для которых $(M_{mn})_{\text{об}} \neq 0$ (т. е. для междузонных переходов с выполнением правил отбора), ограничены со стороны малых $h\nu$ соотношением $h\nu \geq \Delta E_{\text{min}}$. Между тем для внутризонных переходов такого ограничения нет. Однако для появления поверхностного фотоэффекта (а не только для реализации внутризонных переходов) должно, как уже было отмечено выше, выполняться условие $h\nu > h\nu_0$, где $h\nu_0$ — первая граница фотоэффекта по [127]. Таким образом, если $h\nu_0 < h\nu_0^*$, то в области $h\nu_0 \leq h\nu \leq h\nu_0^*$ фотоэффект может быть лишь поверхностным, и только при $h\nu > h\nu_0^*$ он может стать объемным (в смысле И. Е. Тамма и С. П. Шубина).

Каким же является фотоэффект металлов в области $h\nu$ вблизи красной границы $h\nu_0$? Рассмотрение этого вопроса в работе [127] привело авторов к заключению, что в этой области фотоэффект является лишь поверхностным. В пользу этого говорило следующее. Используя (31.7) для данной решетки, можно найти ΔE_{min} , т. е. нижний предел значений энергии фотонов $h\nu_0^*$, соответствующих второй границе фотоэффекта. Согласно расчетам [127], для калия $\Delta E_{\text{min}} = 3,2 \text{ эв}$, а из опыта красная граница для него равна $h\nu_0 = 2,25 \text{ эв}$. Отсюда казалось, что, действительно, $h\nu_0^* > h\nu_0$. Далее И. Е. Тамм и С. П. Шубин произвели расчет зависимости квантового выхода $Y(\nu)$ поверхностного фотоэффекта от частоты для полубесконечного куска металла с гладким прямоугольным потенциальным порогом на границе. Эти расчеты привели к заключению, что кривая зависимости $Y(\nu)$ есть кривая с максимумом, и это находилось в согласии с опытными данными для щелочных металлов (спектральная селективность фотоэффекта). Наконец, для гладкого потенциального порога, т. е. для силового поля, действующего на электрон только по нормали к поверхности, оказалось, что фототок должен вызываться лишь световыми волнами, у которых электрический вектор лежит в плоскости падения этих волн. Это также находилось

в качественном соответствии с опытом, обнаружившим векториальный эффект (см. § 30) для щелочных металлов.

Все это привело к уверенности в правильности теории поверхностного фотоэффекта в области частот от первой границы, т. е. от $h\nu_0$, до второй, т. е. до $h\nu_0^*$, и к дальнейшему развитию этой теории различными авторами. Закономерности поверхностного фотоэффекта (спектральная характеристика, энергетические спектры и др.), естественно, будут зависеть от характера функций ψ у поверхности металла. Характер же функций ψ определяется видом потенциального порога на границе металла. Различные варианты поверхностной теории фотоэффекта и исходят из различных предположений о виде потенциального порога (прямоугольный порог, шоттковский порог и др.).

В дальнейшем расчеты граничной энергии фотонов $\Delta E_{\min}$ были уточнены и получены значения меньшие, чем в работе [127], например, по [128] для калия $\Delta E_{\min} = 2,35$ эв, а по [120] для него же $\Delta E_{\min} = 1,35$ эв. Таким образом, первый из приведенных выше аргументов в пользу поверхностной теории фотоэффекта оказался не убедительным. Спектральная и векторальная селективности фотоэффекта щелочных металлов также нашли другое объяснение, изложенное в § 30. В связи с этим в настоящее время, хотя еще и нет единого мнения об относительной роли поверхностного и объемного фотоэффектов, можно отметить тенденцию к трактовке явления и в области $h\nu$, прилегающей к красной границе, с позиций объемной теории; например, в работах [108, 119, 120].

Отметим, что в большинстве статей, где обсуждается поверхностный фотоэффект, явление фотовозбуждения рассматривается локализованным на самой поверхности эмиттера. Из сравнения описания начальных и возбужденных состояний электронов как в объемной, так и в поверхностной теориях фотовозбуждения, нам кажется, не видно оснований для подобного положения. (Хотя бы из соотношения неопределенности $\Delta p \cdot \Delta q \approx h$ следует, что Δq не равно нулю, т. е. нельзя говорить о локализации места фотовозбуждения точно на поверхности.) В связи с этим аргументы против поверхностной теории фотовозбуждения, основывающиеся на зависимости фотоэффекта с пленок от их толщины (см., например [109]), представляются нам не вполне обоснованными.

Для построения теории фотоэффекта, кроме знания законов фотовозбуждения, необходимо еще знание закономерностей движения возбужденных электронов в теле и выхода их через его поверхность. Эти закономерности будут рассмотрены в гл. VII.

Рассмотрим на примере простой одномерной модели кристалла некоторые закономерности фотовозбуждения электронов в диэлектриках и полупроводниках. На рис. 141 изображены графики

зависимости энергии E электронов от приведенных квантовых чисел n' в двух соседних зонах, аналогичные графикам рис. 6, *в* (на рис. 6, *в* приведенное квантовое число обозначено s'). На такой диаграмме междузонные переходы электрона, удовлетворяющие (31.7а) (т. е. как сказано выше, соответствующие одинаковым значениям n' в начальном и в конечном состояниях), изображаются вертикальными стрелками (стрелки 1, 2 и 3 на рис. 141, а); их обычно называют вертикальными или, как упомянуто выше, прямыми переходами. Этой терминологией пользуются

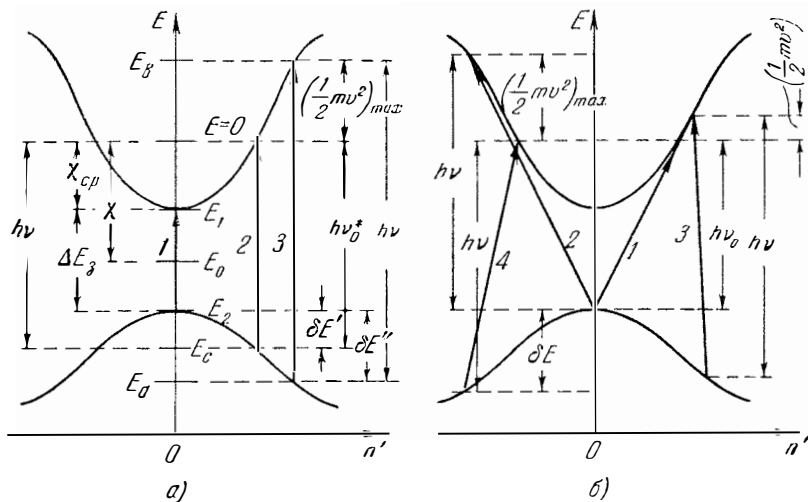


Рис. 141.

и для переходов в реальных трехмерных кристаллах. В невозбужденном состоянии системы электронов все состояния основной зоны заняты электронами, а состояния зоны проводимости — свободны. Уровень электрохимического потенциала E_0 расположен посередине запрещенной зоны ΔE_3 . Для изображенной на рис. 141 схемы наименьшее изменение энергии $\Delta E_{\min}$ при прямом переходе (стрелка 1) соответствует переходу с верхнего уровня E_2 основной зоны на нижний уровень E_1 зоны проводимости. Следовательно, минимальная энергия фотонов, способных вызывать фотовозбуждения в теле, равна $\Delta E_{\min} = E_1 - E_2 = \Delta E_3$. Однако такие переходы приведут к фотопроводимости, но не к фотоэффекту, так как последний требует появления в зоне проводимости электрона с энергией $E \geq 0 = E_1 + \chi_{\text{ср}}$. Наименьшая энергия фотона $h\nu_0^*$, соответствующая возникновению фотоэффекта за счет прямых переходов, равна изменению энергии при

переходе, изображенном стрелкой 2. Пример прямого перехода, вызываемого фотоном с $h\nu > h\nu_0^*$, показан на рис. 141, а стрелкой 3.

Фотоны могут вызывать в кристалле не только прямые, но также и непрямые переходы. Так, например, выше указано, что при фотовозбуждении импульс может быть передан телу не за счет связи электрона с периодическим полем кристалла, а за счет связи с поверхностью, хотя такой процесс и менее вероятен. При этом передаваемый импульс не квантован и может иметь любые значения, и поэтому квантовые числа начального состояния и конечного могут различаться как угодно. Поэтому и приведенные квантовые числа этих состояний не обязаны быть одинаковыми. Если энергия $h\nu$ фотона достаточно велика, то при таком фотовозбуждении электрон может оказаться в другой зоне Бриллюэна, в более высоко лежащей энергетической зоне; при таких фотовозбуждениях могут происходить как внутризонные, так и междужонные переходы. Подобные же переходы с изменением приведенного квантового числа возможны также при отдаче импульса фонону или дефекту решетки. Однако и эти процессы, в которых принимают участие три взаимодействующие частицы, — фотон, электрон, фонон или дефект, — менее вероятны, чем парные взаимодействия фотон — электрон.

Примеры непрямых переходов для одномерной модели показаны стрелками на рис. 141, б. Нетрудно видеть, что для диэлектриков и полупроводников энергии $h\nu$ фотонов, которые могут вызывать непрямые междужонные переходы (а также и прямые), ограничены снизу: $h\nu \geq \Delta E_z$. Существенным отличием этих переходов от прямых является то, что фотоны данной энергии $h\nu$ могут вызывать переходы не из одного начального состояния, как прямые, а из различных; примеры таких переходов, соответствующих одинаковому $h\nu$, изображены стрелками 2, 3 и 4 на рис. 141, б.

Рассмотренная здесь теория фотовозбуждения электронов приводит к выводу о возможности фотовозбуждений с поглощением лишь одного фотона $h\nu$ и возможности фотоэффекта при $h\nu \geq h\nu_0$. Более полная теория [129] показывает, что может иметь место также процесс фотовозбуждения электронов твердого тела при поглощении двух фотонов (двухфотонный фотоэффект). Такое фотовозбуждение, во-первых, должно приводить к появлению фототока при $h\nu \geq h\nu_0/2$ и, во-вторых, не к линейной, а квадратичной зависимости фототока i_ϕ от интенсивности освещения. Оценки относительной вероятности двухфотонного фотоэффекта по сравнению с однофотонным, проведенные в работе [129], показали, что при обычных источниках света эта вероятность исчезающе мала, и двухфотонный фотоэффект не может быть наблюден. Однако более быстрый квадратичный рост фототока при

двухфотонном возбуждении по сравнению с линейным его возрастом в случае однофотонного возбуждения приводит к тому, что при очень больших интенсивностях излучения для $h\nu < h\nu_0$ может превалировать двухфотонный фотоэффект. Создание лазеров позволило получить световые потоки нужной интенсивности. В работах [130] двухфотонный фотоэффект, действительно, был обнаружен на опыте.

§ 32. Фотоэлектронная эмиссия полупроводников [136]

Фотоэффект с поверхности полупроводников отличается от фотоэффекта с металлических поверхностей рядом особенностей. Наиболее существенной из них является различие для полупроводников (а также и для диэлектриков) между так называемой фотоэлектронной $\chi_{\text{фэ}}$ и термоэлектронной χ работами выхода. Экспериментально работа выхода фотоэлектрическими методами может быть определена одним из двух способов: во-первых, из спектральной характеристики по красной границе фотоэффекта $\chi_{\text{фэ}} = h\nu_0$ и, во-вторых, из энергетического спектра фотоэлектронов по соотношению Эйнштейна $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\text{max}} = h\nu - \chi_{\text{фэ}}$. Для металлов определенные этими способами значения работы выхода равны друг другу и удовлетворительно совпадают со значениями, определенными термоэлектронными методами. В случае полупроводников $\chi_{\text{фэ}}$ оказывается всегда больше, чем χ . Рассмотрим причину этого расхождения на примере одномерной модели собственного полупроводника, зонная схема которого изображена на рис. 141.

Наивысший энергетический уровень, с которого могут возбуждаться электроны, — это уровень E_2 верха основной зоны. Условием появления фотоэффекта, как неоднократно указывалось ранее, является фотовозбуждение электронов на уровни $E \geq 0$. Наименьшая энергия фотонов $h\nu_0$ (красная граница фотоэффекта или фотоэлектрическая работа выхода $\chi_{\text{фэ}}$) при этом равна разности энергетических уровней $E = 0$ и E_2 , т. е., как видно из рис. 141,

$$h\nu_0 = \chi'_{\text{фэ}} = \Delta E_3 + \chi_{\text{ср}} = \frac{\Delta E_3}{2} + \chi, \quad (32.1)$$

где $\chi = \frac{\Delta E_3}{2} + \chi_{\text{ср}}$ — термоэлектронная работа выхода собственного полупроводника. Такой переход для случая, иллюстрируемого рис. 141, является непрямым, и он показан стрелкой 1 на диаграмме б). Для $h\nu > h\nu_0$ при непрямых переходах (на рис. 141, б они обозначены стрелками 2, 3 и 4) фотоэлектроны могут возбу-

ждаться из энергетического интервала δE основной зоны, примыкающего к уровню E_2 , причем $\delta E = h\nu - h\nu_0$. Фотоэлектроны, возбужденные фотонами с данным $h\nu$ с разных энергетических уровней, имеют различные кинетические энергии от нуля до $\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\max}$. Наибольшей кинетической энергией $\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\max}$ при $h\nu = \text{const}$, очевидно, обладают электроны, возбужденные с наивысшего возможного уровня, т. е. с уровня E_2 (стрелка 2). Тогда, исходя из соотношения Эйнштейна и учитывая энергетическую схему рис. 141, б, получим

$$\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\max} = h\nu - \chi'_{\text{фз}} = h\nu - (\Delta E_3 + \chi_{\text{ср}}). \quad (32.2)$$

Таким образом, оба указанных выше фотоэлектрических способа измерения работы выхода в случае непрямых переходов дают одну и ту же величину $\chi'_{\text{фз}}$, большую, чем значение термоэлектронной работы выхода χ , а именно:

$$\chi'_{\text{фз}} = \chi'_{\text{фз}} = \chi + \frac{\Delta E_3}{2} = \chi_{\text{фз}}, \quad (32.3)$$

при этом $\chi_{\text{фз}}$ не зависит от $h\nu$. Если при прямых переходах наивысший уровень энергии E_c , с которого могут возбуждаться фотоэлектроны (соответствующий переход обозначен стрелкой 2 на рис. 141, а), лежит ниже уровня E_2 на величину $\delta E'$, то наименьшая энергия фотонов $h\nu_0^*$ (вторая граница фотоэффекта по [127] или фотоэлектрическая работа выхода $\chi'_{\text{фз}}^*$ для прямых переходов) больше $h\nu_0$. Из рис. 141, а легко видеть, что

$$h\nu_0^* = \chi'_{\text{фз}}^* = \Delta E_3 + \chi_{\text{ср}} + \delta E', \quad (32.4)$$

т. е.

$$\chi'_{\text{фз}}^* = \chi + \frac{\Delta E_3}{2} + \delta E' = \chi'_{\text{фз}} + \delta E'. \quad (32.4a)$$

Таким образом, $h\nu_0^*$ для случая прямых переходов больше, чем при непрямых, по крайней мере на величину $\delta E'$.

Фотон с данной энергией $h\nu > h\nu_0^*$ может возбуждать лишь электроны, находящиеся на определенном энергетическом уровне. Например, на рис. 141, а для фотона с энергией $h\nu$ это есть уровень E_d . Это означает, что в случае прямых переходов, в отличие от непрямых, электроны, возбужденные фотонами определенной энергии $h\nu$, обладают внутри тела одинаковыми энергиями. Для электронов, возбужденных с уровня E_d (стрелка 3 на рис. 141, а), максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов вне тела при этом равна

$$\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\max} = h\nu - \chi''_{\text{фз}} = h\nu - (\Delta E_3 + \chi_{\text{ср}} + \delta E'') \neq h\nu - \chi'_{\text{фз}}. \quad (32.5)$$

Из (32.5) видно, что в случае прямых переходов фотоэлектрические работы выхода: $\chi_{\text{ф}0}^*$, определенная по красной границе $h\nu_0^*$, и $\chi_{\text{ф}0}^{**}$, определенная по задержке фототока, не равны друг другу. При этом, так как с изменением $h\nu$ меняется начальный уровень возбуждаемого электрона, т. е. меняется $\delta E''$, значения $\chi_{\text{ф}0}^{**}$ будут зависеть от $h\nu$. Для случая, изображенного на рис. 141, а, $\chi_{\text{ф}0}^{**}$ растет с увеличением $h\nu$. Так же как и для не прямых переходов в случае прямых $\chi_{\text{ф}0}^* > \chi$.

Утверждение о том, что в случае не прямых переходов $\chi_{\text{ф}0}$ не зависит от $h\nu$, не вполне точно. В действительности можно указать еще одну причину, способную привести к появлению зависимости $\chi_{\text{ф}0}$ от $h\nu$. Ею является изменение необратимой части работы выхода с ростом $h\nu$ [137]. Как следует из § 27 (см. также [138]), необратимая часть работы выхода зависит от скорости выходящего из эмиттера электрона. Так как при увеличении $h\nu$ возрастает кинетическая энергия фотоэлектронов, должна расти и необратимая часть работы выхода. Это явление должно проявляться также и при прямых переходах, и, следовательно, быть второй причиной зависимости $\chi_{\text{ф}0}^*(h\nu)$.

Как указано в § 31, вероятности прямых переходов гораздо больше, чем не прямых. Поэтому для тех значений $h\nu$, при которых возможны оба типа переходов, преобладающим является фотовозбуждение за счет прямых переходов. В рассматриваемом частном случае (рис. 141) это имеет место при $h\nu \geq h\nu_0^*$. При $h\nu_0 \leq h\nu < h\nu_0^*$ прямые междузонные переходы с возбуждением электронов на уровни $E \geq 0$ запрещены и в указанном спектральном интервале фотоэффект обусловлен лишь непрямыми переходами. Последний вывод нельзя, конечно, обобщать на любой полупроводник (и диэлектрик). Возможны случаи, когда $h\nu_0 = h\nu_0^*$.

Рассмотрим примесные полупроводники. Будем пренебрегать тепловым возбуждением электронов. Тогда в донорном полупроводнике с одним типом локальных уровней наивысший энергетический уровень, с которого могут возбуждаться фотоэлектроны, совпадает с уровнем примесей. Легко видеть, что в этом случае (рис. 142, а), вне зависимости от способа определения фотоэлектрической работы выхода, получим

$$\chi_{\text{ф}0} = \chi + \frac{\Delta E_{\text{д}^+}}{2}. \quad (32.6)$$

В акцепторном полупроводнике интересующий нас наивысший энергетический уровень совпадает с уровнем E_2 . Так как уровень E_0 в акцепторном полупроводнике расположен примерно посередине между локальным уровнем $E_{\text{д}}$ и верхом основной зоны (рис. 142, б),

то, также вне зависимости от способа определения $\chi_{фэ}$, имеем

$$\chi_{фэ} = \chi + \frac{\Delta E_{л-}}{2}. \quad (32.7)$$

Таким образом, и для примесных полупроводников $\chi_{фэ} > \chi$.

Очевидной причиной того, что для полупроводников $\chi_{фэ} > \chi$, является то, что $\chi_{фэ}$ определяет тот наивысший уровень энергии $E_{\max}$, с которого фотоны могут возбуждать фотоэлектроны, а в полупроводниках (а также и в диэлектриках!) этот уровень лежит ниже уровня электрохимического потенциала $E_0 = -\chi$, в то время как в металлах $E_{\max}$ и E_0 совпадают (при $T = 0$). Поэтому в общем случае можно написать

$$\chi_{фэ} = \chi + \Delta E_i,$$

где $\Delta E_i = \frac{\Delta E_{л-}}{2}$ для примесных полупроводников, $\Delta E_i = \frac{\Delta E_3}{2}$ для собственных полупроводников в случае непрямых переходов и $\Delta E_i = \Delta E_i(h\nu) = \frac{\Delta E_3}{2} + \delta E(h\nu)$ в случае прямых переходов. Напомним и о том, что фотоэлектрическая работа выхода примесного полупроводника может быть больше, чем термоэлектронная также и из-за рассмотренной в § 5 релаксации решетки после перехода электрона (принцип Франка — Кондона).

Рассмотрим специфику кривых задержки и энергетических распределений фотоэлектронов полупроводников. Для простоты ограничимся случаем, когда отсутствует зависимость $\chi_{фэ}$ от $h\nu$ и $\chi_{фэ}$ определяется по (32.3).

Для металлов максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов равна:

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h\nu - \chi.$$

Внешняя разность потенциалов $V'_н$, которую требуется приложить между эмиттером фотоэлектронов и их коллектором для того, чтобы задержать весь фототок ($i_f = 0$), определяется из условия (рис. 143, а):

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = e(V'_н + V_{крп}) = e\left(V'_н + \frac{\chi_n - \chi_a}{e}\right), \quad (32.8)$$

где $V_{\text{кпп}}$ — контактная разность потенциалов, а χ_a и χ_k — работы выхода эмиттера и коллектора. Тогда для металлического эмиттера из соотношения Эйнштейна и из (32.8) получим

$$V_H' = \frac{1}{e} (h\nu - \chi_k), \quad (32.9)$$

т. е. V_H' при данном $h\nu$ определяется лишь работой выхода коллектора χ_k и не зависит от природы металлического эмиттера.

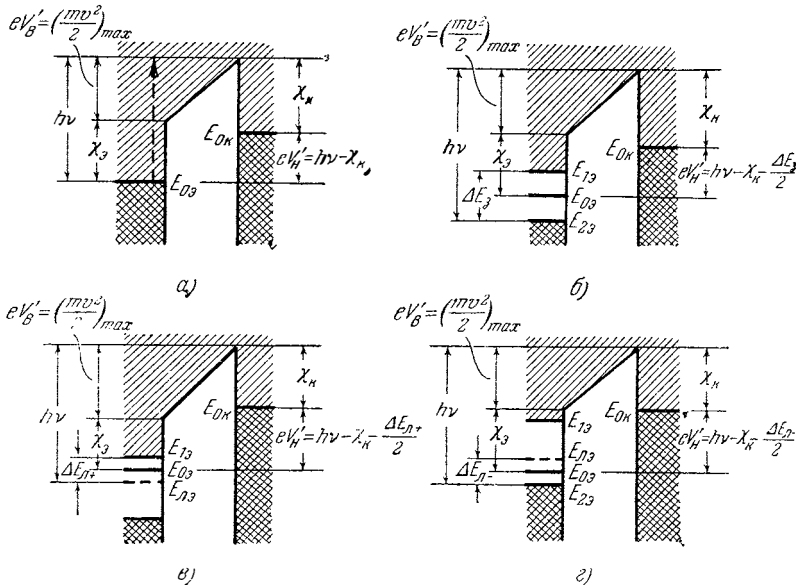


Рис. 143.

Для фотокатода из собственного полупроводника наибольшая кинетическая энергия фотоэлектронов равна

$$\left(\frac{1}{2} m v^2\right)_{\text{max}} = h\nu - \chi'_{\text{фэ}} = h\nu - \left(\chi_a + \frac{\Delta E_a}{2}\right). \quad (32.10)$$

Значение V_H' , соответствующее $i_{\text{ф}} = 0$, для полупроводников, так же как и для металлов, определяется из соотношения (32.8). Тогда из (32.8) и (32.10) для собственного полупроводника получим (рис. 143, б)

$$V_H' = \frac{1}{e} \left(h\nu - \chi_k - \frac{\Delta E_3}{2} \right), \quad (32.11)$$

т. е., в отличие от случая металлического фотокатода, внешняя разность потенциалов V_H' будет зависеть и от природы катода

через ΔE_z . Из рис. 143 видно, что для примесного полупроводника V'_n будет также зависеть от природы эмиттера, но через ΔE_z (рис. 143, ε — случай донорного полупроводника, z — случай акцепторного полупроводника).

Начало спада кривой задержки V''_n в пренебрежении полем объемного заряда фотоэлектронов и при предположении, что спектр фотоэлектронов охватывает интервал энергий от $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max}$ до нуля, соответствует внутренней разности потенциалов, равной нулю. Внешняя разность потенциалов V''_n при этом равна контактной разности потенциалов, т. е.

$$V''_n = \frac{\chi_\varepsilon - \chi_n}{e} \quad (32.12)$$

и, следовательно, при данном коллекторе, во-первых, не зависит от $h\nu$ и, во-вторых, одинакова для металлического и полупроводникового катода с одной и той же термоэлектронной работой выхода.

Ширина энергетического спектра фотоэлектронов, определяемая длиной кривой задержки ΔV_n , равна

$$\Delta V_n = V'_n - V''_n.$$

Так как V''_n для металла и полупроводника с одинаковыми χ_ε совпадают, а V'_n различаются между собой, то ΔV_n для них также будут неодинаковы. Из сравнения (32.9) и (32.11) следует, что $(\Delta V_n)_{\text{мет}} - (\Delta V_n)_{\text{полупр}} = \frac{\Delta E_z}{2}$.

Существенные различия между металлами и полупроводниками при исследовании энергетических спектров фотоэлектронов могут наблюдаться и в форме кривых задержки. Пусть зона проводимости металла и основная зона полупроводника являются простыми неперекрытыми зонами. В зоне проводимости металла плотность состояний $\frac{dZ}{dE}$ возрастает с увеличением энергии (рис. 144, а), тогда как в основной зоне полупроводника, наоборот, падает с ростом E по мере приближения к границе зоны (рис. 144, б). Тогда, если вероятность фотовозбуждения электронов мало

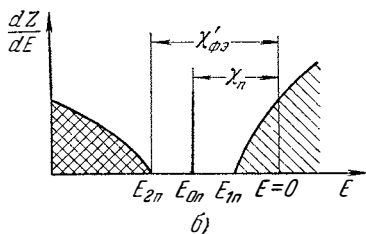
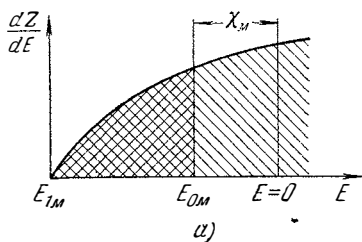


Рис. 144.

зависит от их начальной энергии E , количество электронов, возбужденных в металле, будет тем больше, чем выше E . В полупроводниках, наоборот, количество электронов уменьшается по мере роста их энергии. Поэтому если пренебречь потерями энергии возбужденными электронами при их движении к поверхности эмиттера, кривая задержки для металла должна иметь более сильный спад при напряжениях, близких к V_H' (т. е. быть выпуклой), тогда как для полупроводника более резкое падение фототока должно наблюдаться при напряжениях, близких к V_H'' (т. е. кривая задержки должна быть вогнутой). Для примесных полупроводников при таких $h\nu$, когда в фотоэффекте могут принимать участие электроны как с локальных уровней, так и из основной зоны полупроводника, кривая задержки (также в пренебрежении потерями энергии возбужденными электронами) должна иметь «ступеньку» (или несколько «ступенек», если в полупроводнике существует несколько типов локальных уровней, соответствующих различным примесям).

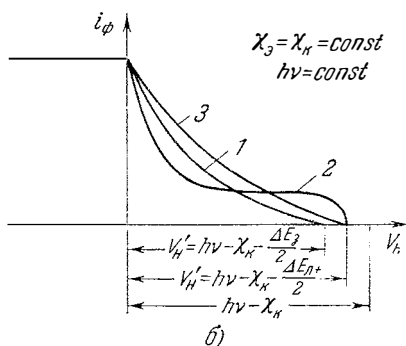
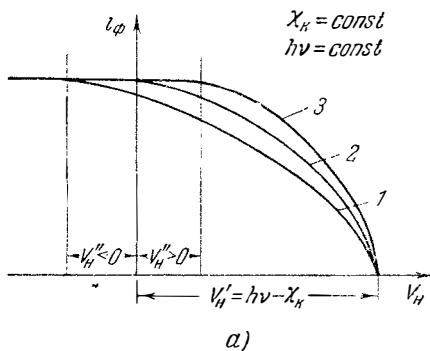


Рис. 145.

Все отмеченные различия в кривых задержки фотоэлектронов, эмитируемых металлами и полупроводниками, схематически изображены на рис. 145. На рис. 145, а показаны кривые задержки для трех металлических фотокатодов с одним

и тем же коллектором (1 — для случая $\chi_m < \chi_k$, 2 — $\chi_m = \chi_k$, 3 — $\chi_m > \chi_k$). На рис. 145, б нанесены кривые задержки для трех полупроводников: собственного (кривая 1), донорного (кривая 2) и акцепторного (кривая 3) с одинаковыми работами выхода χ_p , равными работе выхода коллектора χ_k . На обоих рисунках а и б коллектор один и тот же.

Изложенные выше соображения об энергетических распределениях фотоэлектронов из полупроводников значительно усложняются, если учесть возможную зависимость $\chi_{фэ}$ от $h\nu$, потери энергии возбужденными фотоэлектронами при их движении к поверх-

ности фотокатода. Если учесть, что в полупроводнике электроны, возбужденные светом, могут находиться в различных энергетических состояниях, то зависимость $\chi_{фэ}$ от $h\nu$ может быть весьма сложной. В металле же электроны, возбужденные светом, могут находиться только в одном энергетическом состоянии — в зоне проводимости. Поэтому зависимость $\chi_{фэ}$ от $h\nu$ в металле будет гораздо проще, чем в полупроводнике.

ности полупроводника, а также более сложную энергетическую структуру реальных полупроводниковых эмиттеров, термоионизацию примесных уровней и т. д. Теоретическое рассмотрение фотоэффекта с полупроводников дано в [125], и более подробное — в интересной работе [520].

На фотоэффект из полупроводников способны влиять поверхностные состояния электронов, что может проявляться, во-первых, непосредственно за счет фотоэмиссии электронов из этих состояний (теоретически этот вопрос рассмотрен в [139]); во-вторых, наличие поверхностных состояний может привести к появлению электрических полей в приповерхностном слое полупроводника, способных менять свойства этого приповерхностного слоя, и, следовательно, влиять на закономерности фотоэффекта. Более подробно этот вопрос рассмотрен в [136].

Рассмотрим кратко результаты экспериментального исследования фотоэффекта с полупроводников, исключая группу эффективных полупроводниковых фотокатодов, которым посвящен § 34.

К настоящему времени экспериментальному изучению фотоэмиссионных свойств подвергалось довольно большое число различных полупроводников; к ним относятся Ge, Si, Te, B, CdS, CdSe, InSb, InSe, GaAs, HgSe, HgTe и др. В большинстве опытов объектами исследования являлись поликристаллические или аморфные пленки этих веществ, напыленные в вакууме. Лишь в некоторых работах (например, [140]—[142]) исследовались сколотые в вакууме монокристаллические образцы. Изучались спектральные характеристики квантового выхода, влияние на него температуры, кристаллической структуры, работы выхода эмиттера, примесей и т. д. Измерялись зависимости фотоэлектрического тока от толщины полупроводникового эмиттера. Проводилось сопоставление фотоэлектрических и оптических характеристик фотокатодов. Значительное число исследований посвящено изучению энергетических спектров фотоэлектронов.

Проведенные исследования показали, что действительно, для полупроводников $\chi_{\text{фэ}}$, как правило, не совпадает с термоэлектронной работой выхода [143], причем в согласии с изложенным выше $\chi_{\text{фэ}} > \chi$. Лишь для исследованного в [144] HgTe при $h\nu < 4,7$ эв было получено $\chi_{\text{фэ}} < \chi$, что автор объясняет фотоэффектом с локальных уровней, не находящихся в термодинамическом равновесии с основным веществом. У подавляющего большинства исследованных полупроводников красная граница фотоэффекта лежит за пределами видимой части спектра. Для снижения $\chi_{\text{фэ}}$ ряд авторов (см., например, [142] и [145—147]) использовали метод нанесения на поверхность полупроводника тонкого (примерно, моноатомного) слоя BaO. Остается, однако, неясным, сводится ли действие слоя BaO только к понижению работы выхода,

Измерения спектральных характеристик квантового выхода $Y(h\nu)$ проведены главным образом лишь в области, прилегающей к красной границе фотоэффекта в небольшом интервале энергий фотонов, в большинстве случаев не превышающем 1—3 эв. В отличие от металлов, для которых вблизи красной границы зависимость $Y(h\nu)$ выражается одной и той же функцией Фаулера, для многих полупроводников она может быть представлена в виде

$$Y = a (h\nu - h\nu_0)^m,$$

где a и m — некоторые определяемые из опыта постоянные, характерные для каждого вещества. Для примера на рис. 146 приведены типичные спектральные характеристики $Y(h\nu)$ для некоторых из исследованных полупроводников по данным работы [140]. Видно, что квантовый выход их невелик. По порядку величины при $h\nu$, больших $h\nu_0$ на 1—2 эв, Y равен 10^{-4} — 10^{-3} эл/кв. В ряде случаев низкие значения Y обнаруживаются, несмотря на сильное оптическое поглощение [145]. Это может быть вызвано следующими двумя причинами. Во-первых, высокое оптическое поглощение полупроводника может быть обусловлено главным образом прямыми переходами электронов из основной зоны в зону проводимости на уровне $E < 0$, фотоэффект же в этой области спектра связан с непрямыми переходами на уровне $E \geq 0$, вероятность которых значительно меньше, чем прямых. Во-вторых, малая эффективность при сильном оптическом поглощении может быть объяснена большими потерями энергии возбужденными электронами при их движении к поверхности.

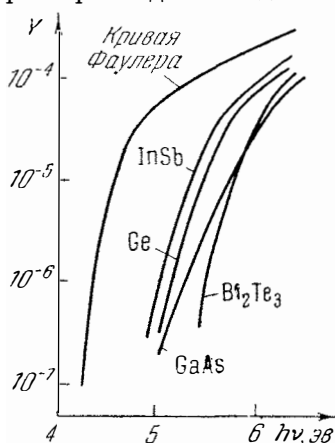


Рис. 146.

Общий характер зависимости $Y(h\nu)$ по данным некоторых авторов [142, 146] мало чувствителен к кристаллической структуре эмиттера. Так, результаты, полученные для монокристаллических образцов, поликристаллических и аморфных пленок одного и того же вещества, в ряде случаев обнаруживают большое сходство. Кристаллическая структура по [146], [148] отражается лишь на различного рода особенностях кривых $Y(h\nu)$.

Квантовый выход для таких полупроводников, как Te , InSb и др. [137], зависит от температуры, повышаясь с ее увеличением. Согласно работе [137] эта температурная зависимость $Y(T)$, возможно, обусловлена уменьшением с ростом T необратимой части

работы выхода, происходящим вследствие улучшения электропроводности.

Для примесных полупроводников по данным ряда работ (см., например, [149] и [150]) квантовый выход Y возрастает с увеличением концентрации примесей.

Исследование зависимостей фототока от толщины образца позволяет, как известно, при определенных условиях определить эффективную глубину выхода фотоэлектронов из эмиттера. По имеющимся данным для Ge [151] эта глубина выхода не превосходит 50 Å.

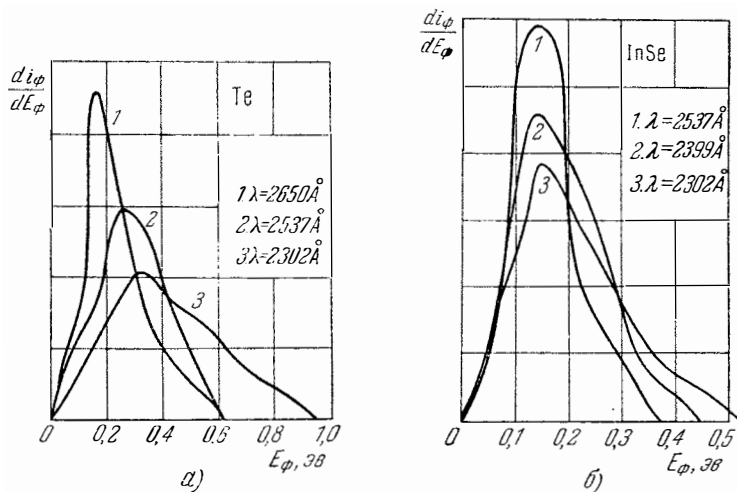


Рис. 147.

Представляют интерес результаты исследований энергетических спектров фотоэлектронов. Было показано, что для полупроводников, в отличие от металлов, действительно, V'_H зависит не только от частоты ν используемого в опыте излучения и χ_K , но и от природы исследуемого полупроводника. Сравнение V_H , измеренных у одного и того же эмиттера для разных $h\nu$, позволяет определить, учитывая формулу (32.5а), зависимость $\chi_{\text{фв}}$ от длины волны падающего излучения. В ряде работ (см., например, [143] и [144]) такая зависимость была получена. Однако в [152] она подвергается сомнению.

Отличительной особенностью энергетических спектров фотоэлектронов, эмитируемых полупроводниками, является большое разнообразие формы этих кривых. В качестве иллюстрации этого на рис. 147 показаны кривые распределения по энергиям фотоэлектронов, эмитируемых Te, InSe при облучении их светом разной частоты.

У полупроводников обычно максимум в энергетическом спектре находится в согласии с изложенным выше при меньших энергиях ($E_{\max} \approx 0,1 \div 0,6$ эв), чем у металлов, причем положение его у одних полупроводников [например, InSe (рис. 147, б)] практически не зависит от $h\nu$ падающего излучения; у других [например, Te (рис. 147, а)] он смещается в сторону больших энергий с ростом $h\nu$. Более сложной формой спектра характеризуются примесные полупроводники. Многие из наблюдающихся особенностей энергетических спектров фотоэлектронов из полупроводников в настоящее время еще не поддаются однозначной интерпретации. В большинстве случаев авторы трактуют фотоэффект как следствие фотовозбуждения падающим излучением электронов из основной зоны. При этом в литературе нет пока единого мнения относительно механизма фотовозбуждения. Так, фотоэффект из Ge рассматривается и как объемный [140], и как поверхностный [152]. В случае примесных полупроводников наряду с возбуждением электронов непосредственно с локальных уровней, предполагается возможным также экситонный механизм фотовозбуждения (см. § 33) и т. д.

§ 33. Фотоэлектронная эмиссия щелочно-галогидных соединений

Первые работы по фотоэффекту с диэлектриков были выполнены еще в 1926 г. П. И. Лукирским, Н. Куликовой и Н. Гудрис [153]. Изучалось изменение заряда частиц щелочно-галогидных солей в конденсаторе Милликена при освещении их светом разной длины волны. Был обнаружен ряд особенностей фотоэффекта с этих объектов, однако состояние теории твердого тела в тот период времени не позволило объяснить найденные закономерности. Интенсивное изучение внешнего фотоэффекта с диэлектриков, преимущественно со щелочно-галогидных соединений, началось только в пятидесятых годах. Теперь явление изучено в широком диапазоне энергий $h\nu$ фотонов. При этом найден ряд закономерностей, важных для понимания процессов фотовозбуждения электронов в твердых телах. Кроме щелочно-галогидных солей, фотоэффект исследован для некоторых других диэлектриков (например, MgO, BaO). Мы ограничимся, однако, рассмотрением фотоэлектронной эмиссии щелочно-галогидных соединений, на примере которых можно показать все особенности явления для этого класса веществ.

Напомним кратко особенности зонной структуры щелочно-галогидных соединений и особенности их оптического поглощения (более подробно см. § 5). Основной заполненной зоной в щелочно-галогидных кристаллах является *P*-зона галоида, а зоной проводимости — *S*-зона металла. Ширина запрещенной зоны составляет

запрещенной зоны для щелочно-галогидных соединений. На рис. 149 приведены примерные энергетические схемы для двух щелочно-галогидных солей, NaCl и RbJ. Коэффициенты поглощения света в максимумах собственного поглощения достигают значений примерно 10^6 см^{-1} , что соответствует глубинам проникновения фотонов в щелочно-галогидные кристаллы порядка $100 \text{ \AA}$.

Закономерности фотоэффекта зависят от частоты падающего света. При различных энергиях фотонов имеет место различный механизм возбуждения фотоэлектронов и различный механизм выхода возбужденных электронов из кристалла. Рассмотрим ха-

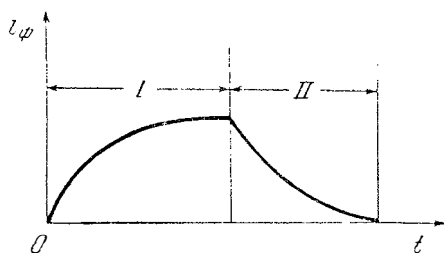


Рис. 150.

актерные особенности фотоэффекта в следующих областях спектра:

1) видимая и близкая к ней ультрафиолетовая части спектра, где энергии фотонов $h\nu$ меньше энергии образования экситона E_0 ;

2) область экситонного поглощения света, т. е. $h\nu \approx E_0$;

3) область спектра, где энергии фотонов $h\nu$ достигают и превосходят значения, равные $\Delta E_0 + \chi_{\text{ср}}$;

4) область рентгеновских лучей.

1. $h\nu < E_0$. В этой области спектра были проведены наиболее ранние исследования фотоэффекта щелочно-галогидных соединений. В этих опытах объектами исследования были напыленные пленки. В настоящее время исследования распространены и на монокристаллические образцы. Было показано, что прозрачные для видимого света кристаллы, не имеющие F -центров, при облучении фотонами с $h\nu < E_0$ не обнаруживают фотоэмиссии. Эмиссия появляется только у кристаллов, подвергнутых специальной обработке. Например, если кристалл осветить ультрафиолетовым светом, соответствующим области первого максимума собственного поглощения, затем выключить его, а после этого подвергнуть облучению светом исследуемой более длинноволновой части спектра, то можно обнаружить появление фототока при $h\nu < E_0$. Если ультрафиолетовое облучение выключать лишь на периоды времени, требуемые для измерения фототока в исследуемой области спектра, то фототок нарастает со временем при постоянной интенсивности ультрафиолетового света сначала более быстро, затем более медленно и достигает примерно постоянного значения (рис. 150, интервал I). Если освещение кристалла ультрафиолетовым светом прекратить и облучать его длинноволновым светом только в моменты измерения фототока, то наблю-

дается спадание тока со временем t , происходящее по экспоненциальному закону (рис. 150, интервал II):

$$i_{\phi} = b \exp[-at], \quad (33.1)$$

где показатель экспоненты a меняется с температурой кристалла по закону

$$a = A \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right]. \quad (33.2)$$

Здесь A и Q — некоторые константы для данного вещества.

Вместо освещения кристалла ультрафиолетовым светом его можно подвергнуть электронной бомбардировке. Такая предварительная обработка (при достаточной энергии электронов) также может привести к появлению фотоэмиссии в видимой части спектра.

Значения квантового выхода Y в рассматриваемой области $h\nu$ малы. Так, при плотности F -центров порядка 10^{19} см^{-3} значения квантового выхода Y составляют 10^{-6} — 10^{-4} эл/кв. Спектральное распределение квантового выхода схематически показано на рис. 151 (область I).

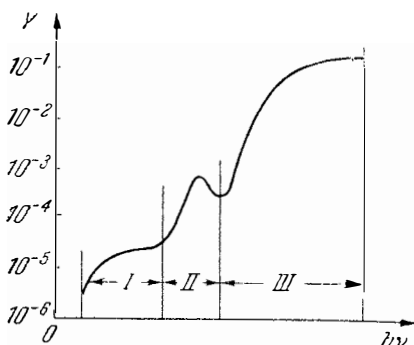


Рис. 151.

Объяснение наблюдаемых эффектов состоит в следующем.

Фотоэлектроны возникают в результате фотоионизации F -центров видимым светом и перехода электронов в зону проводимости на энергетические уровни $E \geq 0$ с последующим их выходом из кристалла. В прозрачном кристалле F -центров нет, и фотоэффект в видимой и близкой к ней ультрафиолетовой частях спектра отсутствует. Освещение кристалла светом, длина волны которого соответствует области первого максимума собственного поглощения, приводит к возбуждению в нем экситонов. Пустые металлоидные узлы захватывают электрон от экситона (который при этом разрушается), и в кристалле возникают F -центры. К появлению F -центров приводит также и электронная бомбардировка кристалла. Рост фототока со временем обусловлен увеличением числа F -центров в кристалле. Рост прекращается, когда увеличение количества F -центров уравнивается его уменьшением за счет тепловой разрядки этих центров, фотоионизации их ультрафиолетовым светом и другими процессами (см. ниже). Спад фототока после выключения ультрафиолетового света и в отсутствие облучения

длинноволновым светом обусловлен только тепловой разрядкой F -центров. Поэтому константа Q должна быть примерно равна минимальной энергии ионизации F -центров. Действительно, экспериментально найденные значения Q удовлетворительно совпадают со значениями энергии активации F -центров, определенными по оптическим измерениям. Наблюдаемые малые значения квантового выхода Y связаны с малой вероятностью фотоионизации F -центров.

Таким образом, главная особенность фотоэффекта со щелочно-галогидных соединений в видимой и близкой к ней ультрафиолетовой областях спектра состоит в зависимости фототока от предварительной обработки кристалла, приводящей к образованию F -центров. С точки зрения механизма явления главная особенность фотоэффекта заключается в сложном многоэтапном характере процесса возбуждения фотоэлектронов: сначала возбужденный из заполненной зоны электрон с появившейся в ней дыркой образуют экситон; затем электрон экситона захватывается дефектом с образованием F -центра и только уже F -центр ионизуется фотоном из видимой или близкой к ней части спектра. В случае облучения кристалла электронами, по-видимому, сначала электрон из основной зоны переходит в зону проводимости и уже из нее переходит на уровень дефекта, образуя F -центр.

2. $h\nu \approx E_a$. Явление фотоэмиссии усложняется при переходе к энергиям фотонов, соответствующим первой полосе собственного поглощения кристаллов. Для этой спектральной области исследования были проведены Апкером, Тафтом и Филиппом в течение ряда лет, начиная с 1950 г. ([154] и [155]). Объектами исследования являлись как напыленные пленки, так и монокристаллы щелочно-галогидных соединений. Оказалось, что при переходе к фотонам в области экситонного поглощения фототок для некоторых щелочно-галогидных соединений, например для KJ и RbJ , резко возрастает (примерно в 50 раз), так что квантовый выход достигает значений 10^{-4} — 10^{-3} эл/кв (см. рис. 151, область II). Фототок появляется спустя несколько секунд после начала облучения, возрастает и достигает некоторого стационарного значения, к которому относятся приведенные выше значения квантового выхода Y . Кривая зависимости квантового выхода от $h\nu$ при этом по форме подобна кривой зависимости коэффициента оптического поглощения от $h\nu$ (рис. 148, кривая A ($h\nu$)). При понижении температуры спектральная кривая квантового выхода претерпевает в основном те же изменения, что и кривая A ($h\nu$). Максимум смещается в сторону больших значений $h\nu$, возрастает, его полуширина уменьшается и он расщепляется (см. рис. 148). Мы здесь не будем останавливаться на объяснении расщепления максимума, приводимом в литературе. Параллелизм в ходе кван-

тового выхода и коэффициента оптического поглощения говорит о том, что в этой области $h\nu$ фотоэффект связан с возбуждением в кристалле экситонов. С точки зрения Апкера и Тафта [155] в этом случае наряду с описанным выше механизмом фотоионизации в игру включается еще один новый механизм возбуждения электронов (см. § 5). Возникающие экситоны не только приводят к образованию F -центров в кристалле, но они их и ионизуют, возбуждая электроны с уровней дефектов в зону проводимости и, в частности, на уровни $E \geq 0$. Естественно, что F -центры можно создать и предварительным облучением мишени, как это и было в опытах [154]. Полученные большие значения квантового выхода для ряда соединений свидетельствуют о большой вероятности ионизации F -центра экситоном, существенно превышающей вероятность прямой ионизации F -центра падающим светом. Эти явления наблюдались как для монокристаллов, так и для напыленных пленок. Отношение фототоков, обусловленных ионизацией F -центров экситонами и фотоионизацией падающими квантами, для монокристаллов больше, чем для пленок. Абсолютные же значения квантового выхода для пленок больше, чем для монокристаллов [156].

Таким образом, механизм возбуждения фотоэлектронов в области экситонного поглощения света еще более сложный, чем в случае фотоэффекта в видимой части спектра. В процессе возбуждения фотоэлектронов появляется еще один промежуточный этап — возбуждение фотонами экситонов.

Предположение о наличии экситонного механизма ионизации F -центров подтверждается исследованиями энергетических спектров фотоэлектродов. На рис. 152 представлены кривые распределения по энергиям фотоэлектронов, эмитированных пленкой RbJ [159]. (Ординаты кривой $h\nu = 6 \text{ эв}$ на этом рисунке уменьшены в 50 раз по сравнению с другими кривыми.) Как видно, энергетический спектр фотоэлектронов, вообще говоря, состоит из двух групп: группы более медленных электронов (авторы называют ее s -группой) и группы более быстрых электронов (f -группы). При этом положение максимума s -группы не зависит от энергии фото-

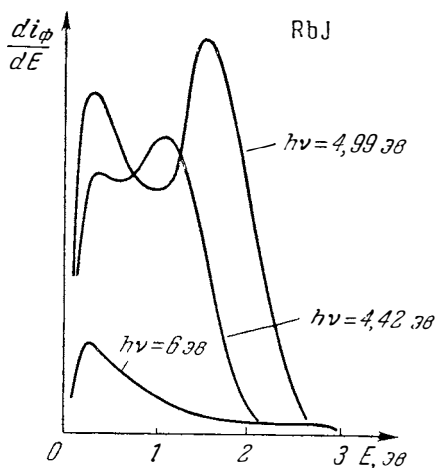


Рис. 152.

нов $h\nu$, и он находится примерно при 0,3 эв. Максимум f -группы смещается с ростом $h\nu$ к большим энергиям приблизительно по линейному закону. При сравнительно малых $h\nu$, когда возбуждение экситонов мало, в фототоке преобладает f -группа электронов. По мере увеличения $h\nu$ рост фототока идет преимущественно за счет возрастания числа электронов s -группы. В максимуме экситонного поглощения на кривой распределения фотоэлектронов по энергиям максимум f -группы почти незаметен. Все указанные закономерности получают простое объяснение, если f -группу электронов отождествить с фотоэлектронами, возникающими при непосредственной ионизации F -центров фотонами, а s -группу электронов — с электронами, возбужденными с тех же центров экситонами. При небольших $h\nu$ возбуждение экситонов мало вероятно и электронов s -группы мало. В максимуме экситонного поглощения превалирует фотоэффект, вызываемый ионизацией F -центров экситонами, и число фотоэлектронов s -группы велико по сравнению с числом электронов f -группы. С ростом энергии фотонов $h\nu$ увеличивается и энергия фотоэлектронов, возникших за счет прямой ионизации F -центров; максимум f -группы смещается к большим энергиям. Энергии экситонов примерно постоянны и независимы от энергии создающих их фотонов $h\nu$. Поэтому приблизительно неизменен и спектр электронов, возбужденных экситонами. Энергии электронов s -группы определяются разностью энергии образования экситона и энергии ионизации F -центра плюс электронное сродство, а также потерями энергии на образование фотонов в акте ионизации F -центра.

3. $h\nu > E_a$. При переходе к фотонам с энергиями $h\nu$, превышающими E_a , на кривой $Y(h\nu)$ после некоторого минимума вновь наблюдается сильный рост квантового выхода, который, по данным ряда исследований [157, 159, 160, 521], достигает значений 0,1—0,15 (а согласно последней работе [522] — даже значений 0,2—0,8). Фотоэффект наблюдается как в прозрачных (для видимой области) кристаллах, так и в кристаллах, содержащих F -центры. Квантовый выход нечувствителен к их концентрации и определяется только веществом кристалла. Очевидной причиной этого роста Y является реализация нового механизма возбуждения фотоэлектронов, а именно, непосредственного возбуждения электронов из основной зоны в зону проводимости в результате поглощения фотонов. Большой квантовый выход говорит о том, что значительная доля электронов, возбужденных светом, выходит из кристалла. Это означает, что поглощение возбужденных электронов по пути к поверхности и потери энергии на этом пути малы.

В общем случае граничная энергия фотонов $h\nu_0$, соответствующая началу фотоэффекта из основной зоны (обусловленному не-

прямыми переходами электронов), равна $\Delta E_z + \chi_{\text{ср}}$, а граница $h\nu_{\text{гр}}$ оптического поглощения, связанного также с непрямыми междузонными переходами электронов из основной зоны в зону проводимости, равна ΔE_z , т. е.

$$h\nu_0 = \Delta E_z + \chi_{\text{ср}}, \quad (33.3)$$

$$h\nu_{\text{гр}} = \Delta E_z. \quad (33.4)$$

Равенства (33.3) и (33.4) в принципе позволяют по измеренным на опыте значениям ν_0 и $\nu_{\text{гр}}$ определить электронное сродство $\chi_{\text{ср}}$. Полученные таким путем значения $\chi_{\text{ср}}$ приведены в ряде работ [158, 160]. Согласно этим данным значения $\chi_{\text{ср}}$ для разных щелочно-галогидных соединений заключены в пределах от $-0,2$ эв до $1,5$ эв. Отрицательные значения $\chi_{\text{ср}}$, определенные при использовании формулы (33.3), справедливой лишь при $\chi_{\text{ср}} > 0$, очевидно, являются результатом погрешности определения этой величины указанным выше способом, в котором небольшая величина $\chi_{\text{ср}}$ находится как разность двух больших и неточно определяемых величин $h\nu_0$ и $h\nu_{\text{гр}}$. Это, конечно, не означает, что у кристалла не может быть отрицательного сродства. При $\chi_{\text{ср}} < 0$ $h\nu_0 = \Delta E_z$, $h\nu_0 = h\nu_{\text{гр}}$, и данным методом просто нельзя измерить величину $\chi_{\text{ср}}$.

Изучение квантового выхода Y в диапазоне энергий фотонов $10-21$ эв [522] показало, что зависимость $Y(h\nu)$ в этой спектральной области сложная: на кривой $Y(h\nu)$ имеется ряд максимумов и минимумов. При этом по данным [522] указанная зависимость в большинстве случаев удовлетворительно коррелирует с особенностями кривой оптического поглощения $A(h\nu)$ щелочно-галогидных кристаллов. Для примера на рис. 153 приведены зависимости $Y(h\nu)$ и $A(h\nu)$ для KCl. Отмеченная корреляция, по-видимому, свидетельствует о том, что ход кривой $Y(h\nu)$ в рассматриваемой области $h\nu$ главным образом определяется процессами возбуждения фотоэлектронов.

Рассмотрим результаты измерений [160, 161, 521] энергетических распределений фотоэлектронов, эмитируемых щелочно-галогидными соединениями, при разных энергиях $h\nu$ фотонов. Очевидно, что фотоэлектроны, обладающие наибольшими энергиями,

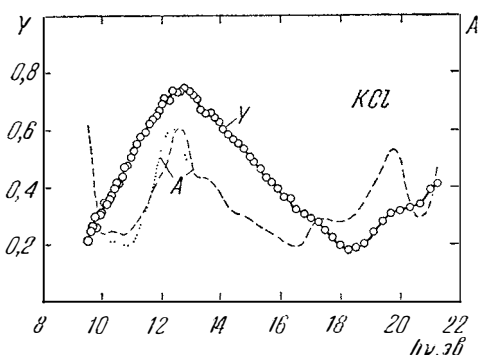


Рис. 153.

возникают при возбуждении электронов, находящихся в состояниях, соответствующих верху основной зоны, и их энергия определяется уравнением Эйнштейна:

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h\nu - (-E_2) = h\nu - h\nu_0. \quad (33.5)$$

Данные опыта находятся в удовлетворительном согласии с (33.5). Минимальными энергиями должны обладать фотоэлектроны, возбуждаемые с наиболее низких энергетических уровней. Наименший уровень в заполненной зоне, с которого могут вырываться фотоэлектроны при данной $h\nu$, очевидно, есть уровень с энергией $E' = -h\nu$, а кинетическая энергия фотоэлектронов, возбужденных с этого уровня, равна нулю. Если $h\nu > -E_3$, где E_3 — энергия, соответствующая дну основной зоны, то фотоэлектроны, вообще говоря, могут возбуждаться со всех уровней этой зоны. Наименьшая энергия электронов в момент их возбуждения равна $h\nu + E_3$. Таким образом, энергия возбужденных электронов E^* при их возбуждении фотонами с $h\nu > -E_3$ заключена в интервале (рис. 154)

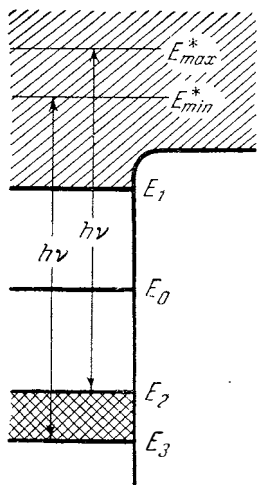


Рис. 154.

$$E_{\min}^* = (h\nu + E_3) \leq E^* \leq (h\nu + E_2) = E_{\max}^*.$$

Если потери энергии возбужденными электронами при их движении к поверхности эмиттера малы (а это, по-видимому, имеет место, учитывая большие значения Y в этой области спектра), количество выходящих из

кристалла фотоэлектронов с энергиями $\frac{1}{2}mv^2 < E_{\min}^* = h\nu + E_3$ должно быть мало. Тогда на кривой распределения фотоэлектронов по энергиям будет обнаруживаться дефицит медленных электронов. Определяя протяженность энергетического спектра фотоэлектронов, в котором не проявляется недостатка в медленных электронах, можно оценить ширину заполненной зоны. Действительно, по Филиппу и Тафту [161] для CsJ при $h\nu \approx 11$ эв обнаруживается дефицит медленных фотоэлектронов. Оцененная из этих данных ширина валентной зоны в CsJ равна примерно 3,5—4 эв. Однако по результатам этой же работы [161] не для всех исследованных в ней щелочно-галогидных соединений указанный эффект достаточно отчетливо выражен (например, RbJ).

Потери энергии возбужденными электронами могут возрасти, если энергии электронов относительно дна зоны проводимости

окажутся больше ширины запрещенной зоны ΔE_z , и они смогут взаимодействовать с электронами из заполненной зоны, возбуждая последние в зону проводимости. Такие процессы могут происходить, если энергии фотонов $h\nu$ будут больше $2\Delta E_z$. При этом в зоне проводимости вместо одного относительно быстрого электрона возникают два более медленных. Если $2\Delta E_z < h\nu < 2\Delta E_z + \chi_{\text{ср}}$, то ни один из этих медленных электронов выйти из кристалла не сможет. Если $2\Delta E_z + \chi_{\text{ср}} < h\nu < 2(\Delta E_z + \chi_{\text{ср}})$, то существует конечная вероятность выхода одного электрона и, наконец, при $h\nu > 2(\Delta E_z + \chi_{\text{ср}})$, вообще говоря, из кристалла могут выйти оба электрона. Включение нового механизма потерь энергии возбужденными электронами должно привести к резкому изменению энергетического спектра фотоэлектронов, а именно — к сильному возрастанию числа медленных электронов и уменьшению числа быстрых. Экспериментально это было подтверждено в работах [160] и [523]. В качестве иллюстрации на рис. 155 приведены кривые энергетических распределений фотоэлектронов для NaCl при трех значениях $h\nu$ по данным [160].

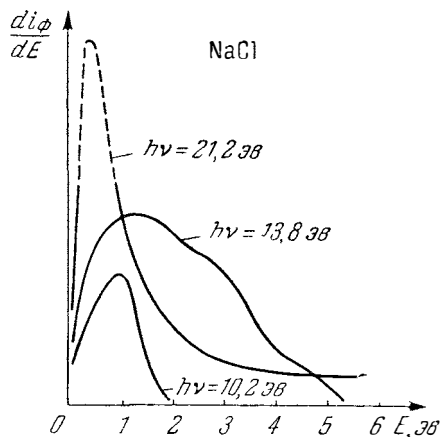


Рис. 155.

Отметим, однако, что согласно работе [523] увеличение доли медленных фотоэлектронов с ростом энергии $h\nu$ фотонов может быть также и результатом фотовозбуждения электронов из более глубоко лежащих энергетических зон кристалла.

4. Область энергий $h\nu$, соответствующая рентгеновской части спектра. Явление фотоэффекта становится очень сложным при переходе к рентгеновским фотонам. Опишем кратко его основные специфические особенности (они имеют место не только в диэлектриках, но также в металлах и полупроводниках).

При облучении твердого тела рентгеновскими фотонами может происходить возбуждение атомных электронов с различных электронных оболочек. При достаточной энергии фотонов электроны могут вырываться со всех оболочек, включая K -оболочку. Вероятности фотовозбуждения электронов с разных оболочек и энергии возбужденных электронов различны и зависят от соотношения энергии связи электрона с атомом и энергии возбуждающего фотона. Вакантные места в состояниях, соответствующих низко

лежащим энергетическим уровням, будут заполняться электронами с меньшими энергиями связи (т. е. с большими энергиями) с испусканием рентгеновских фотонов, либо быстрых оже-электронов. Таким образом, в результате поглощения рентгеновских фотонов твердым телом в нем будут возбуждаться электроны разных энергий за счет двух механизмов — фотовозбуждения и оже-эффекта.

Глубина проникновения рентгеновских фотонов может оказаться больше глубины выхода электронов, возбужденных фотонами, и оже-электронов. При этом явление фотоэффекта в большей степени, чем для фотонов в видимой и ультрафиолетовой области спектра, будет существенно определяться не только условиями возбуждения электронов, но и процессом их выхода из вещества.

Наконец, электроны, возбужденные фотонами, и оже-электроны могут обладать большими энергиями. Движущиеся в веществе быстрые электроны взаимодействуют с электронами вещества, возбуждая их. Количество вторичных возбужденных электронов может быть велико, и они будут преимущественно медленными. Поэтому роль вторичных процессов возбуждения электронов твердого тела в случае рентгеновского фотоэффекта может быть значительна.

Экспериментальные исследования рентгеновского фотоэффекта со щелочно-галогидных соединений были начаты только в последние годы [162].

§ 34. Эффективные фотокатоды [163, 164]

Внешний фотоэффект широко используется в фотоэлементах, являющихся составной частью целого ряда технических и физических приборов и установок. Чистые металлы применяются в качестве катода фотоэлемента лишь для специальных целей, так как они обладают недостаточной чувствительностью в практически наиболее важной, видимой части спектра, а также в ближних инфракрасной и ультрафиолетовой областях. Наибольшей чувствительностью, как показали многочисленные исследования различных сложных соединений, обладают полупроводниковые соединения элементов первой и шестой групп таблицы элементов Менделеева и соединения элементов первой и пятой групп. На основе соединений первого типа был разработан кислородно-серебряно-цезиевый фотокатод, а на основе соединений второго типа было создано три типа фотокатодов — сурьмяно-цезиевый, висмута-серебряно-цезиевый и многощелочной. Последние два типа фотокатодов были разработаны и внедрены в промышленность недавно.

Рассмотрим кратко способ изготовления, основные физические свойства и существующие взгляды на механизм фотоэмиссии каждого типа фотокатодов.

1. Кислородно-серебряно-цезиевый фотокатод. Кислородно-серебряно-цезиевый фотокатод состоит из серебряной подложки, промежуточного слоя из окиси цезия, содержащего избыточные атомы цезия и вкрапленные атомы или коллоидные частицы серебра, и наружного слоя адсорбированных атомов цезия. Изготовление такого фотокатода сводится к следующим операциям. Посеребренная колба хорошо обезгаживается и слой серебра тем или иным способом окисляется. Затем при температуре 120—190° С слой окиси серебра обрабатывается в парах цезия, которые тем или иным способом вводятся в колбу. Пары цезия восстанавливают окись серебра, а на поверхности окисла адсорбируется слой атомов металлического цезия. Регулируя покрытие цезием (испаряя излишек его с поверхности), добиваются максимальной чувствительности катода. Вместо цезия можно использовать другие щелочные металлы, вместо серебра — другие тяжелые металлы. Окисление можно заменить сульфированием. Однако к наилучшим результатам приводит изготовление фотокатодов на основе серебра, кислорода и цезия. Интегральная чувствительность кислородно-серебряно-цезиевых фотокатодов достигает значений 60—80 $\text{мкА} \cdot \text{лм}^{-1}$. Спектральная характеристика фотокатода показана на рис. 156 (кривая I). Как видно, она имеет два максимума: в длинноволновой части спектра при $\lambda = 7000\text{—}7500 \text{ \AA}$ и в коротковолновой при $\lambda \approx 3500 \text{ \AA}$.

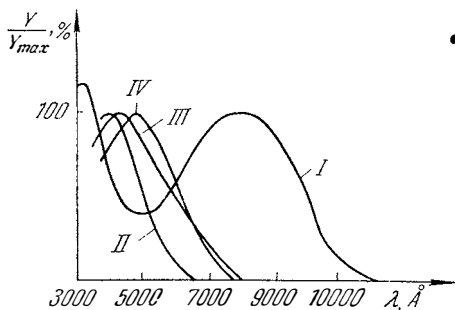


Рис. 156.

Красная граница кислородно-серебряно-цезиевого фотокатода находится обычно при 12 000—14 000 $\text{\AA}$, что соответствует работе выхода 1,0—0,9 эв; такое же значение получается при измерении работы выхода по методу контактной разности потенциалов.

Положение длинноволнового максимума, как показали исследования П. М. Морозова и М. М. Бутслова [165], зависит от толщины слоя окиси серебра; при ее увеличении максимум смещается к большим длинам волн. По данным работы [166] существенную роль в этом эффекте могут играть оптические факторы.

Квантовый выход кислородно-серебряно-цезиевого фотокатода в области его максимальной чувствительности в длинноволновой части спектра равен примерно 0,01—0,03 эл/кв. Квантовый выход и интегральная чувствительность очень сильно зависят от

технологии изготовления фотокатодов. Для этого типа фотокатода, как показали исследования П. Г. Борзяка [167], нет корреляции между кривой оптического поглощения и спектральной характеристикой.

Исследование распределения фотоэмиссии по поверхности кислородно-серебряно-цезиевого фотокатода [168] показало, что это распределение в общем случае неоднородно и зависит от длины волны λ облучающего света, а также от технологии изготовления фотокатода.

Механизм фотоэмиссии этих фотокатодов первоначально объяснялся де-Буром следующим образом [169]. Считалось, что основным источником фотоэлектронов, соответствующих фотоэффекту в длинноволновой части спектра, являются атомы цезия, адсорбированные на поверхности слоя окислов и подвергающиеся фотоионизации падающим на них светом. Положение красной границы объяснялось понижением потенциала ионизации атомов цезия адсорбционными силами. Роль слоя окиси цезия сводилась к обеспечению пополнения внешнего слоя цезия электронами из подложки фотокатода, необходимыми для нейтрализации образовавшихся ионов цезия. Коротковолновые максимумы в спектральной характеристике кислородно-цезиевого фотокатода объяснялись фотоионизацией вкрапленных в слой атомов металла подложки. Таким образом, считалось, что основная масса фотоэлектронов идет с наружного поверхностного слоя, и фотоэффект в основном определяется свойствами этого поверхностного слоя.

Опыты по зависимости фотоэмиссионных свойств кислородно-серебряно-цезиевого фотокатода от толщины слоя окиси цезия, упомянутые выше, а также обнаруженная связь между интегральной и спектральной чувствительностями фотокатода и природой исходного металла (Ag, Cu и др.) и некоторые другие факты противоречат трактовке фотоэффекта из этих катодов по де-Буру. Поэтому позднее была высказана иная точка зрения на природу фотоэффекта из кислородно-серебряно-цезиевых фотокатодов [170], исходящая из представлений об объемном характере явления. Было предположено, что фотокатод является примесным полупроводником из окиси цезия с вкрапленными в нее избыточными атомами цезия и серебра. Согласно этой схеме фотоэффект в области длинноволнового максимума обусловлен возбуждением электронов с примесных уровней атомов цезия, тогда как в области коротковолнового максимума — возбуждением электронов с примесных уровней серебра. Таким образом, фотоэлектрические свойства кислородно-цезиевого катода зависят от его объемных свойств. Адсорбированные же на его поверхности атомы щелочного металла лишь понижают работу выхода слоя полупроводника и тем самым облегчают выход фотоэлектронов.

Некоторым обоснованием для построения такой зонной схемы кислородно-серебряно-цезиевого фотокатода послужила одна из работ Ключе [171], в которой была обнаружена зависимость положения длинноволнового максимума от природы щелочного металла, входящего в катод, а положения коротковолнового максимума — от природы исходного металла.

В последние годы и эти представления о механизме работы кислородно-серебряно-цезиевого фотокатода были подвергнуты критике, главным образом в работах П. Г. Борзяка с сотрудниками [172]. Были исследованы фотоэмиссионные и оптические свойства отдельных компонентов, входящих в кислородно-серебряно-цезиевый фотокатод. На основе этих исследований сделаны следующие выводы. Фотокатод представляет собой окись цезия, в которой находятся диспергированные частицы серебра. Фотоэмиссия в основной части спектральной характеристики — в области длинноволнового максимума — обусловлена фотоэффектом из коллоидальных частиц серебра, покрытых окисью цезия. При этом фотоэмиссионные свойства катода в этой области спектра существенно зависят от размеров частиц серебра. Фотоэффект в наиболее длинноволновой части спектра вблизи красной границы вызывается эмиссией электронов из атомов цезия, и, наконец, в области коротковолнового максимума фотоэмиссия электронов связана с фотоэффектом из окиси цезия.

По-иному оценивается возможная роль серебра в работе [173]. Автор считает, что диспергированные частицы Ag не являются непосредственным источником фотоэлектронов. Однако их наличие в слое приводит к перераспределению примесей в основном веществе, что улучшает условия движения к поверхности катода возбужденных в основном веществе электронов.

По-видимому, ни одна из предложенных гипотез не имеет достаточно надежного и однозначного экспериментального подтверждения, так что механизм фотоэмиссии кислородно-серебряно-цезиевых фотокатодов до настоящего времени остается не вполне выясненным.

2. Сурьмяно-цезиевый фотокатод. Сурьмяно-цезиевый фотокатод получается обработкой парами цезия тонкого слоя сурьмы, наносимого обычно испарением в вакууме на стеклянную подложку. При этом образуется поликристаллическая пленка химического соединения, по-видимому, Cs_3Sb с адсорбированным слоем цезия на поверхности пленки и на гранях отдельных микрокристалликов Cs_3Sb . В работе [174] показано, что сурьма и цезий могут образовывать и другие фотоактивные интерметаллические соединения, однако наиболее эффективным, видимо, является соединение Cs_3Sb .

При изготовлении непрозрачных сурьмяно-цезиевых фотокатодов на стекло предварительно наносится металлическая подложка, как правило, из никеля или хрома. Иногда тонкий слой хрома наносится на стекло при изготовлении и полупрозрачного сурьмяно-цезиевого катода для уменьшения его продольного сопротивления.

Интегральная чувствительность сурьмяно-цезиевых фотокатодов составляет $40\text{--}70 \text{ мка} \cdot \text{лм}^{-1}$ для полупрозрачных катодов и $80\text{--}100 \text{ мка} \cdot \text{лм}^{-1}$ — для непрозрачных. Обработывая изготовленный фотокатод малым количеством кислорода, можно повысить его чувствительность до $100\text{--}120 \text{ мка} \cdot \text{лм}^{-1}$ в случае полупрозрачного катода и до $190 \text{ мка} \cdot \text{лм}^{-1}$ в случае непрозрачного катода. Сенсибилизировать сурьмяно-цезиевый фотокатод можно также серой. Спектральная характеристика сурьмяно-цезиевого фотокатода приведена на рис. 156 (кривая *II*). Максимум чувствительности у этих типов фотокатодов лежит при $\lambda = 4250\text{--}4750 \text{ \AA}$, а красная граница примерно при $7000 \text{ \AA}$. Сенсибилизация сурьмяно-цезиевого катода кислородом повышает его чувствительность в длинноволновой области, сдвигая красную границу до $\lambda \sim 8000 \text{ \AA}$, а в редких случаях даже до $9000 \text{ \AA}$. Максимум чувствительности при этом по данным одних авторов также смещается в более длинноволновую область, по данным других авторов — остается при тех же длинах волн, что и у катода, не сенсибилизированного кислородом. Квантовый выход для сурьмяно-цезиевых фотокатодов в максимуме чувствительности достигает значений $0,25\text{--}0,3 \text{ эл/кв}$. Исследования показали, что имеется хорошая корреляция между оптическими и фотоэлектрическими свойствами этих эмиттеров.

Сурьмяно-цезиевый фотокатод обладает полупроводниковыми свойствами; проводимость его преимущественно *p*-типа. Глубина выхода фотоэлектронов из этого типа фотокатода по данным одних авторов [175] равна примерно $250\text{--}300 \text{ \AA}$, а по данным других [176] лежит в пределах $100\text{--}1000 \text{ \AA}$.

Корреляция фотоэлектрических и оптических свойств, большие значения квантового выхода и большие глубины выхода фотоэлектронов, обнаруженные для сурьмяно-цезиевого фотокатода, убедительно говорят об объемном характере фотоэффекта из этого типа катода. Фотоэлектрическое поглощение в этом случае является, по-видимому, собственным поглощением Cs_3Sb и соответствует электронным переходам из заполненной зоны в зону проводимости на уровне $E \geq 0$. Потери энергии возбужденными светом электронами при их движении к поверхности катода обусловлены электрон-фоонными взаимодействиями. Малыми порциями потерь энергии в единичных взаимодействиях и объясняются большие глубины выхода фотоэлектронов. Характер процесса потерь энергии может измениться в случае, когда энергии воз-

бужденных электронов станут больше удвоенной ширины запрещенной зоны ΔE_z . Действительно, изучение энергетического спектра фотоэлектронов в широком диапазоне значений $h\nu$ обнаружило в нем изменение, состоящее в уменьшении относительного числа быстрых электронов и возрастании относительного числа медленных при переходе от квантов света с $h\nu < 4 \text{ эв}$ к квантам света с $h\nu \geq 4 \text{ эв}$.

Большие глубины выхода возбужденных электронов, корреляция между оптическими и фотоэлектрическими свойствами и, наконец, данные по энергетическому спектру фотоэлектронов послужили основанием высказать предположения о малом электронном сродстве у сурьмяно-цезиевого фотокатода. Была предложена простейшая зонная схема [177], согласно которой электронное сродство равно нулю, ширина запрещенной зоны — $1,9 \text{ эв}$, примесные уровни отсутствуют. Очевидно, что эта схема не может быть полной хотя бы уже потому, что в ней нет акцепторных уровней, между тем, как указано выше, сурьмяно-цезиевый катод обладает дырочной проводимостью. С этой схемой также не согласуются и данные о ширине запрещенной зоны, полученные из измерений температурной зависимости проводимости сурьмяно-цезиевого фотокатода, а также результаты исследования распределения фотоэлектронов по энергиям, описанные в работах [177] и [178]. В связи с этим были предложены и другие зонные схемы сурьмяно-цезиевого фотокатода (см. [164] и [179]). Однако и с их помощью также нельзя объяснить все многообразие экспериментальных фактов, найденных при изучении сурьмяно-цезиевого фотокатода. Таким образом, хотя в целом механизм работы этих фотокатодов и выяснен, до настоящего времени нет единой общепризнанной зонной схемы их.

3. Многощелочные фотокатоды. Изучение фотоэффекта из соединений сурьмы с натрием или калием показало, что эти соединения обладают малой чувствительностью. Однако в 1955 г. было выяснено [180], что чувствительность катодов сильно увеличивается, если сурьму подвергнуть обработке не одним, а несколькими щелочными металлами. Дальнейшие исследования показали, что из всех известных типов катодов такие катоды обладают наибольшей чувствительностью, которая в среднем равна $150 \text{ мка} \cdot \text{лм}^{-1}$. Спектральная характеристика этого типа фотокатодов показана на рис. 156 (кривая III). Максимум чувствительности находится при $\lambda = 4000 \div 4500 \text{ Å}$, а красная граница лежит при $\lambda = 8000 \div 8500 \text{ Å}$.

Разными авторами разработаны различные технологические методы получения чувствительных многощелочных фотокатодов. Например, по данным работы [181] первоначально сурьма наносится на стекло и затем последовательно подвергается обработке

калием, натрием и цезием. При этом обработка катода последним металлом — цезием — уже не меняет ни вида его спектральной характеристики, ни оптических свойств, а приводит только к повышению чувствительности. По другой технологии напыление сурьмы производится не только в начальной стадии изготовления фотокатода, но и после каждой обработки слоя щелочным металлом.

Согласно данным разных исследователей многощелочный фотокатод представляет собой сложное химическое соединение, в котором на каждый атом сурьмы приходится приблизительно три атома щелочных металлов. Катод обладает полупроводниковыми свойствами; проводимость у него — дырочная. Имеется корреляция между фотоэлектрическими и оптическими свойствами. Квантовый выход в максимуме чувствительности достигает $0,35 \div 0,40$ эв/кв. Фотоэффект, по-видимому, определяется собственным поглощением.

В последние годы разработана еще одна разновидность многощелочного фотокатода, состоящего из теллура, обработанного цезием, затем покрытого сурьмой и обработанного последовательно в парах натрия и калия [182]. Наиболее интересная особенность этого фотокатода состоит в том, что для отдельных его экземпляров удавалось получить квантовый выход, равный $0,5$ эв/кв.

4. Висмута-серебряно-цезиевый фотокатод. Висмута-серебряно-цезиевый фотокатод разработан на основе соединения Cs_3Bi . В чистом виде это соединение обладает чувствительностью в видимой части спектра, однако она мала. Окисление висмута кислородом и нанесение дополнительного слоя серебра (или сначала напыление Ag, а затем окисление) перед цезированием приводят к существенному повышению чувствительности катода, которая в среднем равна $80 \text{ мкА} \cdot \text{мм}^{-1}$. Для отдельных образцов она может достигать значений порядка $120 \text{ мкА} \cdot \text{мм}^{-1}$. Спектральная характеристика висмута-серебряно-цезиевого фотокатода приведена на рис. 156 (кривая IV). Как видно, максимум чувствительности находится при $\lambda = 4500 \div 5000 \text{ Å}$, а красная граница лежит при $\lambda = 8000 \div 8500 \text{ Å}$. Имеется корреляция между фотоэлектрическими и оптическими свойствами катодов. Квантовый выход висмута-серебряно-цезиевого фотокатода достигает значений $0,05 \text{—} 0,1$ эв/кв. Вопрос о механизме фотоэмиссии из этого типа фотокатода в литературе почти не обсуждался. По [173] висмута-серебряно-цезиевый фотокатод состоит из соединения Cs_3Bi , в котором находятся диспергированные коллоидальные частицы серебра. Эти частицы не являются центрами фотоэмиссии. Однако, так же как и в случае кислородно-серебряно-цезиевого фотокатода, наличие их в слое по [173] приводит к уменьше-

нию примесей в основном веществе. В этой схеме остается совершенно в стороне роль кислорода, наличие которого в катоде, как показали исследования, необходимо для получения чувствительных фотокатодов. Для выяснения природы фотоэмиссии висмута-серебряно-цезиевого фотокатода необходимы дальнейшие исследования.

Важной особенностью всех типов рассмотренных здесь фотокатодов является их утомление, т. е. изменение чувствительности в процессе работы. Закономерности утомления различных типов фотокатодов изучались многими исследователями. Обнаруженные экспериментальные факты очень разнообразны и их не всегда удается согласовать между собой. Однако можно указать некоторые общие для всех типов эффективных фотокатодов закономерности утомления. При утомлении происходит изменение всех основных свойств катода — меняется чувствительность, иногда спектральная характеристика, проводимость слоя, его работа выхода и др. Утомление увеличивается при возрастании анодного напряжения. Утомление зависит не от плотности тока фотоэмиссии, а определяется общим отбираемым фототоком. В случае локального освещения наблюдается утомление и не подвергавшихся освещению мест фотокатода. Кроме этих общих закономерностей, для каждого типа фотокатодов наблюдаются свои специфические особенности утомления. Так, например, для сурьмяно-цезиевого фотокатода утомление наблюдается даже при одном лишь освещении слоя (без отбора i_f). Утомление этого катода носит необратимый характер. Формирование слоя фотокатода на хромовой подложке заметно снижает эффект утомления. Для кислородно-серебряно-цезиевых, висмута-серебряно-цезиевых и многощелочных фотокатодов утомление обратимо. Восстановление чувствительности происходит при пребывании катода в темноте или при его прогреве.

В течение длительного периода времени утомление фотокатодов объяснялось по де-Буру [169]. Предполагалось, что утомление обусловлено фотоионизацией атомов цезия, находящихся на поверхности катода, и уходом положительных ионов цезия в глубь слоя. Последнему способствует электрическое поле, существующее в слое катода. Восстановление чувствительности связано с обратной диффузией цезия на поверхность катода. Многие экспериментальные факты противоречат таким представлениям. Например, значительное повышение проводимости кислородно-серебряно-цезиевого фотокатода, которое должно приводить к уменьшению падения напряжения в слое катода и, следовательно, более слабому втягиванию ионов Cs^+ в глубь катода, не изменяет сколько-нибудь значительно эффект утомления. Далее, сенсibilизация катодов кислородом, несомненно, приводящая к уменьшению

свободного цезия на поверхности катода, согласно опытным данным может сопровождаться как повышением, так и понижением чувствительности катода.

В последнее время в литературе получила распространение следующая точка зрения на природу утомления фотокатодов [173]. При изучении явления утомления нельзя рассматривать изолированно процессы, происходящие только в слое катода. Необходимо учесть взаимодействие катода с окружающей средой, так как он находится в состоянии динамического равновесия с остаточными газами и с парами щелочных металлов, всегда присутствующими в фотоэлементе. Электронная бомбардировка различных поверхностей фотоэлемента приводит к перераспределению щелочных металлов в объеме и, следовательно, новому равновесному состоянию слоя катода. Указанные процессы и являются, по-видимому, главными причинами утомления серебряно-кислородно-цезиевых, висмута-серебряно-цезиевых и многощелочных фотокатодов. Для сурьмяно-цезиевого фотокатода основную роль, по-видимому, играют электролитические процессы в слое.

ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ [183]

§ 35. Методы исследования вторичной
электронной эмиссии

Вторичная электронная эмиссия — сложное явление, определяемое многими различными взаимосвязанными процессами, протекающими в эмиттере при облучении его поверхности электронами. В потоке вторичных электронов, идущем от поверхности тела, имеются три группы электронов: упруго отраженные первичные, неупруго отраженные первичные и истинно-вторичные электроны. В соответствии с этими тремя группами электронов целесообразно различать и отдельно изучать три разных явления, из которых состоит вторичная электронная эмиссия: упругое отражение электронов, неупругое отражение электронов, истинная вторичная электронная эмиссия.

Очевидно, что упруго отраженные первичные электроны обладают теми же энергиями, что и падающие на поверхность тела первичные электроны. Благодаря этому не представляет принципиальных трудностей выделить из общего потока вторичных электронов группу упруго отраженных первичных. Сложнее обстоит дело при разделении истинно-вторичных и неупруго отраженных первичных электронов, ибо и те и другие, вообще говоря, имеют непрерывный энергетический спектр. Учитывая, однако, что истинно-вторичные электроны преимущественно медленные (см. § 39), обычно несколько условно отождествляют вторичные электроны, обладающие энергиями, меньшими 50 эв, с истинно-вторичными, а вторичные электроны, имеющие энергии больше 50 эв, — с отраженными. При таком отождествлении, естественно, пренебрегают быстрыми истинно-вторичными и медленными неупруго отраженными. Указанное общепринятое деление, очевидно, имеет смысл при не очень малых энергиях первичных

электронов E_p , по крайней мере при $E_p > 100\text{--}200$ эв. Для примера на рис. 157 приведена кривая распределения по энергиям вторичных электронов, эмитированных вольфрамом. Цифрами I, II и III обозначены группы упруго отраженных первичных, неупруго отраженных первичных и истинно-вторичных электронов соответственно.

Для более точного разделения вторичных электронов разного происхождения следовало бы, руководствуясь более конкретными соображениями относительно механизма явлений, производить разложение суммарных энергетических распределений вторичных

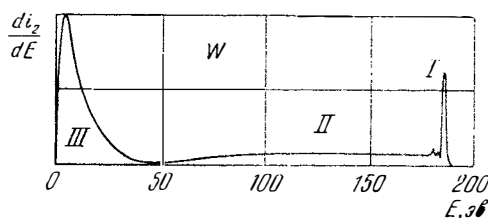


Рис. 157.

электронов на их составляющие. Примеры таких разложений описаны в работах [524] и [525].

Каждое из указанных выше явлений характеризуется своим коэффициентом. Таким образом, имеет-ся три коэффициента: коэффициент упругого отра-

жения электронов — r , коэффициент неупругого отражения электронов — η и коэффициент истинной вторичной электронной эмиссии δ . Коэффициент r равен отношению числа электронов, упруго отраженных от тела, к числу первичных электронов, упавших на него за то же время. По аналогии определяются коэффициенты η и δ . Полный коэффициент вторичной электронной эмиссии σ равен отношению числа всех вторичных электронов, испущенных и отраженных телом, к числу первичных, упавших на него за то же время. Очевидно, что

$$\sigma = r + \eta + \delta. \quad (35.1)$$

Все три коэффициента r , η и δ (а следовательно, и σ), зависят от природы тела, облучаемого электронами, от структуры его поверхности, от его агрегатного состояния и, вообще говоря, от его температуры. Кроме того, вторично-электронные свойства различных тел определяются параметрами пучка первичных электронов, в частности, энергией электронов и углом падения пучка на поверхность тела. При экспериментальном изучении вторичной электронной эмиссии исследуются зависимости коэффициентов r , η и δ от всех перечисленных выше факторов, на них влияющих.

Для понимания рассматриваемых явлений существенно изучение энергетических спектров вторичных электронов, а также распределения вторичных электронов по углам вылета. Для выяснения объемного характера явления и роли отдельных слоев

вещества, находящихся на разных глубинах, важно исследовать пленки веществ переменной толщины, нанесенные на другие вещества, и зависимости указанных коэффициентов от толщины пленок, а также изучать закономерности прохождения электронами тонких свободных пленок.

Все перечисленные выше характеристики явления вторичной электронной эмиссии, как правило, изучаются путем измерения соответствующих токов. Так, легко показать, что коэффициенты r , η и δ равны

$$r = \frac{i_y}{i_1}; \quad \eta = \frac{i_0}{i_1}; \quad \delta = \frac{i_n}{i_1}, \quad (35.2)$$

где i_1 — ток первичных электронов, i_y — ток упруго отраженных первичных электронов, i_0 — ток вторичных электронов с энергиями, большими 50 эв, но меньшими энергии первичных электронов E_p ; i_n — ток вторичных электронов с энергиями, меньшими 50 эв. Полный коэффициент вторичной электронной эмиссии, σ , равен отношению полного тока вторичных электронов i_2 к току первичных:

$$\sigma = \frac{i_2}{i_1}. \quad (35.3)$$

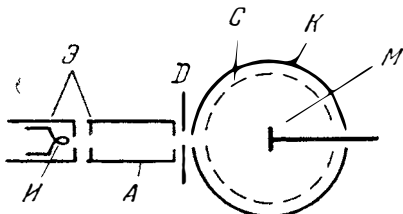


Рис. 158.

Очевидно, что измеренные таким путем коэффициенты r , η и δ отражают результаты взаимодействия с эмиттером большого числа первичных электронов и, следовательно, усреднены по этому большому числу первичных электронов. Наряду с изучением такого рода усредненных характеристик явления представляет интерес исследование элементарных актов вторичной электронной эмиссии, а именно — определение количества электронов, эмитируемых твердым телом, при падении на его поверхность одиночных электронов. В последние годы началось интенсивное изучение этого вопроса.

Рассмотрим экспериментальные методы изучения вторичной электронной эмиссии различных веществ. Экспериментальная установка состоит из прибора и измерительной схемы. Основными элементами прибора являются (рис. 158): 1) электронная пушка Э с термокатодом И, дающая сфокусированный пучок электронов нужных энергий и требуемой интенсивности; 2) мишень М, которая подвергается электронной бомбардировке и испускает вторичные электроны; 3) коллектор К — электрод, окружающий мишень и собирающий вторичные электроны; 4) — антидинаatronная сетка С — сетчатый электрод, находящийся между мишенью и

коллектором; назначение этого электрода — свести к минимуму паразитный ток, возникающий в приборе за счет вторичных электронов с коллектора (называемых обычно третичными), которые выбиваются быстрыми упруго и неупруго отраженными от мишени электронами; 5) диафрагма D — электрод, препятствующий уходу части тока вторичных электронов из системы сетка — коллектор в систему электронной пушки; кроме того, диафрагма D предназначена для запираания паразитного тока вторичных электронов с выходной диафрагмы анода A электронной пушки.

Геометрия мишени, сетки и коллектора не очень существенна при измерении σ и η . Однако она имеет решающее значение, когда

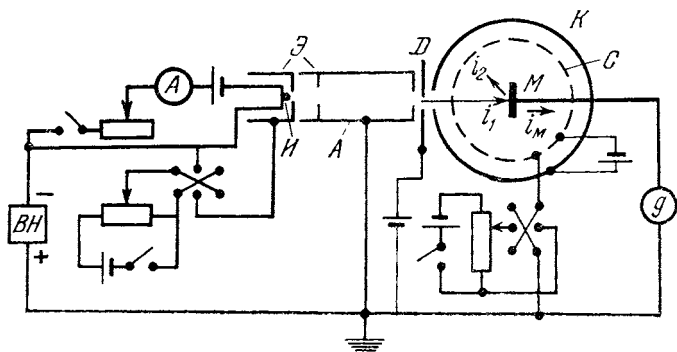


Рис. 159.

требуется определить величину r и энергетический спектр вторичных электронов. В этом случае сетка и коллектор должны быть концентрическими сферами, а мишень — монтироваться в центре сфер, и ее линейные размеры должны быть по крайней мере в десять раз меньше диаметра сетки [184, 185]. При измерении температурных зависимостей вторичной электронной эмиссии мишень должна иметь соответствующий подогреватель и измеритель температуры. При исследовании угловых зависимостей для изменения угла падения первичных электронов необходимо поворачивать мишень относительно первичного пучка.

Измерительных схем для определения коэффициентов r , η и δ известно много. Вторичная электронная эмиссия металлов и полупроводников с хорошей проводимостью исследуется обычно статическим методом. Для примера мы рассмотрим одну из измерительных схем, показанную на рис. 159. Как видно, регистрирующий прибор g находится в цепи мишени M (потенциал которой обычно равен потенциалу Земли). На сетку C может подаваться различный по абсолютной величине как положительный, так и отрица-

тельный потенциал. Потенциал коллектора K на несколько десятков вольт выше потенциала сетки. Потенциал диафрагмы D отрицателен и равен нескольким десяткам вольт. Электроны ускоряются за счет отрицательного напряжения, подаваемого на катод пушки H .

Ток i_m , протекающий в цепи мишени и измеряемый прибором g , очевидно, равен разности двух токов — тока первичных электронов i_1 и тока вторичных электронов i_2' , уходящих с мишени в цепь сетки и коллектора. Ток i_2' зависит от разности потенциалов между мишенью и сеткой. Если она положительна или равна нулю (и можно пренебречь объемным зарядом электронов), ток i_2' равен полному току вторичных электронов — i_2 , а в цепи мишени протекает ток i_m , равный

$$i_m' = i_1 - i_2. \quad (35.4)$$

Если на сетку подан отрицательный по отношению мишени потенциал V_3 , покинуть мишень смогут только вторичные электроны, энергии которых больше или равны eV_3 . Вторичные электроны с энергиями, меньшими eV_3 , вернутся на мишень. При V_3 , равном ускоряющему напряжению V_p , весь ток вторичных электронов окажется запертым, так что

$$i_m'' = i_1. \quad (35.5)$$

Если $V_3 = -50$ в, задержанными будут медленные, т. е. в соответствии с общепринятым делением истинно-вторичные электроны. И ток в цепи мишени i_m''' определится как

$$i_m''' = i_1 - i_0 - i_y.$$

При энергиях первичных электронов, больших нескольких сотен эв, ток i_y в несколько раз меньше тока i_0 . Поэтому током i_y обычно пренебрегают и полагают, что

$$i_m''' = i_1 - i_0. \quad (35.6)$$

Подавая на сетку задерживающий потенциал, отличающийся от V_p лишь на малую величину ΔV (которая определяется немонокинетичностью первичного пучка и разрешающей способностью прибора), можно запереть все вторичные электроны, кроме упруго отраженных. Тогда ток в цепи мишени i_m'''' будет равен

$$i_m'''' = i_1 - i_y. \quad (35.7)$$

Если при измерении всех токов i_m' , i_m'' , i_m''' , i_m'''' ток i_1 остается постоянным, то соотношения (35.4)—(35.7) позволяют из измеренных на опыте токов i_m' , i_m'' , i_m''' и i_m'''' определить все искомые коэффициенты σ , δ , η и r .

Как легко видеть, они равны:

$$\sigma = 1 - \frac{i'_M}{i''_M}; \quad \delta = \frac{i'''_M - i'_M}{i''_M}; \quad \eta = 1 - \frac{i'''_M}{i''_M}; \quad r = 1 - \frac{i''''_M}{i''_M}. \quad (35.8)$$

В течение довольно длительного периода времени, примерно с тридцатых и до середины пятидесятих годов, при рассмотрении явления вторичной электронной эмиссии обычно пренебрегалось неупругим рассеянием первичных электронов. В связи с этим во многих работах при определении тока первичных электронов в цепи мишени на окружающий мишень электрод подавалось задерживающее напряжение V_3 , не близкое к ускоряющему первичные электроны, а равное $50 \div 60$ в. При этом предполагалось, что $i_M = i_1$. В действительности $i_M \neq i_1 = i_0$ и определяемый при таких условиях коэффициент вторичной электронной эмиссии, теперь обозначаемый, как правило, через σ_M , равен не полному коэффициенту вторичной электронной эмиссии, а следующему выражению:

$$\sigma_M = \frac{\sigma - \eta - r}{1 - \eta} = \frac{\delta}{1 - \eta}.$$

Легко видеть, что $\sigma_M > \sigma$, и эти различия в значениях σ и σ_M тем значительнее, чем больше коэффициент неупругого отражения электронов исследуемого вещества. Поэтому, используя данные, полученные до середины пятидесятих годов, следует уточнять, о каком коэффициенте вторичной электронной эмиссии идет речь. Вопрос об измерительных схемах коэффициента вторичной электронной эмиссии и о физическом смысле коэффициентов, определяемых с использованием разных схем, рассмотрен в работах [186] и [187].

Для получения сведений о функции распределения вторичных электронов по энергиям $f(E_2)$ можно исследовать зависимость тока в цепи мишени от задерживающего потенциала — $i_M(V_3)$. Функцию $f(E_2)$ обычно нормируют либо на один падающий первичный электрон, т. е.

$$\int_0^{eV_p} f(E_2) dE_2 = \sigma,$$

либо на один вторичный электрон:

$$\int_0^{eV_p} f(E_2) dE_2 = 1.$$

Кроме того, в ряде случаев авторы при сравнении энергетических спектров истинно-вторичных электронов, эмитируемых разными веществами, пользовались такой нормировкой, при которой

дината, соответствующая максимуму кривой распределения, принималась равной единице.

Здесь мы будем пользоваться функцией $f(E_2)$, нормированной на один вторичный электрон; тогда ток i_m при задерживающем потенциале на сетке — V_3 равен

$$i_m = i_1 - i_2 \int_{eV_3}^{eV_p} f(E_2) dE_2. \quad (35.9)$$

Из (35.9) имеем

$$\int_{eV_3}^{eV_p} f(E_2) dE_2 = \frac{1}{\sigma} \left[1 - \frac{i_m(V_3)}{i_1} \right]. \quad (35.10)$$

Дифференцируя (35.10) по (eV_3) , получим

$$f(E_2) = \frac{1}{\sigma i_1} \left[\frac{d}{d(eV_3)} \{i_m(V_3)\} \right]_{V_3 = \frac{E_2}{e}}. \quad (35.11)$$

Таким образом, энергетический спектр вторичных электронов можно определить путем графического дифференцирования экспериментально измеренной кривой задержки. Так как метод графического дифференцирования обладает небольшой точностью, был разработан способ «электрического» дифференцирования, позволяющий непосредственно на экране осциллографа видеть кривую распределения вторичных электронов по энергиям [188].

Заметим, что полученный методом задерживающего поля энергетический спектр вторичных электронов может быть несколько искажен влиянием тока третичных электронов с сетки и в меньшей степени током быстрых третичных электронов с коллектора. В реальных условиях ток в цепи мишени равен

$$i_m(V_3) = i_1 - i_2(V_3) + i_{tr}(V_3).$$

Для того чтобы свести к минимуму ток третичных электронов i_{tr} , необходимо делать сетку по возможности большей прозрачности и из материала с минимальным значением коэффициента вторичной электронной эмиссии. Следует также применять коллектор с минимальным значением η (с этой целью сетка и коллектор обычно покрываются сажей). Наконец, при конструировании прибора следует выбирать возможно меньший телесный угол, под которым видна мишень с сетки и коллектора.

Рассматриваемый способ определения энергетического спектра вторичных электронов дает распределение по энергиям всех вторичных электронов, вылетевших под всевозможными углами к поверхности мишени (глобальное распределение). Существуют также методы, позволяющие определять распределения по энергиям

отдельных групп электронов с направлениями скоростей, ориентированными определенным образом к поверхности мишени. Можно, например, исследовать электроны, вылетевшие под определенным углом к нормали поверхности мишени, но при всевозможных азимутах. С этой целью коллектор разбивается на ряд колец (рис. 160) и методом задерживающего поля, приложенного между сетками C_1 и C_2 , исследуется спектр электронов, попадающих на каждое кольцо. При этом сетка C_1 электрически соединена с мишенью, а сетка C_2 является антидинаatronной. Для изучения энергетического спектра электронов, вылетевших под определенным углом по отношению нормали к поверхности и имеющих определенный азимут, обычно используется метод отклонения в магнитном поле либо метод отклонения в поперечном электрическом поле.

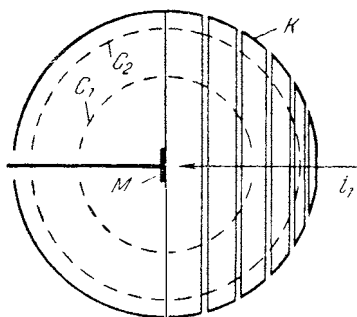


Рис. 160.

При исследовании вторичной электронной эмиссии полупроводников, а в особенности диэлектриков, возникает трудность измерения энергии первичных электронов вследствие неопределенности потенциала поверхности мишени из-за значительного омического падения потенциала

в слое эмиттера. Кроме того, у многих полупроводников и диэлектриков бомбардировка электронами вызывает изменение состава поверхностного слоя вследствие диссоциации молекул вещества мишени под влиянием ударов первичных электронов. Результатом этого является зависимость вторичной электронной эмиссии от времени бомбардировки.

При разности потенциалов катод — подложка, равной V_0 , энергия первичных электронов, падающих на поверхность мишени, определяемая пройденной ими разностью потенциалов катод — поверхность эмиттера V_p , будет равна

$$eV_p = (V_0 - jR)e,$$

где j — плотность тока сквозь слой эмиттера и R — поперечное сопротивление эмиттера, площадь сечения которого равна 1 см^2 . Если электрическое поле у поверхности мишени таково, что обеспечивает уход всех вторичных электронов от мишени, то

$$j = j_1 - j_2 = j_1 - j_1 \sigma(V_p) = j_1 [1 - \sigma(V_p)],$$

где j_1 и j_2 — плотности первичного и вторичного электронных токов. Следовательно,

$$V_p = V_0 - j_1 R [1 - \sigma(V_p)]. \quad (35.12)$$

Таким образом, разность потенциалов катод — поверхность мишени V_p отличается от легко измеряемой разности потенциалов катод — подложка V_0 .

При бомбардировке эмиттера первичным пучком электронов плотностью j_1 установится стационарное значение потенциала поверхности V_p , определяемое уравнением (35.12). В частности, для металлов $R \approx 0$ и, следовательно, из (35.12) получим

$$V_p = V_0,$$

для диэлектриков $R \rightarrow \infty$, значит,

$$\sigma(V_p) = 1,$$

т. е. равновесный потенциал поверхности диэлектрика V_p установится таким, что коэффициент σ равен единице; при этом $j_1 = j_2$ и $j = 0$. Зависимость $\sigma(E_p)$ есть кривая с максимумом, при этом для большинства веществ $\sigma_{\max} > 1$. Если в начале бомбардировки диэлектрической мишени, когда ее поверхность была еще не заряжена, на нее падали электроны с энергией eV_{02} , которым у мишени соответствует $\sigma > 1$ (точка a на рис. 161), то вследствие того, что $j_2 > j_1$, поверхность будет заряжаться положительно и V_p будет расти, пока не достигнет такого потенциала V_p'' , при котором σ станет единицей (точка ϵ ; $V_p = V_p''$). Если же начальный потенциал поверхности диэлектрика таков, что ему соответствует $\sigma < 1$, то $j_2 < j_1$, поэтому поверхность слоя эмиттера станет заряжаться отрицательно, V_p будет уменьшаться. При этом, если V_{p0} находится на восходящей ветви кривой $\sigma(E_p)$, т. е. $V_{p0} = V_{01}$ (точка δ , рис. 161), то E_p будет стремиться к нулю и электроны перестанут попадать на эмиттер. В этом случае $j_1 = 0$, $j = 0$, однако ток на коллекторе $j_2 \neq 0$, так как все электроны пучка, отразившись от потенциального барьера у эмиттера, попадут на коллектор, и измеренное эффективное значение σ будет равным единице. Если $V_{p0} = V_{03}$ лежит на нисходящей части кривой $\sigma(E_p)$ (точка z на рис. 161), то V_p , уменьшаясь, достигнет значения, соответствующего $\sigma = 1$ (точка ϵ ; $V_p = V_p''$; $j_1 = j_2$; $j = 0$).

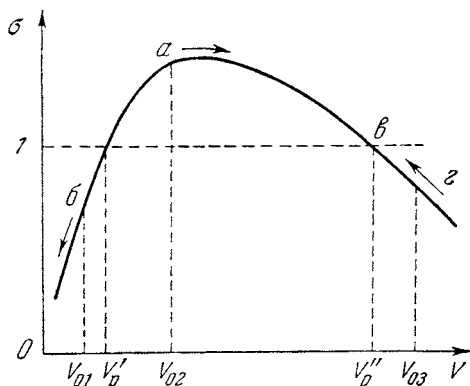


Рис. 161.

На рис. 162 схематически изображено распределение потенциала между катодом Π и подложкой мишени Π для равновесных состояний, соответствующих рассмотренным выше случаям, когда $V_0 = V_{01}$, V_{02} и V_{03} соответственно. Легко понять, что устойчивым будет лишь режим с $\sigma = 1$ на спадающей части кривой $\sigma(E_p)$ (точка e на рис. 161). Режим с $\sigma = 1$ на восходящей ветви кривой $\sigma(E_p)$ соответствует состоянию неустойчивого равновесия.

Рассмотренные процессы зарядки поверхности диэлектрика протекают, как упомянуто выше, в условиях полного отбора тока вторичных электронов. В реальных условиях эксперимента стационарное состояние, при котором ток падающих первичных

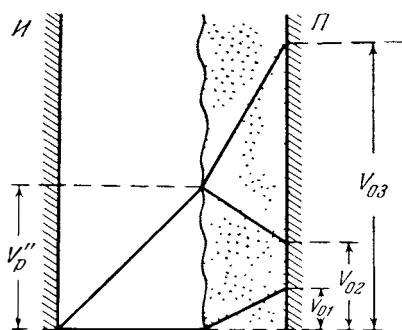


Рис. 162.

электронов равен току уходящих вторичных, для значений V_0 , при которых $\sigma > 1$, достигается обычно не за счет зарядки поверхности диэлектрика до потенциала V_p'' , а за счет неполного отбора тока вторичных электронов. Условия отбора тока вторичных электронов зависят от электрического поля $\mathcal{E}$, существующего над поверхностью мишени. При $\mathcal{E} > 0$ или $\mathcal{E} = 0$ (пренебрегая объемным зарядом электронов) имеет место полный отбор тока вторич-

ных электронов, при $\mathcal{E} < 0$ — частичное или полное его запирание. В условиях опыта пучок первичных электронов обычно падает не на всю поверхность диэлектрического слоя, а лишь на некоторую область на ней, в пределах которой и оказывается локализованным заряд на поверхности (зарядное пятно). Зарядное пятно индуцирует в металлической подложке заряды противоположного знака. Между этими индуцированными зарядами и самим зарядным пятном возникает электрическое поле. На рис. 163, а изображены линии сил, действующих на электрон в этом поле. Вопрос о поле зарядного пятна рассмотрен, например, в работе [189].

Таким образом, в этих случаях поле $\mathcal{E}$ над поверхностью мишени создается не только внешним полем $\mathcal{E}_{\text{вн}}$, зависящим от приложенной между мишенью и окружающим ее электродом разности потенциалов и от их геометрии, но также локальным полем зарядного пятна $\mathcal{E}_{\text{пят}}$. Поле пятна определяется плотностью первичного тока, длительностью облучения, емкостью между металлической подложкой и облучаемой частью поверхности мишени, а также коэффициентом вторичной электронной эмиссии мишени. Если

$\sigma > 1$, то поле $\mathcal{E}_{\text{пят}}$ для выходящих из мишени вторичных электронов является тормозящим. При $|\mathcal{E}_{\text{вн}}| < |\mathcal{E}_{\text{пят}}|$ это приводит к частичному запираанию тока вторичных электронов и, следовательно, к занижению измеренного значения коэффициента вторичной электронной эмиссии по сравнению с истинным. В стационарном состоянии, очевидно, установится такое поле пятна, при котором измеряемое эффективное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии будет равно единице. При этом равновесный потенциал поверхности диэлектрика составляет обычно десятые доли вольта или единицы вольт по отношению к потенциалу подложки.

Если электронный пучок облучает всю поверхность диэлектрического слоя, то поле пятна оказывается локализованным лишь у краев мишени (рис. 163, б). Решающую роль при отборе тока

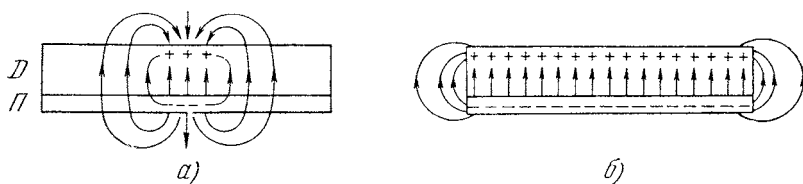


Рис. 163.

вторичных электронов в этом случае играет задерживающее электрическое поле, возникающее при облучении поверхности диэлектрика между этой зарядившейся поверхностью и окружающим ее электродом. Равновесный потенциал поверхности в этих условиях оказывается близким к потенциалу окружающего электрода. Так же как и в первом случае, измеряемый коэффициент вторичной электронной эмиссии является не истинным, а эффективным, равным единице.

Известно несколько способов борьбы с указанными трудностями. Неопределенность потенциала поверхности исследуемого вещества за счет падения напряжения в нем ΔV , равного $i_M R$, можно значительно уменьшить, если перейти к малым токам, либо по возможности снизить сопротивление исследуемых образцов. Последнее можно сделать, исследуя достаточно тонкие слои вещества или повышая температуру эмиттера. В последнем случае, очевидно, ограничиваются возможности исследования температурной зависимости вторичной электронной эмиссии. Все три указанных способа — метод слабых токов, метод тонких пленок [190] и тепловой метод [191], а также некоторые другие (например, метод двух пучков [192]) использовались ранее для исследования вторичной электронной эмиссии полупроводников и диэлектриков. Однако в них не исключено влияние разложения вещества мишени на

результаты измерений. Поэтому данные этих исследований не являются достаточно надежными. Желание свести к минимуму изменение состояния мишени в процессе измерений привело исследователей к созданию импульсных методов измерения вторичной электронной эмиссии. Наиболее совершенным из них является метод одиночных импульсов, разработанный А. Р. Шульманом и В. А. Македонским в 1952 г. [193]. Сущность этого метода состоит в том, что на исследуемую мишень посылаются единичные прямоугольные импульсы первичного тока с плотностью $10^{-9} \div 10^{-7}$ а.с.м⁻² длительностью $10^{-6} \div 10^{-5}$ сек, в течение которых она не успевает ни зарядиться, ни претерпеть каких-либо заметных изменений. В этом случае на 1 см² поверхности мишени за время одного импульса падает не более $10^5 \div 10^7$ электронов, что на 8—9 порядков меньше, чем число молекул на поверхности мишени, приходящееся на ту же площадь. Эти же соображения относятся и ко всем более глубоколежащим слоям, расположенным в пределах глубины проникновения первичных электронов.

В условиях опыта облучение мишени импульсами первичного тока осуществляется путем кратковременного отпирания электронного пучка пушки. Для регистрации импульсов тока, возникающих в измерительной цепи в момент бомбардировки мишени электронами, в простейшем случае используется осциллограф. Были созданы также специальные радиотехнические схемы, позволяющие автоматически записывать результаты измерений [194]. Метод одиночных импульсов получил широкое распространение и сыграл важную роль в выяснении основных закономерностей вторичной электронной эмиссии диэлектриков.

При исследовании вторичной электронной эмиссии, а также и других видов эмиссий существенна чистота мишеней. В особенности это относится к изучению упругого отражения электронов. С целью получения возможно более чистых исследуемых образцов перед установкой в прибор их обычно подвергают соответствующему травлению, промывке, а в приборе — прогреву до возможно более высоких температур, а иногда — ионной бомбардировке с последующим прогревом. Некоторые металлы из-за их окисления на воздухе (например, щелочные и щелочно-земельные металлы) исследовались только в виде пленок, напыленных на другие вещества в вакууме. В случае некоторых диэлектрических кристаллов наилучшим способом получения чистой мишени является скол кристалла в экспериментальном приборе в вакууме непосредственно перед измерениями [195].

В заключение настоящего параграфа рассмотрим один из методов исследования вторичной электронной эмиссии под воздействием одиночных электронов, а именно — экспериментальную установку вакуумного конденсатора Милликена [196].

Основные части прибора: конденсатор P_1P_2 , инжектор частиц $Ин$ и электронная пушка $ЭП$ расположены внутри баллона, в котором создан вакуум (рис. 164). Отрицательно заряженные частицы исследуемого вещества с зарядами q размером в несколько микрон и массой m порядка 10^{-10} — 10^{-9} г инжектируются вверх. При этом всегда существует вероятность, что хотя бы одна из частиц пройдя через отверстие в нижней пластине P_2 конденсатора P_1P_2 , попадет в него. Если сила тяжести mg этой частицы будет уравновешена электрической силой $\mathcal{E}q = \frac{V_K}{d}q$, т. е.

$$q = \frac{mgd}{V_K}, \quad (35.13)$$

где d — расстояние между пластинами конденсатора, а V_K — приложенная между ними разность потенциалов, то частица окажется «подвешенной» электрическим полем внутри конденсатора.

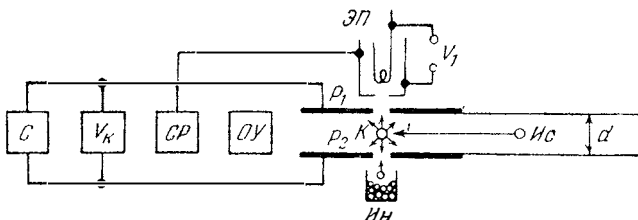


Рис. 164.

Частица освещается светом от источника $Ис$; рассеянный ею свет, пройдя оптическое устройство $ОУ$, попадает на вход фотоумножителя. Оптическое устройство регулирует световой поток, делая его зависящим от вертикальной координаты частицы внутри конденсатора. Сигнал с выхода фотоумножителя, также зависящий от мгновенного положения частицы, поступает в схему регулирования $СР$, управляющую величиной разности потенциалов V_K , подаваемой на пластины конденсатора P_1 и P_2 ; зависимость разности потенциалов V_K от времени записывается самописцем $С$. Схема регулирования $СР$ устроена таким образом, что может решать две задачи: во-первых, при попадании частицы из инжектора в конденсатор менять величину $V_K(t)$ так, чтобы «поймать» частицу и уравновесить ее между пластинами P_1 и P_2 , т. е. после исходного переходного процесса подать на пластины постоянную разность потенциалов $V_K = \frac{mgd}{q}$. Самописец при этом будет вычерчивать горизонтальную линию $V_K = \text{const.}$ Во-вторых, эта схема способствует удерживанию частицы в том

же месте в конденсаторе при изменении ее заряда q на некоторую величину Δq , т. е. изменяет разность потенциалов V_K на δV_K так, что

$$V_K - \delta V_K = \frac{mgd}{q + \Delta q},$$

откуда

$$\Delta q = mgd \frac{\delta V_K}{V_K (V_K - \delta V_K)}. \quad (35.14)$$

Изменения заряда Δq в опытах по вторичной электронной эмиссии вызываются бомбардировкой частиц первичными электронами из пушки ЭП через отверстие в пластине P_1 . Изменение разности потенциалов, удерживающей частицу, записывается самописцем C в виде ступеньки на кривой $V_K(t)$ высотой, пропорциональной скачку потенциала δV_K . Если сила первичного тока достаточно мала, то подавляющее большинство актов изменения заряда частицы будет вызвано попаданием на нее единичных электронов. Среди этих актов будут такие, при которых первичный электрон «прилипнет» к частице, не выбив из нее ни одного вторичного. Эти акты будут отличаться от других тем, что величина заряда отрицательно заряженной частицы возрастет на величину Δq , равную заряду одного электрона e , при этом V_K уменьшится (ступенька вниз). Если V_K перед этой ступенькой было равно V_{K1} , а ступенька равна δV_{K1} , то

$$e = mgd \frac{\delta V_{K1}}{V_{K1} (V_{K1} + \delta V_{K1})}. \quad (35.15)$$

Из (35.14) и (35.15) получим

$$\Delta q = e \frac{V_{K1} (V_{K1} + \delta V_{K1})}{V_K (V_K - \delta V_K)} \frac{\delta V_K}{\delta V_{K1}}, \quad (35.16)$$

т. е. число электронов N , освобожденных в результате воздействия единичного первичного электрона, определяется через измеряемые на опыте величины:

$$N = \frac{\Delta q}{e} = \frac{V_{K1} (V_{K1} + \delta V_{K1})}{V_K (V_K - \delta V_K)} \frac{\delta V_K}{\delta V_{K1}}. \quad (35.17)$$

Таким образом, методика позволяет исследовать вторичную электронную эмиссию под воздействием отдельных первичных электронов, в частности, изучать вероятности выбивания разного числа вторичных электронов одним первичным.

§ 36. Отражение электронов

Отражение электронов от поверхности твердого тела, как было указано в предыдущем параграфе, может быть упругим и неупругим. Основная масса неупруго отраженных электронов обладает непрерывным энергетическим спектром и лишь небольшая их доля соответствует электронам, испытавшим определенные (называемые обычно характеристическими) потери энергии порядка единиц и десятков эв. Наличие этих электронов проявляется в виде соответствующих пиков на кривых распределения по энергиям вторичных электронов. (Отметим, что на кривых распределения имеются также небольшие максимумы, обусловленные быстрыми истинно-вторичными оже-электронами [197]. Здесь мы их рассматривать не будем.) Таким образом, неупруго отраженные электроны могут быть разделены на две группы — электроны, отраженные с характеристическими потерями энергии, и электроны, отраженные с непрерывным энергетическим спектром. Остановимся на закономерностях и механизме упругого и неупругого отражения электронов.

1. Упругое отражение электронов. Исследование особенностей упругого отражения электронов проводилось главным образом в области малых энергий первичных электронов от десятых долей эв до десятков эв. Интерес к закономерностям упругого отражения электронов с энергиями $E \lesssim 1$ эв в значительной мере обусловлен отсутствием надежной и полной информации о величинах коэффициента отражения $\bar{R}$ термоэлектронов, стоящего в уравнении Ричардсона для термоэмиссионного тока (12.1). Отметим, однако, еще раз (см. § 17), что отождествление коэффициента отражения r направленного пучка первичных электронов с коэффициентом $\bar{R}$ для термоэлектронов, падающих изнутри тела на границу под разными углами, нигде пока не обосновано. Убедиться в совпадении или различии r и $\bar{R}$ можно было бы, по-видимому, рассмотрев, зависит ли упругое отражение электрона от тангенциальной составляющей его импульса.

Экспериментальное исследование взаимодействия электронов, обладающих малыми энергиями, с твердыми телами встречает значительные трудности. Они связаны прежде всего с формированием сфокусированного достаточно монокинетического пучка медленных электронов. Разброс по энергиям ΔE электронов в пучках, даваемых электронными пушками стандартных конструкций с вольфрамовым термокатодом, составляет обычно около 0,8 эв. Поэтому при работе с электронами, обладающими энергиями, меньшими 1—2 эв, для получения надежных результатов необходимо прибегать к специальным мерам по монокинетизации

электронов пучка. Кроме того, на движение медленных электронов влияет магнитное поле Земли, а также другие возможные магнитные поля. Поэтому при точных измерениях их необходимо компенсировать, что обычно делается с помощью катушек Гельмгольца.

Особые требования предъявляются к чистоте изучаемых поверхностей (см. ниже), а в связи с этим и к вакуумным условиям. Значительные искажения могут вносить поля пятен, существующие над поликристаллическими образцами. Медленные электроны, приближаясь к мишени с поликристаллической поверхностью, могут претерпевать дополнительное электростатическое отражение на потенциальном рельефе поля пятен. Этот эффект приводит к завышению измеряемых величин r , а также может исказить сам вид зависимости $r(E_p)$ при достаточно малых E_p [526]. Поэтому для получения данных, характеризующих упругое отражение электронов непосредственно от границы твердого тела с вакуумом (либо от некоторого приповерхностного слоя тела конечной толщины), необходимо работать с монокристаллами. Исследование монокристаллических образцов ведется, главным образом, лишь в последние годы [526, 198—200, 205, 527].

Учет всех перечисленных выше факторов, казалось, позволил получить в течение последних 6—8 лет достаточно надежные экспериментальные данные по упругому отражению электронов в области энергии 1—100 эв. Было показано, что для всех исследованных веществ при энергиях электронов, меньших 4—8 эв, основная часть вторичных электронов, эмитируемых мишенью, является упруго отраженной. Упругое отражение уменьшается по мере обезгаживания и очистки эмиттера.

Для чистых прогретых монокристаллических эмиттеров (металлов, полупроводников и диэлектриков) зависимость $r(E_p)$ имеет сложный немонотонный характер — на кривой $r(E_p)$ обнаруживается ряд максимумов и минимумов [198—200]. Согласно данным большинства работ наиболее отчетливо выделяется первый максимум, расположенный для разных веществ обычно в интервале энергий 3—6 эв. Абсолютные значения r в области первого максимума для металлов, как правило, ниже таковых для диэлектриков. Так, для металлов $r_{\max}$ по данным разных авторов достигает значений 0,1—0,4, тогда как для диэлектриков — 0,5—0,8. При энергии электронов $E_p \approx 1$ эв значения r лежат в интервале $\sim 0,05$ —0,2. На рис. 165, а и б приведены в качестве иллюстрации зависимости $r(E_p)$ для граней (110) и (112) монокристаллов W [198] и для монокристаллов NaCl [199].

Отмечая общую тенденцию изменения r в интервале энергий 1—100 эв, следует подчеркнуть уменьшение r с ростом E_p .

Коэффициент упругого отражения электронов чувствителен к структуре поверхности, так что для одного и того же вещества

(например, для W [198, 205] и Ge [200]) он оказывается различным для разных граней монокристаллов. По данным работы [198] r выше для граней с плотной упаковкой. Для диэлектриков, а именно — щелочно-галогидных соединений, r уменьшается при переходе от прозрачных кристаллов к окрашенным. Покрытие поверхности металла моноатомной пленкой чужеродных атомов

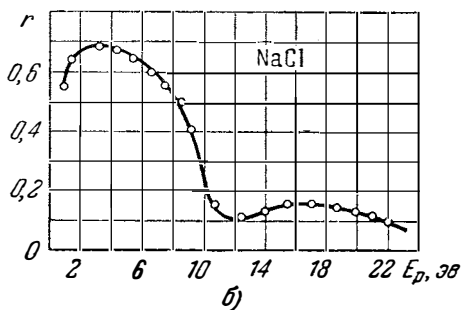
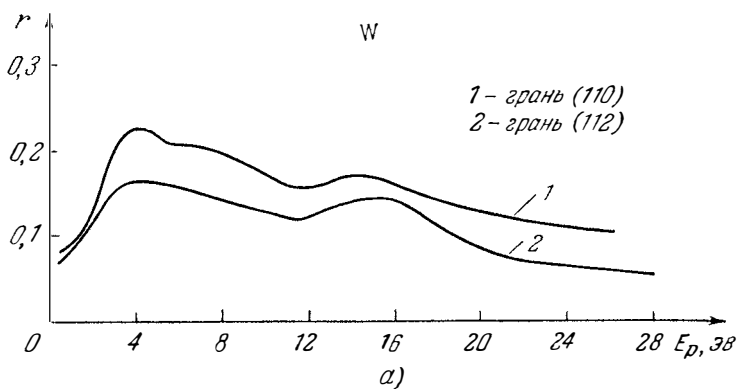


Рис. 165.

(например, покрытие вольфрама атомами Ba или BaO [527]) существенно изменяет величину коэффициента упругого отражения.

Согласно единственным известным нам данным работы [198] коэффициент упругого отражения электронов от монокристалла W практически не зависит от угла падения электронов на поверхность мишени, по крайней мере при $E_p \approx 6-18$ эВ. Если этот результат правилен, а не связан с какими-либо погрешностями эксперимента, например, с некоторой шероховатостью мишени, то из него вытекает важный вывод об определяющей роли в области малых энергий полной энергии электрона, а следовательно, и

полного импульса, при отражении от границы тела (а не одной лишь его нормальной составляющей, как это обычно принято считать).

Приведенным данным противоречит опубликованная в 1965 г. работа [528]. В связи с этим вопрос о достоверности численных значений коэффициентов r при энергиях электронов порядка десятых долей эв и единиц эв до настоящего времени фактически не решен.

Почти отсутствуют данные об упругом отражении электронов с энергиями, равными сотням и тысячам эв. Согласно работе [529] коэффициент r для металлов при этих энергиях составляет 2—3%.

Измерение коэффициента r в процессе нанесения атомов одного металла на другой, также проведенное в работе [529], показало, что толщина приповерхностного слоя металлов, ответственная за процессы упругого отражения электронов, не превышает двух атомных слоев.

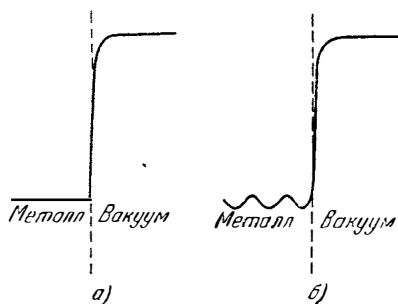


Рис. 166.

Рассмотрим кратко существующие теории упругого отражения электронов. До последних лет наиболее распространенным был взгляд на упругое отражение электронов как на квантовомеханическое отражение электронных волн на потенциальном пороге,

существующем на границе тела. Соответствующие расчеты для одномерной модели наиболее полно были сделаны Мак-Коллом [201]. Мак-Колл предположил, что взаимодействие электрона с твердым телом описывается с помощью сил электрического изображения. Потенциал внутри тела полагался постоянным (рис. 166, а) либо периодически изменяющимся (рис. 166, б). Для обеих моделей теоретические значения коэффициента упругого отражения оказались более чем на порядок меньше экспериментально измеренных. Зависимость $r(E_p)$ для первой модели получилась монотонно убывающей, для второй — на плавно спадающей кривой $r(E_p)$ появились очень резкие пики (для которых $r = 1$), соответствующие условиям отражения Вульфа—Брэгга на периодическом потенциале внутри тела. При этом положение максимумов и их ширина не совпали с экспериментально обнаруженными.

Привлечение к рассмотрению упругого отражения электронов на одномерном потенциальном пороге квантовомеханических представлений о силах электрического изображения [202] привело

к несколько лучшему согласию выводов теории с опытными фактами. Однако и в этом случае совпадение нельзя признать достаточно удовлетворительным. Отражение на барьере, конечно, имеет место. Однако, по-видимому, не этот механизм играет определяющую роль в упругом отражении электронов рассматриваемых энергий.

По-иному решается проблема упругого отражения электронов в работе Д. И. Блохинцева и С. И. Драбкиной [203]. Они рассмотрели прохождение электронных волн, распространяющихся по нормали к поверхности (ось x), через потенциальный порог на границе тела с учетом периодического хода потенциала на этой границе в плоскости (yz). При этом оказалось, что плоская волна дает проходящие и отраженные блоховские волны, распространяющиеся не только по оси x , но и под некоторыми углами к ней (дифракционные максимумы от двумерной решетки). Зависимость $r(E_p)$ получилась не монотонная, а имеющая ряд максимумов и минимумов. К сожалению, из этой теории не могут быть вычислены абсолютные значения коэффициента упругого отражения.

Несколько иная картина упругого отражения электронов от твердых тел может быть дана, исходя из рассмотрения рассеяния электронных волн на отдельных атомах кристалла с учетом их интерференции. На первый взгляд кажется, что этот механизм надо исключить, так как рассеянные волны де-Бройля будут когерентны и в результате интерференции их усиление будет происходить лишь при выполнении условия Вульфа — Брэгга: $2d \sin \varphi = n\lambda$. Для волн, не удовлетворяющих этому условию, интерференция уничтожит рассеянные волны. Таким образом, отражение этой природы, казалось бы, должно иметь место лишь для некоторых дискретных значений E_p и дискретных углов падения φ_n первичного пучка. Опыт же показывает, что упругое отражение электронов имеет место при любых E_p и при любых φ . Однако условие Вульфа — Брэгга есть условие для объемной дифракции, и оно выполняется лишь в том случае, если все рассеянные в объеме кристалла волны когерентны между собой. Между тем, взаимодействия электронов в твердом теле с другими электронами, с фононами и с дефектами приводят либо к изменению фазы электронной волны, либо к изменению и фазы, и длины волны, т. е. к нарушению когерентности. Поэтому, как указал Деккер [204], упругое отражение электронов от кристалла, обусловленное дифракционными явлениями, может происходить только за счет интерференции рассеянных электронных волн, возникающих лишь в тонких приповерхностных слоях кристалла. Толщина этих слоев, очевидно, примерно равна длине свободного пробега электронов относительно неупругого рассеяния, которая не превосходит нескольких атомных слоев. При таких условиях

интерференция рассеянных электронных волн происходит не так, как от объемной трехмерной решетки, а как от нескольких атомных слоев. В этом случае закономерности интерференционных явлений ближе к таковым для плоской двухмерной решетки, а тогда отражение электронных волн имеет место при любых углах падения и для любых длин волн (см., например, § 34, [1]). В работе [205] произведены расчеты коэффициента упругого отражения, исходя из интерференции электронных волн от двухслойной решетки атомов вольфрама для граней (100), (110) и (112). Авторы получили численные значения r , по порядку величины хорошо согласующиеся с экспериментальными. Расчетная кривая $r(E_p)$ имеет ряд максимумов, положение некоторых из них также удовлетворительно совпадает с данными опыта.

Рассмотренный механизм упругого отражения электронов, по-видимому, ответствен за появление значительной доли упруго отраженных электронов. Конечно, полная теория должна включить и другие возможные механизмы отражения электронов, в частности, отражение на потенциальном пороге.

Для диэлектриков по данным работы [206], кроме того, существенным может оказаться квазиупругое отражение медленных электронов на фононах. Как известно, при рассеянии электронов на тепловых колебаниях решетки потери энергии малы (порядка сотых долей ε), импульс же может изменяться очень сильно. Обратная пропорциональность вероятности соударения электрона с фононом энергии электрона должна приводить к уменьшению числа электронов, квазиупруго отраженных на фононах, с ростом E_p . С другой стороны, уменьшение вероятности захвата электрона дефектом кристалла с ростом E_p должно, наоборот, способствовать увеличению количества отраженных на фононах электронов. Увеличение числа электронов с ростом E_p может происходить и за счет того, что рассеянные на колебаниях решетки электроны падают на потенциальный порог под всевозможными углами к поверхности кристалла; при этом телесный угол, в пределах которого электроны могут выходить из кристалла, увеличивается по мере роста E_p . Конкуренция всех трех указанных процессов может также привести к появлению немонотонного характера хода кривой $r(E_p)$. К сожалению, никакого расчета для фононного механизма возникновения упруго отраженных электронов, позволяющих оценить роль этого механизма, произведено не было.

2. Неупругое отражение электронов с характеристическими потерями энергии [2, 207]. Количество электронов, отраженных с характеристическими потерями энергии, в потоке отраженных электронов и тем более в общем потоке вторичных электронов малó. Однако изучение этого явления существенно как для выяс-

нения закономерностей взаимодействия электронов с твердым телом, так и для получения знаний о строении твердого тела, поскольку в этом случае мы имеем дело с электронами, испытывавшими элементарные акты взаимодействия с веществом. Наличие неупруго отраженных электронов с характеристическими потерями энергии было обнаружено еще в 1924 г. Беккером [208] при исследовании энергетического спектра вторичных электронов. Автор нашел в нем небольшие дискретные пики, отстоящие на расстояния порядка единиц и десятков эв от максимума, обусловленного упруго отраженными электронами. Энергии этих групп электронов E_{gi} отличались от энергии первичных электронов E_p на определенные, характерные для вещества мишени и независимые от E_p величины ΔE_i , т. е. $E_{gi} = E_p - \Delta E_i$. Этот факт послужил основанием для отождествления электронов этих групп с первичными электронами, испытывавшими единичные взаимодействия с твердым телом, сопровождающиеся потерями характеристических порций энергии ΔE_i .

Интенсивное изучение неупругого отражения электронов с характеристическими потерями энергии началось только с пятидесятых годов. Характеристические потери энергии, возникающие в результате элементарных актов взаимодействия электрона с веществом, можно наблюдать не только при отражении электронов от твердых тел, но и при прохождении ими тонких слоев вещества. При этом, как показал опыт, при работе с пленками толщиной от нескольких десятков до нескольких тысяч Å (это минимальные толщины свободных пленок, которые удавалось получить в этих исследованиях) энергии электронов должны быть порядка нескольких десятков кэв. Анализ распределения по энергиям электронов, потерявших единицы и десятки эв при их начальной энергии, равной десяткам кэв, потребовал разработки специальных экспериментальных приборов, обладающих исключительно высокой разрешающей способностью [209—211]. Наибольшее распространение в исследованиях характеристических потерь методом прострела пленки получил энергоанализатор, действие которого основано на использовании внеосевой хроматической аберрации электростатической цилиндрической линзы. Впервые такой анализатор был применен Молленштедтом в 1949 г. [209].

Методом прострела пленок была выполнена большая часть работ по изучению характеристических потерь энергии. Одна из основных трудностей, с которой приходится сталкиваться при постановке такого рода исследований, состоит в изготовлении тонких свободных пленок. Обычно их получают во вспомогательном приборе путем напыления в вакууме на соответствующие подложки. Подложки, как правило, затем удаляют, растворяя их в специальных растворителях. Исследуемую пленку при

этом вылавливают на мелкоструктурную сетку и устанавливают в измерительный прибор. Вынос пленки в атмосферу воздуха может приводить к ее загрязнению и, в частности, к окислению ее приповерхностных слоев. Поэтому указанный метод изготовления пленок налагает существенные ограничения на выбор исследуемых объектов. Он, например, вообще не пригоден в случае быстро окисляющихся веществ, в частности, щелочных металлов. Его также трудно реализовать и в случае малолетучих веществ.

Метод отражения в этом отношении имеет преимущество, так как позволяет, во-первых, напылять пленки исследуемых веществ внутри измерительного прибора и, во-вторых, при изучении массивных образцов — прогревать их до высоких температур. В этом случае, однако, повышаются требования к чистоте поверхности мишени, так как электроны с характеристическими потерями энергии возникают лишь в тонком приповерхностном слое.

В последние годы появилась целая серия работ группы авторов [531], посвященная исследованию характеристических потерь энергии, отраженных от твердых тел. Измерения проведены при энергиях порядка $k\text{эВ}$ с помощью электростатического анализатора Юза—Рожанского. Основная ценность указанных работ состоит в том, что в них получены результаты для большого числа веществ в единообразных условиях эксперимента.

К настоящему времени характеристические потери энергии измерены для значительного количества веществ, примерно, для 35 элементов (главным образом, металлов) и более чем для 25 соединений. К ним относятся многие окислы (например, MgO , BeO , Al_2O_3 , Cu_2O и т. д.), все щелочно-галогидные соли, некоторые полупроводниковые соединения (например, InSb , BiTe_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , PbSe и т. д.), ряд сплавов ($\text{Ag} - \text{Al}$, $\text{Al} - \text{Mg}$) и т. д.

Значения характеристических потерь энергии ΔE_i , определенные разными авторами для одних и тех же веществ, в основном удовлетворительно согласуются друг с другом. Расхождения в величинах ΔE_i , как правило, не превышают примерно 1 эВ. Однако в ряде случаев некоторые из потерь, обнаруженные в одних работах, не найдены в других. Ниже приведена сводная табл. 5 характеристических потерь энергии для 35 элементов по данным работ [531], взятая из [212].

Для многих веществ наблюдаемые характеристические потери приближенно кратны некоторой минимальной потере энергии. Например, подобная картина всегда отчетливо воспроизводится в случае Al . В работах, выполненных методом прострела пленок, авторам удалось наблюдать в энергетических спектрах до 7—8 максимумов такого рода (см. рис. 167, [532]).

Т а б л и ц а 5

z	Элемент	Характеристические потери *) энергии (эв)						
3	Li	4,7	8,2					
4	Be	11,9	19,9	39,4	58,4			
11	Na	4,1	5,4	9,6	11,3	15,3; 17,1	23,0; 28,9	34,7
12	Mg	7,1	10,6	17,8	21,3	28,4	31,9	
13	Al	10,3	15,3	20,5	25,6	30,5	41,1	46,1
19	K	3,1	6,9	10,8	14,7	22,2	30,9	37,7
20	Ca	3,4	8,8	12,5	17,8	27,4	36,9	45,6
22	Ti	5,5	17,6	36,6	48,3	61,8		
23	V	5,4	21,6	41,9	51,6	67,4		
24	Cr	4,9	9,3	24,3	35,7	47,6	57	75,9
25	Mn	10,2	21,0	41,8	52,0	82,2		
26	Fe	5,3	8,0	15,8	23,0	56,6		
27	Co	4,6	8,2	17,9	25,7	62,5		
28	Ni	4,3	8,3	19,5	27,1	68,0		
29	Cu	4,5	7,6	19,1	27,3	77,4		
30	Zn	8,6	17,0					
31	Ga	10,2	13,9	20,4	24,1	28,0		
32	Ge	11,1	16,4	27,5	32,5	48,8		
33	As	7,6	12,6	20,2	40,1	45,9		
34	Se	5,4	14,2	18,8	37,7	55,5		
40	Zr	3,4	18,2	32,2	41,6	57,1		
46	Pd	6,8	16,0	20,2	25,5	31,9		
47	Ag	4,1	7,3	17,2	25,0	33,5		
48	Cd	7,8	15,2	23,4	68,2			
49	In	8,7	11,3	17,4	20,0	22,7		
50	Sn	10,4	14,1	24,7	27,8	38,6	41,9	
51	Sb	11,3	15,9	26,5	32,5	48,8		
52	Te	5,2	11,8	17,9	29,1	33,8	41,5	50,5
56	Ba	2,5	6,5	9,2	15,9	24,9	31,7	
74	W	10,6	24,3	43,3	52,8			
78	Pt	6,2	14,3	24,4				
79	Au	6,3	16,0	25,8	32,6			
81	Tl	4,9	16,9	19,7				
82	Pb	10,6	13,9	20,1	23,3	27,5	42,5	
83	Bi	9,9	14,7	24,8	29,0			

*) Основная, наиболее отчетливо выраженная потеря для каждого вещества подчеркнута; потери, кратные основной, не выделены.

При изучении характеристических потерь энергии методом отражения количество наблюдаемых кратных пиков всегда меньше.

Ширина максимумов (ΔE_i), соответствующих характеристическим потерям, всегда больше ширины максимума, соответствующего электронам, не испытавшим потерь энергии, и, вообще говоря, различна в разных веществах, а иногда даже в одном и том же веществе, но для разных характеристических потерь. Например, для Al, как это видно из рис. 167, типичны узкие резкие максимумы, для Cu, наоборот, характерны широкие полосы потерь энергии.

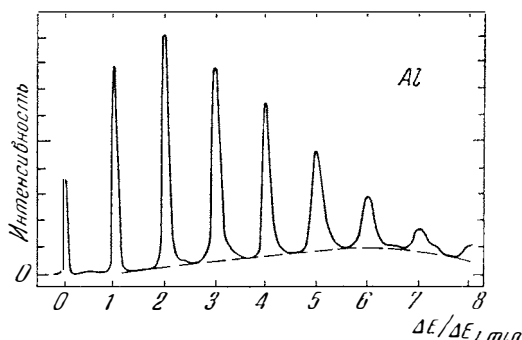


Рис. 167.

Для данного вещества величины ΔE_i не зависят от угла падения электронов и почти не зависят от угла их вылета. Наблюдается корреляция между значениями ΔE_i в разных веществах и значениями постоянных решеток a этих веществ:

$$\Delta E_i \sim \frac{1}{a^2}.$$

Сравнение спектров характеристических потерь для поликристаллических и аморфных пленок Ge [533] и As [534] обнаружило небольшой сдвиг максимумов одного спектра относительно другого. Это смещение линий потерь авторы связывают с различием плотности вещества в аморфном и поликристаллическом состоянии. Имеются указания [535, 536] на сходство основных характеристических потерь энергии для данного вещества в жидком состоянии.

Исследовалась температурная зависимость характеристических потерь энергии [537, 538].

В ряде случаев обнаружено сходство в спектрах характеристических потерь энергии металлов и их соединений.

По-видимому, существует несколько механизмов взаимодействий электронов с твердым телом, приводящих к характеристическим потерям энергии. Во-первых, такие потери энергии могут быть следствием парного взаимодействия первичного электрона с электроном твердого тела, в результате которого электрон тела совершает соответствующий междузонный переход.

Во-вторых, характеристические потери энергии могут возникать в результате взаимодействия первичного электрона с коллективом взаимодействующих друг с другом электронов тела, следствием чего является возбуждение этого коллектива. Эти возбуждения проявляются в коллективных колебаниях электронного газа, образуемого электронами тела (плазменные колебания) (см. § 5). Энергии таких колебаний дискретны. Поэтому дискретны и потери энергии первичными электронами, идущие на возбуждение этих колебаний.

Многие выводы обеих теорий характеристических потерь энергии совпадают между собой. Это существенно затрудняет во многих конкретных случаях решение вопроса о том, связаны ли наблюдаемые характеристические потери энергии с междузонными переходами электронов твердых тел или они обусловлены возбуждением плазмонов в твердых телах.

3. Неупругое отражение электронов с непрерывным энергетическим спектром. Рассмотрим основные закономерности неупругого отражения электронов. Так как за неупруго отраженные электроны, как указано выше, обычно принимаются вторичные электроны с энергиями, большими 50 эв, исследование явления неупругого отражения электронов производится, начиная с энергий падающих электронов порядка 100—200 эв. Что касается верхнего предела значений энергий E_p , то здесь мы ограничимся энергиями, не превосходящими нескольких сотен кэв. Поскольку число неупруго отраженных электронов в рассматриваемой области E_p по крайней мере в несколько раз превосходит число упруго отраженных, постольку при экспериментальном исследовании, как правило, принимают, что все электроны, отразившиеся от тела, являются неупруго отраженными.

Коэффициент неупругого отражения электронов зависит от энергии первичных электронов. При всех энергиях для всех веществ при нормальном падении первичного пучка на поверхность мишени $\eta < 0,5$ [213—215]. При этом в области небольших энергий порядка сотен, а иногда и тысяч эв, энергетическая зависимость η сильная, тогда как при больших энергиях порядка единиц и десятков кэв она выражена слабо. Значения энергии, при которых наблюдается ослабление зависимости η (E_p), возрастают при увеличении порядкового номера элемента. В области сильных изменений коэффициента неупругого отражения электронов для

всех исследованных элементов он увеличивается при возрастании E_p . В области слабых изменений η для веществ с большими порядковыми номерами Z при E_p , не превосходящих сотен кэв, продолжается рост η при увеличении E_p и, наоборот, для веществ с малыми Z η уменьшается при возрастании E_p , т. е. для них зависимость $\eta(E_p)$ изображается кривой с максимумом.

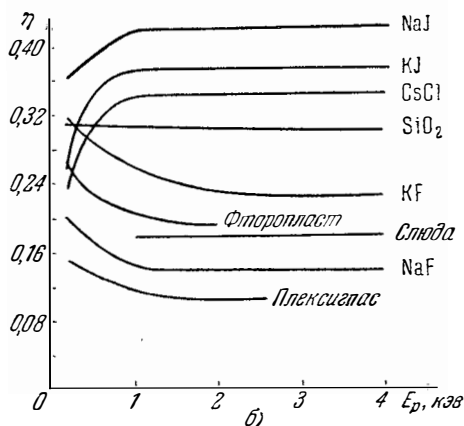
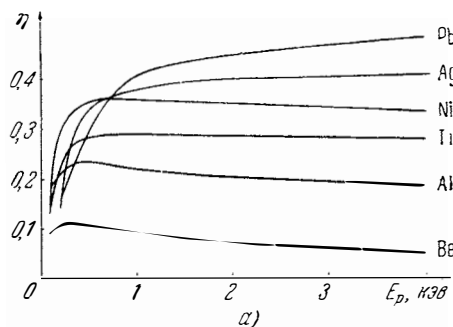


Рис. 168.

Для соединений, в отличие от элементов, при небольших E_p для разных веществ обнаруживается возрастание, падение или постоянство η ; в области E_p порядка нескольких единиц или десятков кэв для них, так же как и для элементов, изменения η при возрастании E_p выражены слабо. В качестве иллюстрации на рис. 168, а и б приведены по литературным данным последних лет [216, 221, 231, 232, 241] зависимости $\eta(E_p)$ для некоторых металлов и соединений.

Так как при достаточно больших E_p изменения η выражены слабо, каждому веществу в этой области E_p можно приписать некоторое значение η . При этом оказывается [214, 539], что приближенно эти значения η для элементов являются плавной возрастающей функцией Z (рис. 169). Для соеди-

нений пользуются некоторыми эффективными порядковыми номерами $Z_{эфф}$, зависящими от порядковых номеров Z элементов, входящих в соединение [216, 217]. Так, например, для соединения типа $B_n C_m$ по [216] $Z_{эфф}$ равен

$$Z_{эфф} = \frac{nA_B Z_B + mA_C Z_C}{nA_B + mA_C},$$

где A_B и A_C — атомные веса элементов В и С, обладающих порядковыми номерами Z_B и Z_C . Все соединения можно разбить на две

группы. Для одной из них, включающей, например, щелочно-галлоидные соединения [218], обнаруживается зависимость η ($Z_{\text{эфф}}$), совпадающая с зависимостью η (Z) для элементов. Для соединений другой группы, в которую входят, например, органические соединения, лед, кварц, при $E_p = 3-5$ кэв нет определенной связи коэффициентов неупругого отражения с $Z_{\text{эфф}}$. Возможно, однако, что для этих веществ зависимость η ($Z_{\text{эфф}}$) будет обнаружена

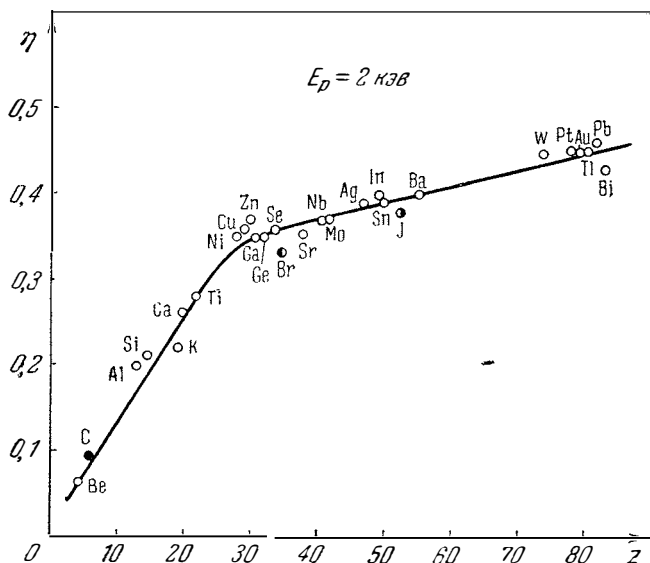


Рис. 169.

при бóльших значениях E_p . В пользу этого говорят данные работы [219].

Коэффициент η зависит от угла падения ϕ первичных электронов на поверхность мишени, возрастая при его увеличении. Эта зависимость более сильная для веществ с малыми Z и выражена слабее для веществ с большими Z [215, 220, 221 и 541].

Коэффициент η практически не зависит от температуры мишени.

При изменении агрегатного состояния, а именно — при переходе веществ из твердого состояния в жидкое и наоборот, по данным работы [222] наблюдается скачкообразное, хотя и не очень большое изменение η .

По углам вылета неупруго отраженные электроны при нормальном падении первичного пучка распределены примерно по закону косинуса. При наклонном падении электронов на мишень

на кривых распределения отраженных электронов по углам вылета появляются максимумы [220, 223].

Энергетические спектры неупруго отраженных электронов при $E_p \geq 10$ кэВ изображаются кривыми с максимумами (рис. 170)

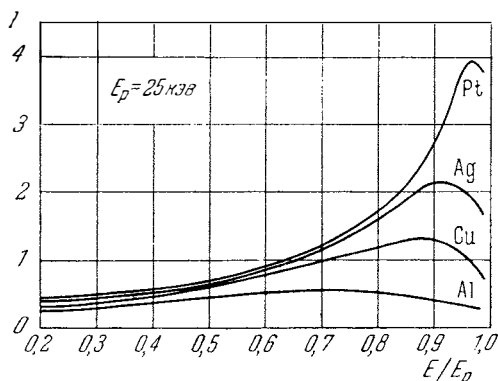


Рис. 170.

Положение максимума $E_{\max}$ зависит от порядкового номера элемента. Для веществ с большими Z , у которых η близко к 0,5 (например, для Pt, Pb), максимум находится при энергиях, лишь немного меньших E_p (для них $E_{\max}/E_p \approx 0,9 \div 0,95$). По мере уменьшения Z максимум смещается к меньшим энергиям, так что для таких элементов, как С и Al, $\frac{E_{\max}}{E_p} \approx 0,5$. Кривая

распределения по энергиям отраженных электронов зависит от угла падения первичных электронов, а также от угла вылета неупруго отраженных [220, 224].

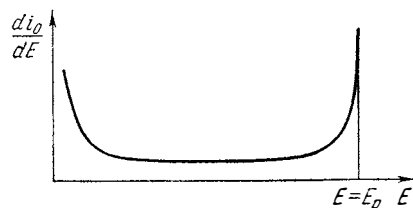


Рис. 171.

Энергетический спектр неупруго отраженных электронов при E_p , равных сотням и тысячам эВ, несколько отличается от только что рассмотренного. По данным последних работ он

примерно одинаков для разных веществ и схематически может быть представлен кривой, показанной на рис. 171 (работы [225, 226 и 187]).

Неупруго отраженные электроны выходят из некоторого приповерхностного слоя вещества. О методе определения глубин выхода неупруго отраженных электронов сказано в § 38.

Обращаясь к теоретическому рассмотрению неупругого отражения электронов, приходится констатировать отсутствие общепризнанной теории этого явления.

Движущиеся в веществе и взаимодействующие с ним электроны, во-первых, теряют энергию и замедляются и, во-вторых, изменяют направление своего движения. Очевидно, что число неупруго отраженных электронов зависит от закономерностей торможения электронов в веществе и от закономерностей их рассеяния. Потери энергии электронами при их движении в веществе обусловлены взаимодействиями с электронами вещества. Потери энергии на единицу длины пройденного электроном в веществе пути зависят от его энергии. Эти потери для всех типов взаимодействий движущегося электрона с электронами вещества (т. е. для взаимодействий с электронами, обладающими разными энергиями связи, а также для взаимодействия с коллективом электронов) выражаются формулой (более подробно см. § 38):

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{a}{E} \ln bE, \quad (36.1)$$

где a и b — коэффициенты, для данного вещества зависящие от типа взаимодействия.

В отношении механизма рассеяния электронов в веществе в литературе высказаны две совершенно различные точки зрения. Штернгласс [214] и Кантер [227] считают, что электроны с энергиями порядка сотен и тысяч эв изменяют направление своего движения преимущественно в результате неупругих взаимодействий с электронами вещества, обладающими большими энергиями связи (с атомными электронами). В результате этих взаимодействий движущийся в веществе электрон теряет большую порцию энергии, передавая ее электрону вещества, и, с большой вероятностью, резко изменяет направление своего движения, т. е. рассеяние обусловлено однократными отклонениями на большие углы.

По мнению Эверхарта [228], Н. Г. Находкина и др. [229], Арчарда [230] и других авторов, рассеяние киловольтных электронов определяется упругими кулоновскими взаимодействиями электронов либо с ядрами, либо с экранированными ядрами вещества. Так как при таких взаимодействиях электроны могут отклоняться на любые углы, но с разной вероятностью, для расчетов в этом случае используются два приближения: 1) приближение однократных отклонений на большие углы; 2) приближение многократных отклонений на малые углы. Результаты расчетов коэффициента неупругого отражения, исходящие из первого приближения, находятся в лучшем согласии с экспериментальными фактами для элементов с малыми Z , чем с большими. Для элементов с большими Z с данными опыта удовлетворительно согласуются

расчеты Арчарда, исходящие из приближения многократных отклонений на малые углы. Однако упрощения, на которых основываются все расчеты, существенно искажают действительную картину движения электронов в веществе.

§ 37. Закономерности истинной вторичной электронной эмиссии

Основной характеристикой явления истинной вторичной электронной эмиссии является зависимость коэффициента истинной

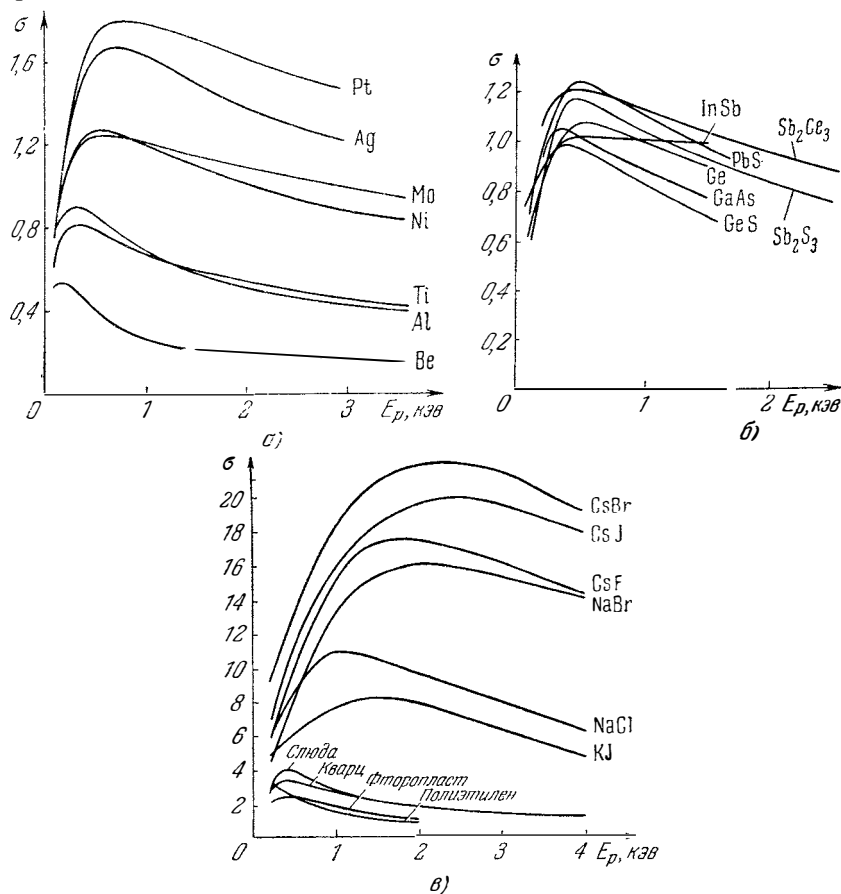


Рис. 172.

вторичной электронной эмиссии δ от энергии первичных электронов E_p . В литературе, однако, как правило, приводятся зави-

симости полного коэффициента вторичной электронной эмиссии σ от энергии первичных электронов. Для всех исследованных веществ зависимости $\sigma(E_p)$ изображаются кривыми с максимумами. На рис. 172, а, б и в для примера показаны зависимости $\sigma(E_p)$ по литературным данным для ряда металлов, полупроводников и диэлектриков соответственно. Учитывая примерное постоянство η в области больших E_p , легко понять, что и зависимости $\delta(E_p)$ также будут изображаться кривыми с максимумами. Различия между σ и δ существенны для всех веществ в области малых энергий первичных электронов, т. е. при E_p , равных единицам и десяткам эв (на рис. 172 эта область E_p не отражена), и для веществ, у которых δ и η одного порядка при всех значениях E_p . На рис. 173 для сравнения даны зависимости $\sigma(E_p)$ и $\delta(E_p)$ для Pt, у которой они различаются заметным образом.

На кривой зависимости $\sigma(E_p)$ наиболее характерными величинами, которыми обычно пользуются для оценки вторично-эмиссионных свойств разных веществ, являются: максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max}$, энергия $E_{p\max}$, при которой $\sigma = \sigma_{\max}$, а также значения E_p , при которых $\sigma = 1$ (в случае, когда $\sigma_{\max} > 1$). При этом значение E_p на восходящей ветви кривой $\sigma(E_p)$ обычно называют соответствующим первой единице, а значение E_p^* на падающей ветви кривой $\sigma(E_p)$ — соответствующим второй единице.

К настоящему времени в значительной мере исследована вторичная электронная эмиссия металлов, элементарных полупроводников, различных полупроводниковых соединений (например, некоторых окислов, соединений типа $A^V B^{VI}$, типа $A^{III} B^V$ и т. д.), ионных диэлектриков (например, щелочно-галогидных соединений, окислов щелочноземельных металлов и др.), аморфных диэлектриков (например, плавленого кварца, различных стекол) и др. В последние годы ведутся исследования молекулярных кристаллов (например, йода, ароматических углеводородов) и полимеров [231, 232]. В большинстве случаев исследования проведены для поликристаллических образцов.

Для металлов значения $\sigma_{\max}$ заключены в пределах $0,5 \div 1,8$, а $E_{p\max} = 0,2 \div 0,9$ кэв. Значения $\delta_{\max}$, естественно, ниже, чем

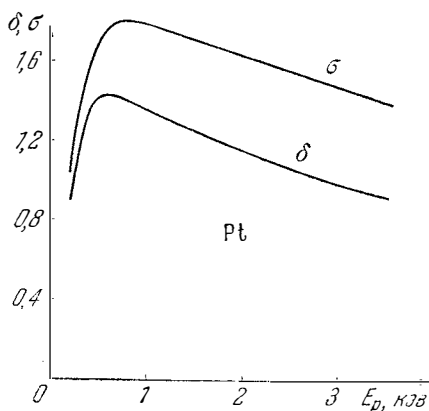


Рис. 173.

$\sigma_{\max}$, и равны $0,4 \div 1,6$, причем $\delta_{\max}$ соответствуют несколько меньшим энергиям $E_{p\max} = 0,2 \div 0,8$ кэв. Так как коэффициенты вторичной электронной эмиссии металлов меньше единицы либо не очень сильно ее превышают, для них обычно не приводят значений первой и второй единиц.

Для большинства полупроводников коэффициенты вторичной электронной эмиссии также невелики: $1 \lesssim \sigma_{\max} \lesssim 1,5$, а $E_{p\max} = 0,3 \div 0,8$ кэв. Большими значениями σ обладают эффективные фотокатоды, для которых $\sigma_{\max}$ могут достигать величин порядка $30 \div 35$ [233].

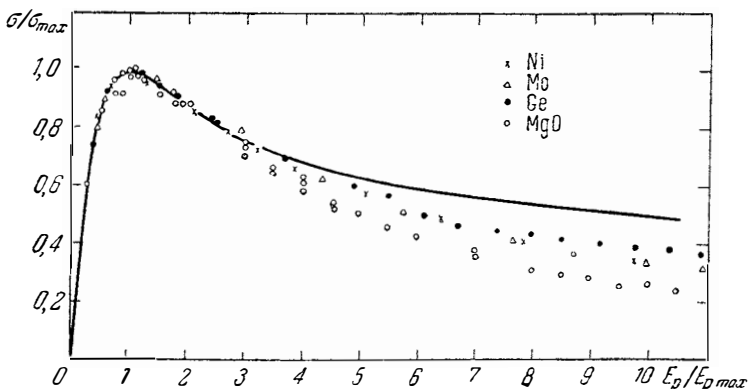


Рис. 174.

Диэлектрики, так же как полупроводники, могут быть разделены на две группы: диэлектрики с низкими и с высокими значениями коэффициентов вторичной электронной эмиссии. К первой группе относятся слюда, стекло, кварц, полимеры, виллемит и другие. Эффективными эмиттерами вторичных электронов являются щелочно-галогидные соединения, окислы щелочноземельных металлов и другие. Для них значения $\sigma_{\max}$ обычно превышают несколько единиц, могут достигать величин, равных $10 \div 20$, и лежат в следующем интервале энергий: $0,6 \text{ кэв} \leq E_{p\max} \leq 2,5 \text{ кэв}$; E_p находятся при энергиях первичных электронов, близких к 10 эв, а E_p'' — при энергиях, превышающих 10 кэв.

При сравнении зависимостей $\sigma(E_p)$, построенных в относительных единицах, т. е. зависимостей $\sigma/\sigma_{\max} = f(E_p/E_{p\max})$, для разных металлов было обнаружено, что все они примерно укладываются на одну общую кривую в области энергий от сотен эв до нескольких кэв. Общность зависимости $\sigma/\sigma_{\max} = f(E_p/E_{p\max})$ для разных веществ была названа законом подобия во вторичной электронной эмиссии [234]. Расширение диапазона энергий пер-

вичных электронов и включение в рассмотрение данных для диэлектриков (рис. 174) показало, однако, что закон подобия не является универсальным [235].

Детальное изучение зависимости $\sigma(E_p)$ позволило выяснить, что восходящая часть кривой $\sigma(E_p)$ не является монотонно возрастающей, как это изображено на рис. 172, а имеет тонкую структуру, показанную на рис. 175. При этом для металлов тонкая структура имеется лишь в области малых E_p и связана с особенностями хода кривой $r(E_p)$, тогда как кривая $\delta(E_p)$ является гладкой [198]. Для диэлектриков тонкая структура кривых $\sigma(E_p)$ обнаружена при энергиях первичных электронов вплоть до 1000 эв. В отличие от металлов, у диэлектриков тонкая структура имеется и у кривых $\delta(E_p)$ [206, 236].

Качественный ход зависимости $\delta(E_p)$, т. е. наличие на этой зависимости максимума, можно объяснить, исходя из рассмотрения общей картины явления вторичной электронной эмиссии. Падая на поверхность твердого тела, быстрые первичные электроны частично от нее отражаются (упругое отражение), основная же их доля проникает в твердое тело. Движущиеся в твердом теле электроны теряют свою энергию, в основном на возбуждение электронов тела в более высокие энергетические состояния, и изменяют направление своего движения, т. е. рассеиваются. Процессы рассеяния приводят к тому, что некоторые электроны начинают двигаться к поверхности тела и выходят из него. Это — неупруго отраженные (или обратно диффундирующие) первичные электроны.

Возбужденные в теле электроны также перемещаются в нем, и часть из них достигает поверхности. Если, подойдя к поверхности тела, возбужденный электрон будет еще обладать энергией, достаточной для преодоления потенциального порога на границе тела, то он может покинуть это тело. Количество эмитируемых истинно-вторичных электронов в общем случае должно, очевидно, зависеть от полного числа возбужденных на уровне энергии $E \geq 0$ электронов (будем называть эти электроны внутренними вторичными), от распределения мест их зарождения по глубине в эмиттере и от зависимости вероятности выхода внутренних вторичных электронов от глубины. Энергетический спектр

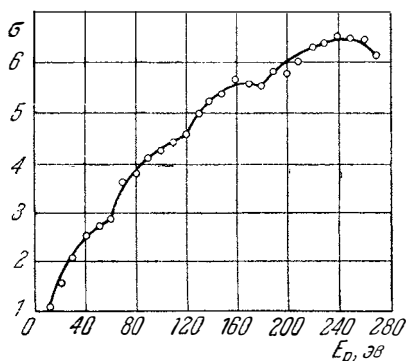


Рис. 175.

возбужденных электронов слабо зависит от энергии возбуждающего электрона (см. § 39). Поэтому в большинстве случаев число внутренних вторичных электронов, возбуждаемых в среднем одним первичным, в данном теле приближенно можно считать пропорциональным его начальной энергии. По той же причине среднюю вероятность их выхода W можно полагать зависящей лишь от глубины их зарождения x , т. е. $W = W(x)$. Обычно принимается, что W экспоненциально убывает с ростом x . (Физические предположки, которые могут привести к появлению такого рода зависимости $W(x)$, будут рассмотрены в § 39.)

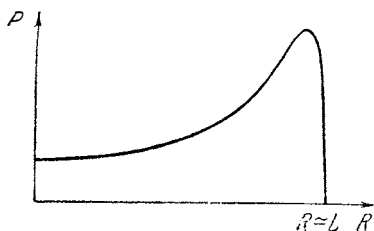


Рис. 176.

Коэффициент истинной вторичной электронной эмиссии можно записать в виде

$$\delta = \int_0^L W(x) n(x) dx, \quad (38.1)$$

где L — полный путь, пройденный первичным электроном в теле

до тех пор, пока он не затормозится настолько, что не сможет возбуждать электроны тела (ионизационный или траекторный пробег электрона), а $n(x)dx$ — число внутренних вторичных электронов, возбужденных в среднем одним первичным в слое толщиной dx на глубине x . Будем называть функцию $n(x)$ плотностью возбуждений. Плотность возбуждений зависит от нескольких обстоятельств.

Так как вероятность возбуждения электронов твердого тела растет по мере замедления первичного электрона (см. § 39), достигая максимума, по-видимому, при $E \sim 100$ эв, места возбуждения электронов распределены по пути первичного электрона неравномерно. Наибольшее число возбуждений внутренних вторичных электронов находится вблизи конца ионизационного пробега первичного электрона. Схематически распределение числа возбуждений (P) вдоль траекторного пробега первичного электрона показано на рис. 176. Если бы первичные электроны двигались в теле прямолинейно, то показанная на рис. 176 кривая совпадала бы с функцией $n(x)$. В реальном эмиттере, однако, первичные электроны рассеиваются, и каждый электрон, вообще говоря, проходит в эмиттере свой индивидуальный путь, который представляет собой ломаную линию. Примеры траекторий первичных электронов схематически показаны на рис. 177. Определение плотности возбуждений $n(x)$ в этом случае является сложной задачей, не решенной для рассматриваемой области энергий (от сотен эв до десятков кэв) до настоящего времени. О различных схематизи-

рованных картинах движения первичных электронов, принимаемых в полуфеноменологических теориях вторичной электронной эмиссии, будет сказано в § 40.

Так как глубина проникновения первичных электронов в твердое тело увеличивается с ростом E_p , можно принять, что средняя глубина зарождения внутренних вторичных электронов

$$\bar{x} = \frac{\int_0^L x n(x) dx}{\int_0^L n(x) dx} \text{ возрастает с увеличением } E_p, \text{ т. е. } \frac{d\bar{x}}{dE_p} > 0, \text{ а сле-}$$

$$\text{довательно, средняя вероятность их выхода } \bar{W} = \frac{\int_0^L W(x) n(x) dx}{\int_0^L n(x) dx}$$

уменьшается. (Нетрудно убедиться, что это безусловно имеет место, если коэффициент неупругого отражения электронов мало зависит от энергии первичных электронов.) Уменьшение средней вероятности выхода внутренних вторичных электронов вместе с увеличением общего числа их с ростом E_p позволяет качественно объяснить ход кривой $\delta(E_p)$. При малых энергиях, когда первичные электроны проникают в твердое тело на небольшие глубины, средняя глубина зарождения электронов $\bar{x}$ и средняя глубина их

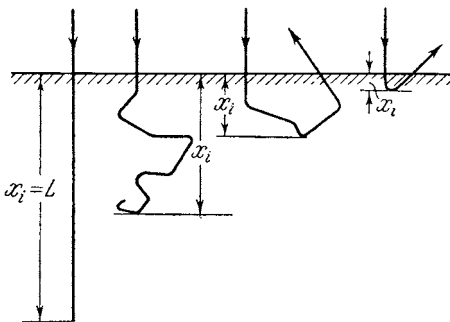


Рис. 177.

$$\text{выхода } \bar{x} \text{ (определяемая из соотношения } \bar{x} = \frac{\int_0^L x W(x) n(x) dx}{\int_0^L W(x) n(x) dx} \text{)}$$

могут быть близки друг другу. Тогда определяющее влияние на изменение δ с ростом E_p оказывает увеличение общего числа внутренних вторичных электронов, и коэффициент истинной вторичной электронной эмиссии возрастает. При больших энергиях величина $\bar{x}$ существенно больше $\bar{x}$, и преобладающую роль в изменениях δ с ростом E_p начинает играть убывание вероятности выхода внутренних вторичных электронов, что и обуслов-

ливают падение коэффициента истинной вторичной электронной эмиссии с ростом E_p . Таким образом, ход зависимости $\delta(E_p)$ в значительной степени определяется соотношением средних глубин зарождения истинно-вторичных электронов $\bar{x}$ и средних глубин их выхода $\bar{x}$ при разных E_p . Значению $E_p = E_{p \max}$ соответствует отношение $\bar{x}/\bar{x}$, по-видимому, не сильно отличающееся от единицы.

Указанные соображения о наличии максимума на кривой $\delta(E_p)$ не могут, однако, его объяснить, если средние глубины выхода возбужденных электронов $\bar{x}$ существенно меньше средних глубин их зарождения $\bar{x}$ уже при $E_p < E_{p \max}$, и можно полагать, что истинно-вторичные электроны при разных E_p , начиная с $E_p < E_{p \max}$, выходят из приповерхностного слоя эмиттера одной и той же толщины. В этом случае ход зависимости $\delta(E_p)$ может быть связан лишь с изменениями функции $n(x)$ в этом тонком приповерхностном слое.

Величины коэффициентов истинной вторичной электронной эмиссии металлов, по крайней мере при небольших E_p [198], зависят не только от природы веществ, но и от строения кристаллографических граней (ikl). До настоящего времени не решено окончательно, зависят ли вторично-эмиссионные свойства вещества от его агрегатного состояния. Казалось, что работа [222] внесла ясность в этот вопрос и что коэффициент δ изменяется скачкообразно при переходе из твердого состояния в жидкое и наоборот. Однако недавно появившаяся работа [536] ставит под сомнение и эти результаты.

При сопоставлении коэффициентов истинной вторичной электронной эмиссии поликристаллических образцов металлов и элементарных полупроводников с их местом в периодической системе Менделеева было обнаружено, что при E_p , превышающих несколько сотен эв, значения δ закономерно меняются с их порядковым номером Z [237] (рис. 178). Попытки связать вторично-эмиссионные свойства элементов с их порядковыми номерами имелись и ранее [238, 239].

Обращает на себя внимание также существующая корреляция в ходе изменения δ металлов и полупроводников и их плотности ρ (см. рис. 176). Впервые эта корреляция в пределах малых периодов, а также первых половин больших периодов таблицы Менделеева отмечена в работе [240]. Имеются указания [241], что аналогичная корреляция в изменениях δ и ρ при возрастании $Z_{\text{эфф}}$ наблюдается и для щелочно-галлоидных соединений.

Как было показано еще в ранних работах по вторичной электронной эмиссии, полный коэффициент σ металлов возрастает при покрытии поверхности их адатомами, уменьшающими работу

Коэффициент δ зависит от угла падения φ первичных электронов на поверхность мишени. При малых E_p зависимость $\delta(\varphi)$ либо отсутствует, как, например, у металлов (при $E_p \leq 50\text{--}100\text{ эв}$) и некоторых диэлектриков, либо коэффициент δ уменьшается с ростом φ , как это имеет место у ряда диэлектриков, являющихся эффективными эмиттерами вторичных электронов, например, у NaBr при $E_p \leq 1\text{ кэв}$ [186]. Если поверхность эмиттера не очень шероховатая, то при достаточно больших энергиях первичных электронов для всех веществ наблюдается рост δ при увеличении угла φ . При этом отношение δ_φ , измеренного при каком-то фиксированном угле падения φ , к его значению δ_0 , соответствующему нормальному падению на мишень пучка первичных электронов, зависит от природы вещества. Величина δ_φ/δ_0 наибольшая у веществ с малыми Z (или $Z_{\text{эфф}}$). У веществ с большими Z , наоборот, угловая зависимость $\delta_\varphi/\delta_0(\varphi)$ выражена слабо (рис. 180). Для данного вещества отношение δ_φ/δ_0 возрастает с увеличением E_p , стремясь к некоторому предельному значению, зависящему от Z

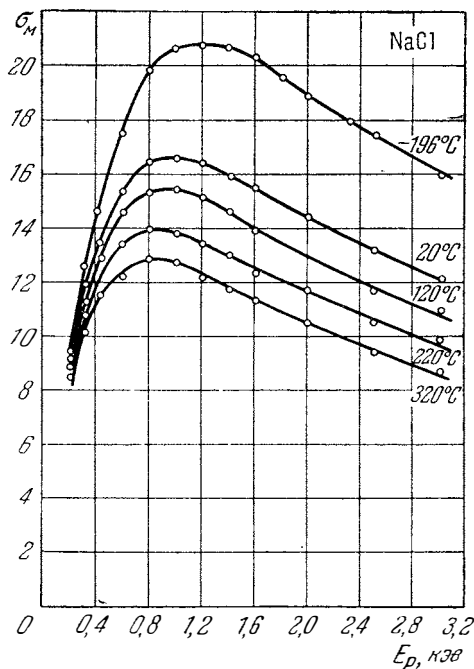


Рис. 179.

этого вещества. На рис. 181 приведены зависимости $\delta_\varphi/\delta_0(E_p)$ для трех веществ с возрастающими порядковыми номерами Z [247].

Угловая зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии практически отсутствует у эмиттеров с сильно шероховатой поверхностью, например, у сажи [246].

До последнего времени считалось, что зависимость $\delta(\varphi)$ изображается плавной монотонной кривой. Однако более тщательные исследования $\delta(\varphi)$ для монокристаллов как металлов, так и диэлектриков обнаружили тонкую структуру кривой зависимости $\delta(\varphi)$ [204, 240]. Для диэлектриков тонкая структура найдена только при достаточно больших E_p в области, где $d\delta/d\varphi > 0$

[249]. Было показано, что на монотонно возрастающую кривую $\delta(\varphi)$ накладываются отдельные максимумы и минимумы. Зависи-

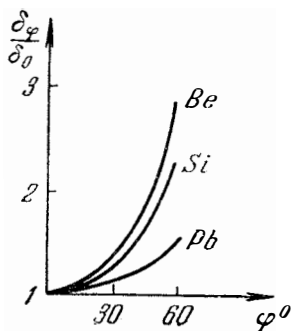


Рис. 180.

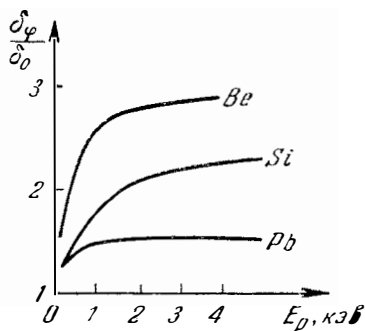


Рис. 181.

мость $\delta(\varphi)$ для монокристалла Ti, полученная в работе [204], показана на рис. 182. Положение максимумов не зависит от значений E_p и определяется направлением падения первичного пучка, совпадающим с направлениями в кристаллической решетке, вдоль которых наиболее плотно расположены узлы решетки.

Исследование распределения по энергиям E_2 истинно-вторичных электронов, эмитированных металлами, полупроводниками и диэлектриками, показало, что эти распределения изображаются кривыми с максимумами. Количественные данные о положении максимумов $E_{2\max}$ и об их полуширине ΔE , полученные для различных металлов в разных работах, плохо согласовывались между собой. Так, приводимые в литературе значения $E_{2\max}$ охватывали диапазон величин от 1,44 эв до 6 эв [194], [249], а значения ΔE от 3 до 11 эв, и эти данные не поддавались какой-либо единой систематизации. По данным последних работ [250], однако, значения $E_{2\max}$

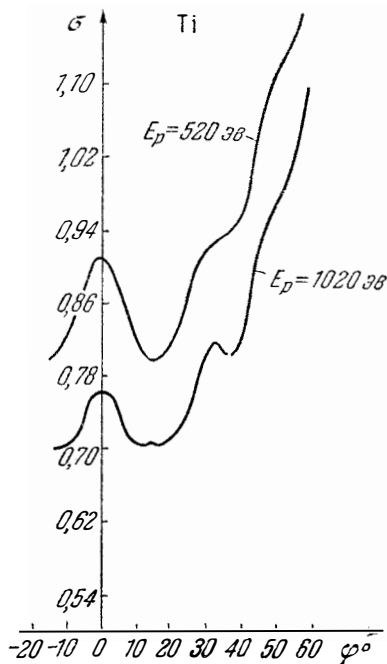


Рис. 182.

для металлов и простых полупроводников периодически возрастают и убывают с ростом Z и заключены в интервале $1,5 \div 3,5$ эв.

Для диэлектриков в большинстве работ для $E_{z \max}$ получены величины, близкие к 1 эв, а $\Delta E \simeq 1,5 \div 3$ эв [244, 251, 248]. Из сравнения данных для металлов и диэлектриков следует, что истинно-вторичные электроны, эмитируемые металлами, обладают в среднем большими энергиями, чем электроны, выходящие из диэлектриков, и их спектры имеют большую полуширину.

Для металлов энергетический спектр истинно-вторичных электронов практически не зависит от энергии первичных, начиная с $E_p \approx 18-20$ эв. При $E_p < 18-20$ эв по мере уменьшения E_p максимум кривой сдвигается к меньшим энергиям. Однако при достаточно малых значениях E_p даже приближенное выделение группы истинно-вторичных электронов из всех вторичных электронов представляет значительные трудности. Отчетливый максимум, соответствующий истинно-вторичным электронам, хорошо разрешимый от максимума упруго отраженных электронов, наблюдается только при E_p , превышающих χ , где χ — работа выхода металла [252]. При $E_p < \chi$ считалось, что в спектре вторичных электронов практически имеются только упруго отраженные электроны. Это послужило основанием для высказывания в ряде работ утверждения о существовании так называемого порога вторичной электронной эмиссии металлов [252], т. е. наличия некоторого минимального значения энергии E_p , примерно равного χ , начиная с которого появляется эмиссия истинно-вторичных электронов. Более тщательные исследования последних лет показали, однако, что кривая задержки имеет наклон, не равный нулю вплоть до $V_z = 0$ даже при $E_p < \chi$. Являются ли электроны, обладающие энергиями, меньшими E_p , при $E_p < \chi$ неупруго отраженными первичными или истинно-вторичными, либо это есть результат погрешности эксперимента (третичные электроны), пока сказать нельзя. Поэтому приводимые в литературе «пороговые» значения E_p просто соответствуют таким энергиям первичных электронов, начиная с которых количество эмитируемых истинно-вторичных электронов резко возрастает при увеличении E_p .

Для диэлектриков изменения в энергетическом спектре истинно-вторичных электронов наблюдаются до значительно больших значений E_p , чем это имеет место в случае металлов. Для них по данным последних работ [251] при увеличении E_p вплоть до $E_p = E_{p \max}$ (и даже при $E_p > E_{p \max}$) происходит возрастание относительного числа медленных и уменьшение относительного числа быстрых истинно-вторичных электронов (рис. 183). Положение максимума кривой при этом остается неизменным.

Что касается порога вторичной электронной эмиссии, то в случае диэлектриков он имеет ясный физический смысл, если

говорить об эмиссии электронов из заполненной зоны (т. е. о собственной вторичной электронной эмиссии диэлектрика). Как будет показано в § 38, в общем случае энергия первичных электронов E_p min, соответствующая началу возбуждения истинно-вторичных электронов из заполненной зоны (порог эмиссии), должна превышать ширину запрещенной зоны диэлектрика ΔE_z . Тем не менее на опыте для ряда диэлектриков и, в частности, для щелочно-галогидных соединений [199], резкое увеличение при возрастании E_p количества эмитируемых истинно-вторичных электронов (рис. 184), а также появление отчетливого максимума медленных электронов в спектре вторичных наблюдалось при значениях E_p , близких к ширине запрещенной зоны ΔE_z .

Так же как и в случае металлов, медленные электроны с энергиями, меньшими энергии первичных, в потоке вторичных имеются и при E_p , меньших ΔE_z . Являются ли они неупруго отраженными первичными электронами или истинно-вторичными, возбужденными с каких-либо примесных уровней или с уровней, соответствующих поверхностным состояниям, сказать нельзя. Для окрашенных кристаллов, т. е.

кристаллов, содержащих электроны на уровнях дефектов, заметное возрастание количества медленных вторичных электронов при увеличении E_p наблюдается при E_p , меньших ΔE_z [199].

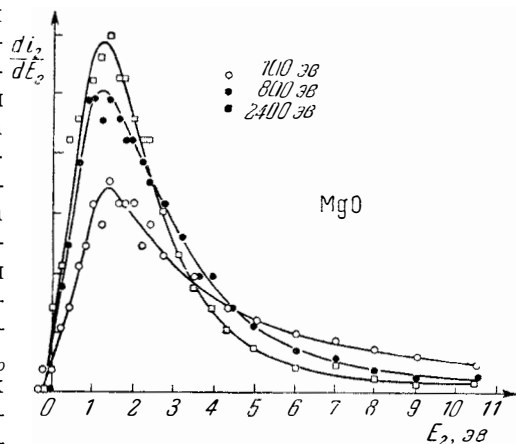


Рис. 183.

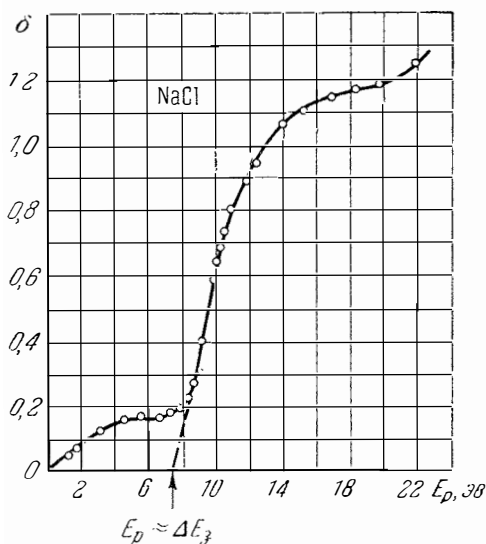
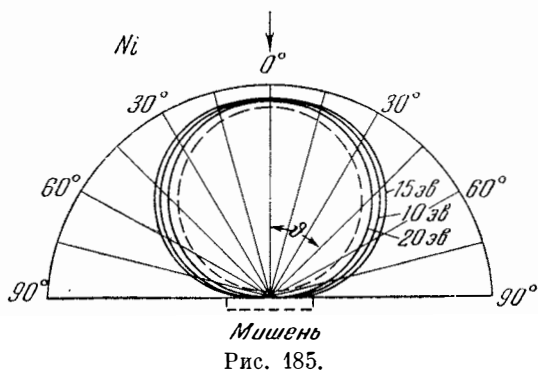
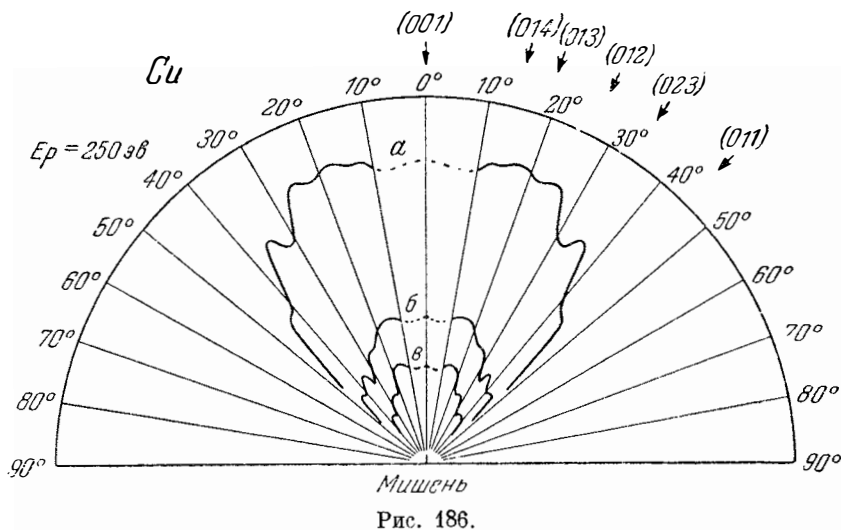


Рис. 184.

Распределение вторичных электронов по углам вылета для поликристаллических мишеней примерно следует закону косинуса (рис. 185) [253]. Для монокристаллических мишеней (тщательные измерения проведены в работе [254] для монокристаллов Cu и Ni)



кривые распределения имеют тонкую структуру (рис. 186) (кривые *a*, *б*, *в* соответствуют энергиям $E_2 = 0 \div 10$ эв, $10 \div 20$ эв и $20 \div 40$ эв). Положение максимумов этой структуры соответствует кристаллографическим направлениям в решетке с наиболее плот-



ной упаковкой. Для очень шероховатых мишеней, например, для эмиттеров, покрытых сажей, имеет место преимущественный вылет электронов в направлении, обратном направлению движения

электронов первичного пучка [255]. О глубинах выхода истинно-вторичных электронов из твердых тел будет сказано в § 38.

Элементарный акт вторичной электронной эмиссии состоит в освобождении из мишени того или иного числа вторичных электронов в результате воздействия единичного первичного электрона. Коэффициент вторичной электронной эмиссии σ , как было указано в § 35, представляет собой лишь характеристику, усредненную по большому числу таких элементарных актов. Первичные электроны фиксированной энергии могут освобождать из данной мишени различное число вторичных. Обозначим вероятность того, что первичный электрон освободит N вторичных через $P(N)$. Характеристикой элементарных актов вторичной электронной эмиссии, очевидно, будет совокупность величин $P(N)$ для всех значений N ($N = 0, 1, 2, 3...$), т. е. распределение этих актов по числам N . Будем называть это распределение статистикой вторичной электронной эмиссии. Из определения величин $P(N)$ следует, что

$$\sum_N P(N) = 1, \quad (37.1)$$

а из определения величины σ , что

$$\sum_N NP(N) = \sigma, \quad (37.2)$$

т. е. σ равно математическому ожиданию величины N или моменту первого порядка распределения $P(N)$.

Статистика вторичной электронной эмиссии полнее характеризует явление, чем коэффициент σ . Знание статистики вторичной электронной эмиссии, помимо чисто физического интереса, важно для понимания работы электронных умножителей, так как она в основном определяет шумы и так называемые одноэлектронные распределения этих приборов (см. ниже).

Флуктуации тока вторичной электронной эмиссии, обуславливающие шумы, определяются двумя причинами. Во-первых, акты попадания отдельных первичных электронов на мишень представляют собой независимые события, аналогично независимости элементарных актов термоэлектронной эмиссии. Поэтому вероятность попадания на мишень за определенный промежуток времени τ числа первичных электронов, равного n , определяется формулой Пуассона:

$$P_{\tau}(n) = \frac{\bar{n}^n \exp[-\bar{n}]}{n!},$$

где $\bar{n}$ — среднее число электронов, попадающих на мишень за интервалы времени τ , равное $i_1 \tau / e$ (i_1 — сила первичного тока).

Во-вторых, единичные первичные электроны могут выбивать разное число N вторичных, с вероятностями $P(N)$, определяемыми статистикой вторичной электронной эмиссии. В работе [256] показано, что в результате действия обеих причин квадратичная флуктуация $\overline{\Delta i_2^2}$ тока вторичной электронной эмиссии выразится формулой

$$\overline{\Delta i_2^2} = 2ei_1 \Delta f \sum_N N^2 P(N), \quad (37.3)$$

где Δf — полоса частот.

Таким образом, измерение флуктуаций тока вторичной электронной эмиссии позволяет определить момент второго порядка $\sum_N N^2 P(N)$ распределения $P(N)$. Поэтому изучение шумов вторичной электронной эмиссии, наряду с измерением σ , дает некоторые сведения о статистике вторичной электронной эмиссии. Отметим, однако, что эти измерения не позволяют найти само распределение $P(N)$ (если $N > 2$), так как трех уравнений — (37.1), (37.2) и (37.3) — недостаточно для нахождения всех $P(N)$. Они лишь позволяют проверить, противоречат или нет результаты измерений флуктуаций тока вторичной электронной эмиссии и коэффициента вторичной электронной эмиссии тем или иным предположениям относительно $P(N)$, например, предположению, что и оно описывается формулой Пуассона. Проверке последнего предположения посвящен ряд работ (см., например, [257]). Хотя выводы, к которым приходят различные исследователи, и не все совпадают, все же большинство из них считает, что в области малых энергий первичных электронов ($E_p < \sim 200$ эв) статистика вторичной электронной эмиссии может быть пуассоновской, а при больших значениях E_p она от нее отлична.

Со статистикой вторичной электронной эмиссии связано одноэлектронное распределение, под которым понимают распределение выходных импульсов электронного умножителя по величине при попадании на его первый динод единичных электронов. Это распределение зависит от статистики вторичной электронной эмиссии на всех динодах прибора, причем наиболее существенно — на первых динодах. Сделав те или иные предположения об этой статистике, например, положив, что она пуассоновская, можно для идеального умножителя (полный сбор электронов с динода на динод, одинаковость свойств всех динодов) вычислить одноэлектронное распределение прибора. Произведя измерения распределения импульсов по величине, можно выяснить, противоречат ли сделанные предположения результатам этих измерений. Данные, полученные в различных исследованиях, противоречивы; однако в большинстве более поздних работ делается вывод о том, что ста-

тика вторичной электронной эмиссии при $E_p < \sim 200$ эв следует закону Пуассона, а при $E_p > 200$ эв — отлична от него.

В работе [258] исследовались одноэлектронные распределения в приборе, в котором вторичные электроны получались под действием единичных первичных лишь на одной мишени; однако число вторичных электронов затем увеличивалось за счет лавинной ионизации атомов газа в приборе. Если коэффициент газового усиле-

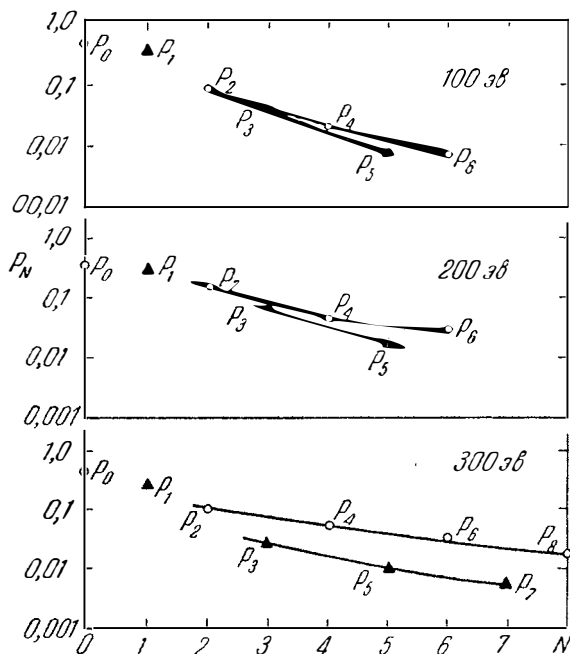


Рис. 187.

ния, как полагают авторы, одинаков для всех вторичных электронов, то распределение выходных импульсов по величине должно дать статистику вторичной электронной эмиссии $P(N)$. Результаты измерений для неактивированного медно-бериллиевого сплава (см. § 40) представлены на рис. 187. Величины $P(N)$ уменьшаются с ростом N , но данные для четных и нечетных N укладываются на две различные кривые; с увеличением E_p это различие возрастает. Этот результат представляется нам странным.

Более прямые данные по статистике вторичной электронной эмиссии получены Ю. А. Филипповым [259] с помощью вакуумного конденсатора Милликена (см. § 35). На рис. 188 сплошными линиями изображены результаты измерений статистики

вторичной электронной эмиссии $P_o(N)$ никеля для $E_p = 150$ эв (рис. 188, а), 250 эв (рис. 188, б) и 500 эв (рис. 188, в); пунктирными линиями показаны значения $P_n(N)$, вычисленные по уравнению Пуассона для значения $\sigma = \sum N P_o(N)$. Можно видеть, что при $E_p = 150$ эв опытные данные находятся в хорошем согласии с результатами вычислений $P_n(N)$ по Пуассону. Для

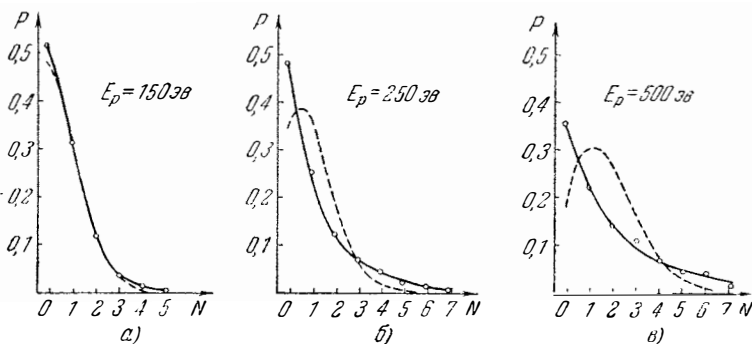


Рис. 188.

$E_p \geq 250$ эв статистика вторичной электронной эмиссии существенно отлична от пуассоновской; для больших N значения $P_o(N)$ больше, чем $P_n(N)$. Такие же результаты получены в опытах с железом и стеклом. К аналогичным выводам о статистике вторичной электронной эмиссии приходит автор работы [260].

§ 38. Исследование закономерностей движения электронов в твердых телах методом тонких пленок

Как следует из изложенного в § 37, для создания общей качественной картины явления вторичной электронной эмиссии, а следовательно, и для объяснения наличия максимума на основной характеристике явления — кривой $\delta(E_p)$ — необходимо знать соотношение между глубиной проникновения в твердые тела первичных электронов и глубин выхода из них вторичных при разных значениях E_p . Сведения об этом можно получить, изучая вторичную электронную эмиссию тонких пленок переменной толщины как свободных, так и напыленных на другие вещества — подложки, а также исследуя прохождение первичных электронов через свободные пленки.

Изложение результатов этих работ начнем с рассмотрения методов исследования свободных пленок. Они позволяют получить информацию, главным образом о характере движения в твердом теле быстрых первичных электронов. Если электроны падают

щего первичного пучка при проникновении в твердое тело рассеиваются, то пучок их должен при движении в глубь вещества терять свою направленность, а по достижении некоторой глубины поток первичных электронов вообще превратится в диффузный. Вследствие этого поток γ первичных электронов, идущих в глубь тела, уменьшается с ростом глубины x . Этот поток, конечно, может уменьшаться также и при наличии большого разброса в полных траекторных пробегах электронов.

Исследуя прохождение электронов через тонкие свободные пленки различной толщины путем измерения относительного

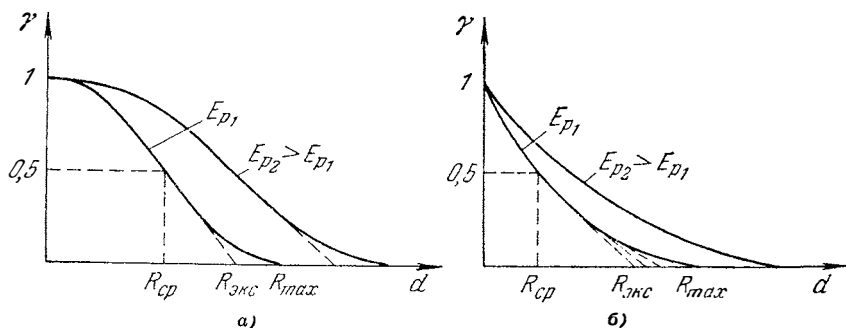


Рис. 189.

числа электронов γ , прошедших сквозь пленку, можно экспериментально найти зависимость $\gamma(x)$ и тем самым определить распределение электронов по глубинам их проникновения. Чтобы исключить из измеряемого тока, выходящего с обратной стороны пленки, ток медленных истинно-вторичных электронов, измерения производят при разности потенциалов между коллектором и пленкой, равной -50 в. (При этом, очевидно, не учитывается, что в потоке выходящих электронов есть и быстрые истинно-вторичные электроны.)

Зависимости γ от толщины пленки при фиксированных значениях энергии первичных электронов, т. е. $\gamma(d)$ при $E_p = \text{const}$, называемые обычно кривыми ослабления, схематически показаны на рис. 189, а [261, 262]. В некоторых работах получались кривые ослабления и другой формы, также схематически показанные на рис. 189, б [262]. Из рис. 189 видно, что глубины проникновения первичных электронов в твердое тело распределены в широком диапазоне практически от нуля до некоторой максимальной глубины, возрастающей при увеличении E_p . Для характеристики проникновения электронов в вещество пользуются несколькими величинами. Наибольшую глубину проникновения электронов определенной энергии в данное вещество называют максимальным

пробегом электронов $R_{\max}$. Так как кривая ослабления приближается к нулю очень плавно (для всех кривых рис. 189 величина γ с ростом d при больших d убывает по закону, близкому к экспоненциальному), определение указанной граничной толщины, вообще говоря, неоднозначно и зависит от точности измерений. Поэтому к термину максимальный пробег обычно прибавляется слово практически.

Более точно определяемым параметром является так называемый экстраполированный пробег $R_{\text{экс}}$, получаемый экстраполяцией среднего линейного участка кривой ослабления до пересечения с осью абсцисс (см. рис. 189, а). Отметим, однако, что в случае кривых ослабления, показанных на рис. 189, б, такого прямолинейного участка фактически нет и определение $R_{\text{экс}}$ также неоднозначно.

Иногда пользуются понятием о среднем пробеге электронов $\bar{R}_{\text{ср}}$, равном толщине пленки, для которой $\gamma \simeq 1/2$.

Практически максимальный и экстраполированный пробеги электронов определяются также из кривых проницаемости [263—265].

Последними называются кривые зависимости относительного

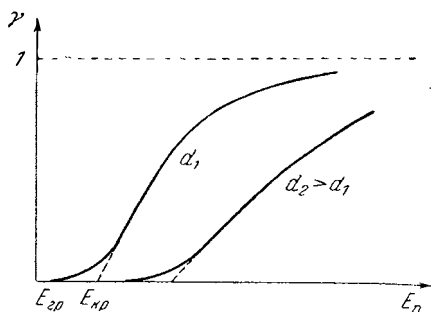


Рис. 190.

ного числа электронов γ , прошедших сквозь пленку фиксированной толщины d , от энергии падающих, т. е. $\gamma(E_p)$ при $d = \text{const}$. Схематически кривые проницаемости показаны на рис. 190. Из рисунка видно, что при малых энергиях электроны вообще не проходят сквозь пленку, и $\gamma = 0$. Начиная с некоторой минимальной энергии электронов, называемой граничной и обозначаемой через $E_{\text{гр}}$, с обратной стороны пленки появляются электроны. По мере дальнейшего роста E_p количество быстрых электронов, проходящих сквозь пленку, возрастает. Значения E_p , соответствующие $\gamma \simeq 1$, по-видимому, во много раз превышают $E_{\text{гр}}$ и в экспериментальных работах в диапазоне $E_p \leq 100$ кэВ получены не были. Толщину исследуемой пленки отождествляют с практически максимальным пробегом электронов при энергии $E_p = E_{\text{гр}}$. Определение $E_{\text{гр}}$ из-за плавного хода кривой проницаемости при малых γ , так же как и нахождение $R_{\max}$ в первом методе, зависит от точности измерений. Экстраполируя до пересечения с осью абсцисс имеющийся на кривых проницаемости приблизительно прямолинейный участок, можно найти энергию, называемую обычно критической энергией прострела и обозначаемую че-

рез $E_{кр}$. Толщину исследуемой пленки отождествляют с экстраполированным пробегом электронов при $E_p = E_{кр}$.

Значительные трудности при экспериментальном определении пробегов электронов описанными выше способами состоят в изготовлении свободных сплошных однородных пленок. Эти трудности возрастают при уменьшении толщины пленок. Поэтому в большинстве работ наименьшие энергии, при которых измерялись пробеги электронов, равны нескольким кэВ , и лишь в нескольких работах энергии электронов простираются в область сотен эВ . Исследованию подвергались пленки Al, Cu, Au, Ni, C, Ge и др.

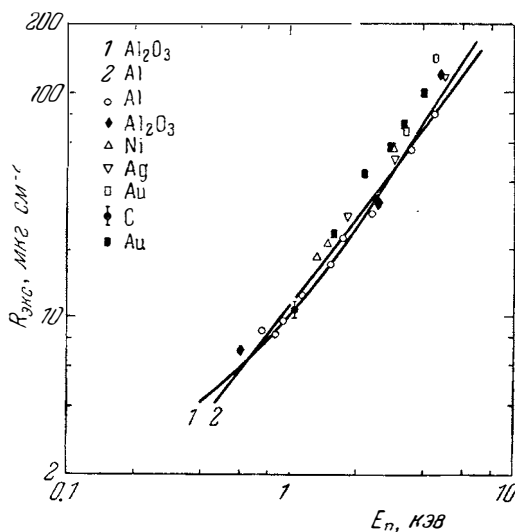


Рис. 191.

Почти во всех работах авторы приходят к выводу, что $R_{экс} = aE_p^n$, где $1 < n < 2$. Такой же вид имеет и зависимость $R_{\max}(E_p)$. Имеется некоторый разброс как в значениях n , так и в значениях a , приводимых разными авторами для одних и тех же веществ. Если толщины, соответствующие пробегам электронов, выразить в весовых единицах, например, в $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2}$, то оказывается, что для разных веществ при одной и той же энергии E_p они близки друг другу. Универсальные кривые $R_{экс}(E_p)$ приведена на рис. 191 [265].

Рассмотрим, что происходит с электронами, которые не прошли сквозь пленку. При дальнейшем своем движении в пленке они могут либо затормозиться до энергий, меньших 50 эВ , т. е. поглотиться пленкой, либо выйти обратно через облучаемую поверхность пленки. Количество электронов, вышедших обратно, т. е.

неупруго отраженных, можно, очевидно, измерить экспериментально. Зависимости $\eta(d)$ при разных E_p схематически показаны на рис. 192. Из рис. 192 видно, что с ростом толщины пленки число неупруго отраженных электронов монотонно возрастает. Дифференцируя зависимость $\eta(d)$ по d , можно, как легко видеть, получить распределение неупруго отраженных электронов по

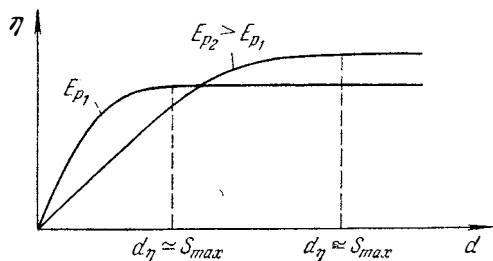


Рис. 192.

глубинам их выхода. Толщина пленки, соответствующая выходу кривой $\eta(d)$ на плато, равна максимальной глубине выхода $S_{\max}$. Из-за плавного хода кривой в этой области толщин пленок определение $S_{\max}$, так же как $R_{\max}$, несколько неопределенно и зависит от точности измерений.

Поэтому говорят о практи-

чески максимальной глубине выхода неупруго отраженных электронов. Для Al, по данным работы [263], в которой производились одновременные измерения зависимостей $\eta(d)$ и $\gamma(d)$, $S_{\max} \approx 0,4 R_{\max}$. Как правило, однако, многие авторы пользуются соотношением $S_{\max} \approx 0,5 R_{\max}$.

Зная η и γ , можно определить поглощение электронов в пленке. Обозначим коэффициент поглощения через k , тогда $k = 1 - \eta - \gamma$. Поглощение электронов имеет место при всех толщинах пленок от нуля до $R_{\max}$ [263].

Исследования энергетических спектров электронов, прошедших сквозь пленки различных толщин, показали, что эти распределения изображаются кривыми с максимумами; схематически спектры показаны на рис. 193. Верхняя граница спектра резко

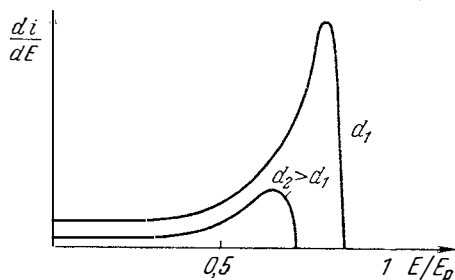


Рис. 193.

ограничена при каждом значении E_p , возрастая с увеличением E_p . С ростом толщины пленки эта граница смещается к меньшим энергиям. При энергиях электронов $E < E_{\max}$ спектр простирается до нулевых энергий. Таким образом, наиболее вероятная энергия, соответствующая максимуму распределения, больше средней энергии. Полуширина максимума распределения для данной пленки увеличивается при уменьшении энергии падающих электронов.

При $E_p = E_{кр}$ по данным [265] средняя энергия электронов составляет примерно $0,4 E_p$. Из этого авторы делают вывод о том, что глубина проникновения электронов в твердые тела определяется главным образом процессами их рассеяния, а не торможения. Электроны с малыми энергиями порядка 50 эв наблюдаются только при $E_p \simeq E_{гр}$ [265].

Однако, согласно данным других работ, например [263], и при $E_p = E_{кр}$ в спектре выходящих из пленки электронов нет быстрых.

Исходя из того, что при $E_p = E_{гр}$ из пленки выходят только медленные электроны, некоторые авторы отождествляли практически максимальный пробег электронов с полным траекторным пробегом L и определяли путем дифференцирования экспериментально полученной зависимости пробег — энергия закон торможения электронов в твердом теле. В действительности соотношение между $R_{\max}$ и L неизвестно. Еще менее обосновано определение закона торможения электронов из зависимости $R_{\text{экс}}(E_p)$.

Перейдем к рассмотрению возможностей метода изучения тонких пленок веществ переменной толщины, наносимых на другие вещества — подложки. Начнем с рассмотрения зависимостей коэффициента неупругого отражения электронов от толщины пленки. Если толщина напыленной пленки достаточно мала, процессы, определяющие неупругое отражение электронов, разыгрываются как в напыленном веществе, так и в подложке. Поэтому если коэффициент неупругого отражения электронов напыляемого вещества $\eta_{\text{нв}}$ не равен коэффициенту неупругого отражения электронов подложки $\eta_{\text{п}}$, то измеряемый на опыте коэффициент неупругого отражения электронов для системы подложка — пленка будет иметь промежуточное значение между $\eta_{\text{нв}}$ и $\eta_{\text{п}}$. При возрастании толщины слоя изменяется относительная роль подложки и пленки в процессах неупругого отражения электронов, причем «центр тяжести» перемещается в пленку. Это вызывает приближение коэффициента неупругого отражения электронов изучаемой системы к $\eta_{\text{нв}}$. Естественно, что эти изменения прекратятся тогда, когда неупруго отраженные электроны будут возникать лишь в напыленной пленке, т. е. при толщине d_η , равной максимальной глубине выхода неупруго отраженных электронов из напыленного слоя. В действительности, так же как и в случае свободных пленок, кривая $\eta(d)$ приближается к горизонтальному участку почти асимптотически, и определяемая на опыте искомая толщина d_η зависит от точности измерений. Кроме того, легко понять, что измеренные рассмотренным методом практически максимальные глубины $S_{\max}$ будут определены тем точнее, чем больше различия в коэффициентах неупругого отражения электронов подложки и напыляемого вещества. Полагая, что

$S_{\max} \simeq 0,5 R_{\max}$, можно оценить практически максимальные пробоги первичных электронов в напыляемом веществе. Одним из вариантов изложенного метода является определение $S_{\max}$ по отрыву кривых $\eta(E_p)$, измеренных для пленок, от соответствующих кривых $\eta(E_p)$ для массивных образцов того же вещества. Именно в таком виде этот метод определения $R_{\max}$ и был впервые предложен в работе [266].

Использование метода пленок на подложках для определения $S_{\max}$, а следовательно, и $R_{\max}$, значительно расширило возможности эксперимента, позволив, во-первых, определять искомые величины для диэлектриков и, во-вторых, распространить измерения в область меньших энергий (до $100 \div 200$ эв). К настоящему времени значения $S_{\max}$ указанным методом найдены для многих элементов (главным образом, металлов) и для ряда соединений. Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами опытов, в которых исследовались свободные пленки.

Рассмотрим возможности метода исследования зависимости коэффициента истинной вторичной электронной эмиссии пленок на подложках от их толщины. В этом случае целесообразно различать две области энергий. При малых E_p , как уже отмечалось в начале настоящего параграфа, может иметь место случай, когда возбужденные внутренние вторичные электроны с исчезающе малой вероятностью выходят из всей толщ приповерхностного слоя, куда проникают первичные. Будем называть наибольшую глубину эмиттера, с которой еще с заметной вероятностью выходят внутренние вторичные электроны при данном значении E_p , практической глубиной выхода λ . В указанном частном случае малых энергий, очевидно, $\lambda \approx R_{\max}$. Тогда при нанесении слоя вещества на какую-либо подложку, последняя будет оказывать влияние на коэффициент истинной вторичной электронной эмиссии до тех пор, пока в нее проникают первичные электроны. В этом случае толщина слоя d_s , при котором кривая $\delta(d)$ выйдет на плато со значением $\delta = \delta_{\text{нв}}$, должна быть примерно равна $R_{\max}$ и λ , т. е. $d_s \simeq R_{\max} \simeq \lambda$. Убедиться в том, что в действительности измеренная толщина d_s определяет $R_{\max}$, можно, сопоставляя ход зависимостей $\delta(d)$ и $\eta(d)$. Так как $d_\eta \simeq S_{\max} \simeq 0,5 R_{\max}$, для рассматриваемой области малых E_p мы должны были бы иметь $d_s \simeq 0,5 d_\eta$ [267].

При больших энергиях первичные электроны могут проникать в приповерхностный слой значительно большей толщины, чем слой, из которого выходят медленные возбужденные, т. е. $R_{\max} > \lambda$. В этом случае физический смысл толщины d_s , при которой кривая $\delta(d)$ выходит на плато, определяется соотношением в коэффициентах неупругого отражения электронов подложки и напыляемого вещества [267—269].

Будем считать, что практическая глубина выхода внутренних вторичных электронов λ не зависит от E_p (можно показать, что при достаточно больших E_p это действительно так). Слой толщиной λ назовем эмитирующим слоем. Через эмитирующий слой проходят два потока быстрых электронов (см. § 40): 1) поток падающих первичных электронов, движущихся в глубь мишени; 2) поток неупруго отраженных электронов, движущихся из глубины мишени к поверхности под различными углами к ней. В этом случае, как будет указано в § 40, формулу для коэффициента истинной вторичной электронной эмиссии можно записать в виде

$$\delta = \delta_1 + \bar{\delta}_2 \eta,$$

где δ_1 и $\bar{\delta}_2$ — количества медленных истинно-вторичных электронов, созданных в среднем одним электроном первого и второго потоков соответственно.

Если $\eta_{\text{п}} \simeq \eta_{\text{нв}}$, можно приближенно считать, что оба потока электронов, пронизывающих эмитирующий слой, при нанесении пленки не меняются и все изменения δ связаны лишь с изменениями свойств самого эмитирующего слоя, что приводит к изменениям с ростом толщины слоя только коэффициентов δ_1 и $\bar{\delta}_2$. Эти изменения, очевидно, прекратятся, когда толщина напыленной пленки делается примерно равной толщине эмитирующего слоя, т. е. в этом случае имеем $d_{\delta} \simeq \lambda$.

Если $\eta_{\text{п}} \neq \eta_{\text{нв}}$, то при нанесении слоя меняются все три величины δ_1 , δ_2 и η , определяющие коэффициент истинной вторичной электронной эмиссии. Изменения δ_1 , так же как и при $\eta_{\text{п}} \simeq \eta_{\text{нв}}$, очевидно, прекратятся при $d \simeq \lambda$. Коэффициент неупругого отражения электронов при напылении пленки меняется до тех пор, пока ее толщина не делается примерно равной S_{max} . Что касается коэффициента $\bar{\delta}_2$, то если считать, что энергетический спектр неупруго отраженных электронов не меняется с ростом толщины слоя, его изменения, так же как и изменения δ_1 , прекратятся при $d \simeq \lambda$. Если же изменениями энергетического спектра электронов пренебречь нельзя, то изменения $\bar{\delta}_2$ прекратятся при тех же толщинах, что и η , т. е. при $d \simeq S_{\text{max}}$. Таким образом, при $\eta_{\text{п}} \neq \eta_{\text{нв}}$ толщину слоя d_{δ} можно приближенно полагать равной S_{max} . Критерием того, что описанная выше картина действительно имеет место, является совпадение толщин d_{δ} и d_{η} , найденных из одновременно измеряемых зависимостей $\delta(d)$ и $\eta(d)$.

Форма кривых $\delta(d)$ при $\eta_{\text{п}} \neq \eta_{\text{нв}}$ в рассматриваемой области больших E_p может быть различной (это могут быть монотонные кривые, кривые с максимумами и минимумами), в зависимости от соотношения между коэффициентами δ_1 , $\bar{\delta}_2$ и η подложки и напыля-

емого вещества. В качестве иллюстрации на рис. 194 показаны зависимости $\sigma(d)$ (для эффективных эмиттеров $\sigma \approx \delta$) и $\eta(d)$, полученные в работе [267] при одновременном напылении NaCl в одном приборе на две различные подложки — платину и графит.

В области малых толщин на кривых $\delta(d)$, как показано в работе [269], могут наблюдаться дополнительные экстремумы, связанные с изменениями работы выхода эмиттера.

Экспериментальному изучению толщинных зависимостей коэффициента истинной вторичной электронной эмиссии посвящено

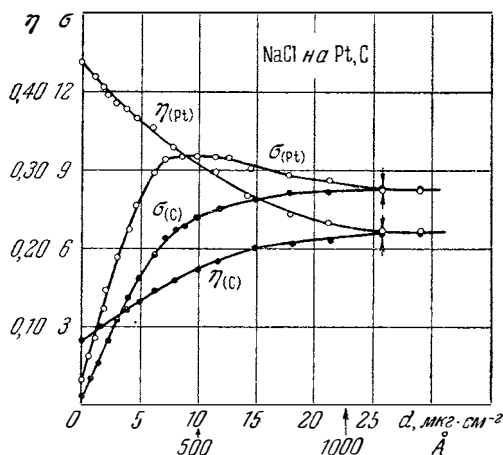


Рис. 194.

большое число работ. В течение довольно длительного периода времени результаты многих исследований казались противоречащими друг другу и не поддавались систематизации с единой точки зрения. Ясность в этом вопросе была достигнута примерно за последние десять лет, когда для интерпретации получающихся результатов были привлечены представления о непрямолинейности движения первичных электронов в веществе эмиттера, и в частности, о наличии в

спектре вторичных электронов быстрых неупруго отраженных. В настоящее время результаты большинства исследований можно интерпретировать в рамках описанной выше картины явления. Имеющиеся расхождения в данных некоторых работ, вероятно, связаны с неконтролируемым влиянием структурных особенностей напыленных пленок и с погрешностями измерения их толщин.

Было показано, что для металлов (серия работ в этом направлении в последние годы была выполнена И. М. Бронштейном с сотрудниками [269, 270]) практически максимальная глубина выхода λ медленных истинно-вторичных электронов не превышает примерно 10—15 атомных слоев и не зависит от E_p , по крайней мере при $E_p > 100\text{--}200 \text{ эв}$. Также, по крайней мере с этих же энергий, у металлов $R_{\max} > \lambda$. Между тем, для многих металлов, как указано в § 37, $E_{p\max}$ соответствует нескольким сотням эв, а в ряде случаев даже близка к 1 кэв. Поэтому наличие максимума на кривой $\delta(E_p)$ для металлов связано лишь с изменениями

плотности возбужденных электронов в слое толщиной λ . Одной из возможных причин, обуславливающих рост этой плотности при $E_p < E_{p\max}$, может быть возрастание коэффициента неупругого отражения электронов при увеличении E_p . Малые глубины выхода электронов из металлов, как будет указано в § 39, объясняются их сильными взаимодействиями с электронами проводимости металла.

Для диэлектриков (в частности, для щелочно-галогидных соединений), в отличие от металлов, было показано, что максимальная глубина выхода медленных внутренних вторичных электронов составляет сотни атомных слоев. При этом до энергий порядка нескольких сотен эв $R_{\max} \approx \lambda$ [267]. При дальнейшем росте E_p максимальная глубина выхода возбужденных электронов продолжает медленно возрастать. Это возрастание λ наблюдается по крайней мере вплоть до энергии в несколько кэв. Схематически зависимости $R_{\max}(E_p)$ и $\lambda(E_p)$ показаны на рис. 195.

Большие по сравнению с металлами глубины выхода возбужденных электронов из диэлектриков с высокими значениями δ , по-видимому, связаны, как будет указано в § 39, с фоновым механизмом потери энергии и с рассеянием возбужденных электронов при их движении в эмиттере. Именно большими глубинами выхода возбужденных электронов, вероятно, и обусловлена высокая эффективность эмиттеров этого класса.

Появление максимума на зависимости $\delta(E_p)$ для диэлектриков с высокими δ , в свете приведенных выше данных, можно объяснить изменением соотношения между глубиной проникновения в эмиттер первичных и глубиной выхода из него возбужденных электронов, происходящим при росте E_p .

Глубина выхода истинно-вторичных электронов из полупроводников по данным последних работ в этой области [270] одного порядка с таковой же для металлов.

Исследование эмиссионных свойств пленок переменной толщины, напыленных на другие вещества, позволяет так же, как показано, например, в работах [267] и [269], оценить роль неупруго отраженных электронов в процессе возбуждения истинно-вторичных. Кратко результаты этих исследований будут описаны в § 40.

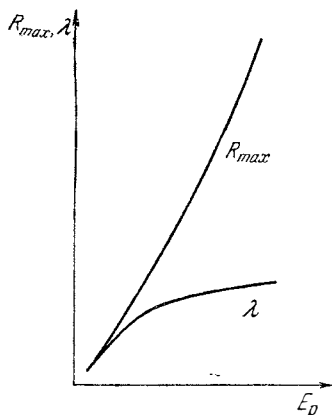


Рис. 195.

§ 39. Некоторые вопросы теории взаимодействий электронов разных энергий с твердыми телами

Как видно уже из общего качественного описания вторичной электронной эмиссии, приведенного в предыдущих параграфах, это явление представляет собой сложный комплекс взаимосвязанных, но различных явлений. К ним относятся: упругое отражение первичных электронов, рассеяние их при движении в веществе мишени (являющееся причиной обратного выхода из эмиттера части падающих электронов, т. е. неупругого отражения), возбуждение электронов мишени первичными, приводящее к потерям энергии этими первичными электронами, движение возбужденных электронов эмиттера от места возбуждения к поверхности, наконец, преодоление возбужденными электронами, имеющими достаточные энергии, потенциального порога на границе эмиттер — вакуум. Можно, конечно, в принципе составить план построения теории вторичной электронной эмиссии, аналогичный (но еще более сложный) плану построения теории фотоэффекта, изложенному в § 29. Однако многие пункты этого плана до настоящего времени не могут быть реализованы и полная физическая теория вторичной электронной эмиссии отсутствует. В теоретических работах, посвященных вторичной электронной эмиссии, как правило, рассматриваются закономерности отдельных видов взаимодействий электронов разных энергий с твердым телом либо строятся различного рода полуфеноменологические теории, исходящие из тех или иных упрощающих предположений, принимаемых априори. В настоящем параграфе мы рассмотрим главным образом первые из указанных выше работ. Полуфеноменологическим теориям посвящен следующий параграф.

Решение проблемы истинной вторичной электронной эмиссии может быть разделено на два этапа: задачу о возбуждении внутренних вторичных электронов и задачу об их выходе. Квантовомеханическое рассмотрение возбуждения электронов твердого тела первичным электроном во многом аналогично описанию возбуждения их светом. Основное различие этих двух задач состоит в следующем. Изменение состояния электрона тела под действием электрического поля световой волны могло быть сведено к задаче об одном этом электроном, описываемом волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$, зависящей от радиус-вектора $\mathbf{r}$ одного электрона. Задача о возбуждении электрона твердого тела при парном взаимодействии его с первичным электроном есть уже задача об изменении системы двух электронов, описываемой волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$, зависящей как от координат $\mathbf{r}$ решеточного электрона, так и координат $\mathbf{R}$ первичного.

В одноэлектронном приближении эту волновую функцию двух электронов можно представить как произведение функций каждого из них, т. е.

$$\Psi(r, R, t) = \Psi_p(r, t) \Psi_n(R, t). \quad (39.1)$$

Если энергия первичного электрона достаточно велика, то его состояния можно описать плоскими волнами де-Бройля; так, для начального состояния первичного электрона имеем (см. § 2)

$$\Psi_{n0}(R, t) = \Psi_{N_0}(R, t) = \exp\left[\frac{2\pi i}{L}(RN_0)\right] \cdot \exp\left[-\frac{2\pi i}{h}E_{N_0}t\right], \quad (39.2)$$

причем

$$\begin{aligned} P_{N_0} &= \frac{h}{L} N_0, \\ E_{N_0} &= \frac{h^2}{2mL^2} N_0^2; \end{aligned} \quad (39.3)$$

здесь N_0 — векторное квантовое число начального состояния. Стационарные состояния решеточных электронов описываются функциями Блоха. Так, для начального стационарного состояния некоторого электрона можно написать (см. § 3)

$$\begin{aligned} \Psi_{p0}(r, t) &= \Psi_{n_0}(r, t) = \\ &= f_{n_0}(r) \exp\left[\frac{2\pi i}{L}(n_0 r)\right] \cdot \exp\left[-\frac{2\pi i}{h}E_{n_0}t\right], \end{aligned} \quad (39.4)$$

где n_0 — векторное квантовое число рассматриваемого начального состояния.

Под влиянием взаимодействия эти электроны будут изменять свои состояния и перейдут в суперпонированное состояние с волновой функцией вида:

$$\begin{aligned} \Psi(r, R, t) &= \\ &= a_0(t) \Psi_{n_0}(r, t) \Psi_{N_0}(R, t) + \sum_i a_i(t) \Psi_{n_i}(r, t) \cdot \Psi_{N_i}(R, t), \end{aligned} \quad (39.5)$$

где $a_i(t)$ — коэффициенты суперпозиции, соответствующие i -м состояниям системы электронов. Возмущающий потенциал в случае кулоновского взаимодействия решеточного и первичного электронов имеет вид:

$$U(r, R) = \frac{e^2}{|r - R|}. \quad (39.6)$$

В последних работах в качестве возмущающего потенциала чаще пользуются так называемым экранированным кулоновским потенциалом:

$$U(r, R) = \frac{e^2}{|r - R|} \exp[-\Lambda |r - R|]. \quad (39.7)$$

Этот потенциал учитывает тот факт, что взаимодействующие электроны находятся не в вакууме, а в среде, где есть ионная решетка и электронный газ, способные поляризоваться, и вследствие этого ослаблять дальние взаимодействия первичного и решеточного электронов. Величина Λ , входящая в (39.7), является параметром этой экранировки; для металлов $\Lambda \simeq 10^8$ см⁻¹.

Как и в случае возбуждения электронов тела светом, квадрат модуля коэффициента суперпозиции $a_i(t)$, т. е. величину $a_i(t)a_i^*(t)$, можно рассматривать как вероятность перехода электронов из начального состояния, характеризуемого векторными квантовыми числами (n_0, N_0) , в конечное состояние (возбужденное для решеточного электрона), характеризуемое векторными квантовыми числами (n_i, N_i) .

Из волнового уравнения квантовой механики можно получить следующие выражения для коэффициентов суперпозиции $a_i(t)$:

$$a_i(t) = \frac{\exp\left[\frac{2\pi i}{h}(E_{N_0} + E_{n_0} - E_{N_i} - E_{n_i})t\right] - 1}{\frac{2\pi i}{h}(E_{N_0} + E_{n_0} - E_{N_i} - E_{n_i})} M_{N_0 N_i n_0 n_i}; \quad (39.8)$$

при этом можно показать (см. работу [275]), что матричный элемент $M_{N_0 N_i n_0 n_i}$ в случае кулоновского взаимодействия имеет вид

$$\begin{aligned} M_{N_0 N_i n_0 n_i} &= \\ &= \frac{2L}{(N_0 - N_i)^2} \int f_{n_0}(r) f_{n_i}^*(r) \exp\left[\frac{2\pi i}{L}\{(N_0 + n_0 - N_i - n_i)r\}\right] \cdot d\tau_r; \end{aligned} \quad (39.9)$$

здесь интегрирование ведется по координатам решеточного электрона $r(x, y, z)$, т. е. $d\tau_r = dx dy dz$.

Первый сомножитель в выражении (39.8), как и в случае фото-возбуждения, отличен от нуля лишь при условии:

$$E_{N_0} + E_{n_0} = E_{N_i} + E_{n_i}, \quad (39.10)$$

что обеспечивает выполнение закона сохранения энергии.

Рассмотрим выражение матричного элемента (39.9) в приближении свободных электронов. В этом случае $f_{n_0}(r) = \text{const}$ и $f_{n_i}(r) = \text{const}$, а квантовые числа n_0 и n_i связаны с импульсами p_0 и p_i и энергиями E_{n_0} и E_{n_i} соотношениями, подобными (39.3). Поэтому (39.9) запишется в виде

$$\begin{aligned} M_{N_0 N_i n_0 n_i} &= \\ &= C \frac{2L}{(N_0 - N_i)^2} \int \exp\left[\frac{2\pi i}{h}\{(P_0 + p_0 - P_i - p_i)r\}\right] d\tau_r. \end{aligned} \quad (39.11)$$

Так же как и при фотовозбуждении, матричный элемент отличен от нуля лишь при выполнении закона сохранения импульса:

$$P_0 + p_0 = P_i + p_i, \quad (39.12)$$

или, учитывая связь импульсов с квантовыми числами:

$$N_0 + n_0 = N_i + n_i. \quad (39.12a)$$

В отличие от фотовозбуждения, при котором, как показано в § 30, невозможно одновременное выполнение соотношений (39.12) и (39.10), здесь оба закона сохранения могут быть удовлетворены одновременно (взаимодействие двух свободных электронов аналогично обычному упругому удару двух тел одинаковой массы).

Так как при нормальном падении (ось x) первичного электрона на поверхность металла его импульс может только уменьшиться, т. е. $|P_0| = P_{0x} > |P_i| \geq P_{ix}$, то по (39.12) $p_{ix} > p_{0x}$, и такое соударение не может (пренебрегая процессами рассеяния первичных электронов) увеличить компоненту импульса решеточного электрона, направленную к поверхности, т. е. по отрицательной оси x . Поэтому если до взаимодействия решеточный электрон не мог преодолеть поверхностного потенциального порога, он не сможет сделать этого и после возбуждения, не испытав никаких других взаимодействий с твердым телом. Таким образом, хотя в акте парного взаимодействия решеточные электроны и возбуждаются на более высокие энергетические состояния (и в частности, на уровни энергии $E > 0$), однако это не те состояния, находясь в которых, они могут выйти из тела. Это дало основание Фрелиху, а также Вульдриджу [271], считать, что такие возбуждения вообще не играют роли во вторичной электронной эмиссии.

Между тем, если такой возбужденный решеточный электрон испытывает (после акта возбуждения) какое-нибудь поворотное соударение, сопровождающееся малой потерей скорости, но сильным изменением его импульса (например, столкновение с фононом), он сможет выйти из металла и, следовательно, участвовать во вторичной электронной эмиссии. В связи с этим А. Е. Кадышев [272], Н. Л. Яснопольский и Г. А. Тягунов [547], а позднее Баруди [273] построили теорию возбуждения вторичных электронов, исходя лишь из таких переходов. Заметим, кроме того, что если учесть процессы рассеяния первичных электронов в веществе эмиттера, то легко видеть, что и при нормальном падении первичных электронов часть из них будет двигаться в эмитирующем слое под различными углами к поверхности. Поэтому возбужденные ими решеточные электроны могут получить компоненту импульса, направленную к поверхности, уже в самом акте возбуждения.

Если учесть связь электрона твердого тела с решеткой, то, так же как и при фотовозбуждении, окажется, что в акте взаимодействия первичного и решеточного электронов решетка может участвовать в качестве «третьего тела». При таких возбуждениях вместо соотношения (39.12а) должно выполняться условие, аналогичное (31.6):

$$(N_0 + n_0) - (N_i + n_i) = \frac{L}{h} \Delta P_{\text{реш}}, \quad (39.13)$$

где $\Delta P_{\text{реш}}$ — импульс, передаваемый решетке. Из (39.13) следует, что уже в акте возбуждения решеточный электрон, даже если направление движения первичного электрона совпадает с нормалью к поверхности, может получить составляющую импульса, направленную к поверхности тела.

Связь электрона тела с решеткой может быть обусловлена полем сил работы выхода на границе либо периодическим полем внутри кристалла. В первом случае при вычислении матричного элемента (39.9) можно для описания решеточного электрона также воспользоваться плоскими волнами де-Бройля, учитывая, однако, что за пределами тела эти волны экспоненциально затухают. При этом, так же как и в акте фотовозбуждения, решетка может принимать любые импульсы $\Delta P_{\text{реш}}$. Теория возбуждения электронов с учетом связи электрона с поверхностью тела разрабатывалась А. Я. Вятским [274], но ныне оставлена.

Во втором случае, когда участие решетки обусловлено ее периодическим полем, при вычислении матричного элемента (39.9) используются либо волновыми функциями приближения слабо-связанных электронов, т. е. блоховскими функциями, либо волновыми функциями приближения сильно связанных электронов [274—277]. При таких взаимодействиях импульсы, передаваемые решетке, дискретны; в приближении слабо-связанных электронов для простой кубической решетки имеем

$$\Delta P_{\text{реш}} = \frac{h}{a} g, \quad (39.14)$$

где a — постоянная решетки, а g — вектор с целочисленными компонентами. В частности, вектор g может быть равен нулю, и тогда (39.13) принимает вид (39.12а). Подставляя (39.14) в (39.13), учитывая, что $\frac{L}{a} = F$, получим

$$(N_0 - N_i) - (n_i - n_0) = Fg. \quad (39.13a)$$

Обсудим вопрос о минимальной энергии первичного электрона, который может при парном взаимодействии с электроном твердого тела возбудить его из основной зоны в зону проводимости. Рассмо-

трим этот вопрос на примере одномерной модели кристалла. Положим, что зависимость энергии E от приведенных квантовых чисел N' и n' в этом кристалле аналогична зависимости, представленной на рис. 6, в, и изображается кривой рис. 196.

Казалось бы, что искомая минимальная энергия соответствует прямому переходу электрона с верха основной зоны из состояния с $n_0 = 0$ на дно зоны проводимости в состояние с $n_i = N' = 0$. Следовательно, можно было бы ожидать, что первичный электрон,

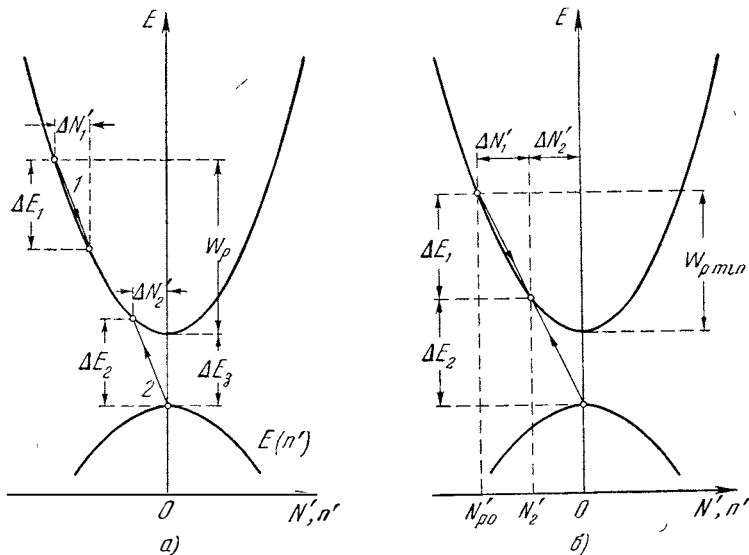


Рис. 196.

попавший в зону проводимости тела, способен к указанному возбуждению, если его энергия W , отсчитанная от дна зоны проводимости, больше запрещенной зоны ΔE_3 кристалла, т. е. $W_p \geq \Delta E_3$; тогда $(W_p)_{\min} = \Delta E_3$. Однако из (39.13а) следует, что это не так. Для $n_0 = 0$ в одномерной модели в случае перехода электрона в соседнюю зону, т. е. при $g = 1$, формулу (39.13а) можно переписать в виде:

$$(N_0 - N_i) - (n_i + F) = 0.$$

Но $(n_i + F)$ равно приведенному квантовому числу возбужденного электрона в зоне проводимости. Обозначим его через N_2 , т. е. $(N_0 - N_i) = N_2$. При прямом переходе электрона с $n_0 = 0$ и N_2 равно нулю. Но если первичный электрон отдал электрону твердого тела энергию ΔE_3 , то $N_0 > N_i$, следовательно, выполнение (39.13а) невозможно.

Таким образом, при рассмотренном прямом переходе решеточного электрона нельзя одновременно удовлетворить соотношениям (39.10) и (39.13а), т. е. такой переход имеет вероятность, равную нулю, иначе говоря, он невозможен.

Возбужденный с верха основной зоны электрон должен перейти в такое состояние зоны проводимости, для которого $N_2' \neq 0$, т. е. его импульс не должен быть равен нулю. Схематически такой переход показан на рис. 196, а (стрелка 2). Изменение состояния первичного электрона в зоне проводимости, способного вызвать возбуждение, обозначенное стрелкой 2, показано стрелкой 1 на том же рисунке. Для этого перехода $\Delta N_1' = \Delta N_2'$ и $\Delta E_1 = \Delta E_2 > \Delta E_3$.

При меньших энергиях W_p первичного электрона возбуждения решеточного электрона из состояния с $n_0 = 0$, которые способен вызвать первичный электрон, соответствуют, как легко видеть из рис. 196, а, большему N_2' , т. е. большему ΔE_2 . Поэтому уменьшение W_p сопровождается сближением энергий первичного и возбужденного электронов после акта возбуждения. Предельным возможным случаем, соответствующим минимальной энергии $W_{p\min}$, является такой, когда энергии первичного и возбужденного электронов после взаимодействия станут равны друг другу, как это изображено на рис. 196, б. При этом, как легко видеть, $N_1' = 2N_2'$. Нетрудно убедиться, что при W_p , меньших указанного значения, выполнение (39.10) и (39.13а) делается невозможным.

Величина $W_{p\min}$ зависит от закона $E(N')$. Например, для параболического закона $E(N') = A + a(N')^2$ из равенства энергий, отданной первичным электроном, т. е. $a[(2N_2')^2 - (N_2')^2] = 3a(N_2')^2$, и полученной решеточным — $\Delta E_3 + a(N_2')^2$, следует, что $(N_2')^2 = \frac{\Delta E_3}{2a}$ и $W_{p\min} = 2\Delta E_3$. Отсюда видно, что, $W_{p\min}$

существенно отлично от ΔE_3 . Легко показать, что минимальные значения $W_{p\min}$, соответствующие возбуждению решеточных электронов из состояний с $|n_0| > 0$, могут быть лишь больше, чем выше рассмотренные. В общем случае $W_{p\min} = \beta \Delta E_3$, где $\beta > 1$.

Прямые переходы электронов твердого тела под влиянием воздействия первичного электрона возможны при одновременном участии в этом взаимодействии фонона. Однако вероятность такого тройного взаимодействия меньше вероятности парного взаимодействия. Возможно, что тройными соударениями объясняется отмеченный в § 37 факт обнаружения порога истинной вторичной электронной эмиссии для ряда щелочно-галогидных соединений при $E_p \approx \Delta E_3$ [199].

Вернемся к вопросу о внутризонных и междוזонных переходах при достаточно больших энергиях первичных электронов. Рассмотрим сначала результаты расчетов, полученные в приближении

слабой связи. Возбуждения решеточных электронов в этом случае при $g = 0$ аналогичны электронным переходам при взаимодействии свободных электронов. В работе [277] эти переходы названы свободными. Преимущественно они являются внутризонными, т. е. такими, при которых и исходное, и возбужденное состояние решеточного электрона находятся в пределах одной зоны Бриллюэна. Однако могут быть и междузонные свободные переходы, при которых возбуждение решеточного электрона сопровождается переходом его из одной зоны Бриллюэна в другую. При свободных переходах возбуждаемому электрону могут передаваться любые порции энергии ΔE . Вероятность w_v передачи электрону порции энергии ΔE при внутризонных переходах при достаточно больших E_p не зависит от энергии первичного электрона и выражается формулой:

$$w_v(\Delta E) \sim \frac{1}{(\Delta E + \alpha)^2}; \quad (39.15)$$

здесь $\alpha = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 m} \Lambda^2$, где Λ — указанный выше параметр экранировки [276].

Возбуждения электронов при $g \neq 0$ будем называть g -переходами (в обозначениях статьи [277] n -переходы). g -переходы всегда междузонные, и они сопровождаются передачей решеточному электрону порций энергии ΔE , лежащих в узком интервале значений, т. е. почти дискретных характеристических порций энергии ΔE_i , зависящих от параметров решетки. Если решетка кубическая, то $\Delta E_i \sim \frac{n^2}{a^2}$, где $n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$ — целое число.

Вероятности свободных и g -переходов, а также потери энергии, обусловленные этими процессами, по данным работы [277] — одного порядка. По данным [276], однако, потери энергии, связанные с g -переходами, значительно меньше, чем со свободными переходами. В обоих случаях закон торможения электронов имеет вид

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{a}{E} \ln bE. \quad (39.16)$$

Результаты расчетов матричного элемента, выполненные в приближении сильной связи [277], аналогичны приведенным выше для приближения слабой связи. Такое совпадение дает основание полагать, что основные результаты этих расчетов не являются лишь следствием использованных приближений.

Наряду с рассмотренными выше механизмами потерь энергии быстрым электроном существенную роль играют также коллективные взаимодействия с электронами твердого тела, приводящие к возбуждению плазмонов (см. § 5).

Перейдем к рассмотрению процессов выхода из эмиттера внутренних вторичных электронов. Большинство внутренних вторичных электронов, как видно из (39.15), преимущественно медленные; поэтому при рассмотрении этих процессов выхода следует исходить из закономерностей движения в твердых телах электронов с малыми энергиями, которые могут существенно отличаться от закономерностей движения быстрых первичных электронов.

Рассмотрим сначала движение внутренних вторичных электронов в металлах. В них электроны могут взаимодействовать с электронами проводимости, с фононами и с электронами заполненных зон. Последний тип взаимодействий во вторичной электронной эмиссии металлов, по-видимому, решающего значения не имеет, так как возбужденные электроны, как указано выше, преимущественно медленные.

Опыт показывает, что вторично-эмиссионные свойства металлов очень слабо зависят от температуры. Это свидетельствует о том, что фононные соударения не оказывают заметного влияния на потери энергии внутренними вторичными электронами. Их роль сводится лишь к изменению направлений движения внутренних вторичных электронов. Однако и это может не иметь существенного значения для выхода электронов, так как свободный пробег электрона по отношению к фононным столкновениям превышает пробег по отношению к неупругому взаимодействию возбужденного электрона с электроном проводимости металла [254].

Основным типом взаимодействий в металлах, определяющим вероятность выхода из них медленных вторичных электронов, являются взаимодействия с электронами проводимости. Эти взаимодействия могут быть как парными, так и коллективными, сопровождающимися возбуждением плазмонов. Последние, очевидно, возможны, если энергия внутренних вторичных электронов, отсчитанная от уровня Ферми, не меньше энергии плазмона $\hbar\nu_p$. При более низких энергиях реализуются лишь парные соударения. В отличие от электронов с большими энергиями E (первичных электронов), которые в единичном акте взаимодействия с электроном проводимости теряют в основном только малую часть своей энергии, внутренние вторичные электроны, обладающие по Вольфу [124] много меньшими энергиями E_2 , в среднем теряют при столкновении значительную часть энергии. Как показано в работе [124], с наибольшей вероятностью в этом случае энергия возбужденного электрона и электрона проводимости делится пополам, т. е. если их энергии до взаимодействия были W_{01} и W_{02} , то после него наиболее вероятными энергиями будут $W_1 \approx W_2 \approx \frac{1}{2}(W_{01} + W_{02})$ (рис. 197). Учитывая малые энергии большинства внутренних вторичных электронов, для многих из них такое

взаимодействие снизит их энергию до значений, меньших W_a , т. е. сделает их неспособными выйти из металла.

Экспериментальные данные, полученные в работе [252] при изучении вторичной электронной эмиссии в области малых энергий, в частности, обнаружение порога вторичной электронной эмиссии, а также результаты, полученные в работе [117] при исследовании внешнего фотоэффекта с К и Na при больших $h\nu$, подтверждают приведенные соображения о механизме потерь энергии возбужденными электронами в металлах. С этими представлениями согласуются также малые значения глубин выхода истинно-вторичных электронов из металлов (порядка десяти атомных слоев).

Так как концентрация электронов проводимости в металле на всех глубинах постоянна, то вероятность поглощения внутреннего вторичного электрона за счет описанного выше механизма на пути dx будет пропорциональна dx . Поэтому если на слой dx падает поток внутренних вторичных электронов с плотностью $v(x)$, уменьшение его в слое dx будет равно

$$dv = -\gamma v(x) dx,$$

где γ — постоянная для данного металла.

Отсюда

$$v_{x=0} = v(x) \exp[-\gamma x],$$

т. е. вероятность выхода внутреннего вторичного электрона при одноактном поглощении экспоненциально убывает с глубиной его зарождения. Так как концентрация электронов проводимости в металле не зависит от его температуры (а следовательно, и γ не зависит от T), то при рассмотренном механизме выхода возбужденных электронов не должно быть и температурной зависимости вероятности выхода, а следовательно, и δ , что, как сказано выше, действительно практически имеет место.

У диэлектриков нет электронов в зоне проводимости, и рассмотренный выше механизм поглощения внутренних вторичных электронов реализоваться не может. Здесь определяющими для выхода электронов могут быть взаимодействия с фононами, с дефектами решетки, с электронами заполненных зон и рекомбинация.

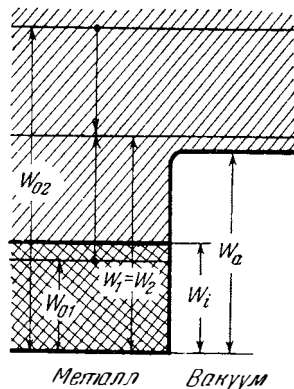


Рис. 197.

Рекомбинация внутреннего вторичного электрона (т. е. электрона с энергией $E > 0$) и дырки в основной зоне, иначе говоря, непосредственный переход внутреннего вторичного электрона из зоны проводимости в основную зону, маловероятен. Это, конечно, не значит, что электроны вообще не рекомбинируют с дырками, возникающими при возбуждении их из основной зоны. Ликвидация дырок происходит в основном за счет более медленных возбужденных электронов с $E \leq 0$ и электронов, захваченных дефектами кристалла (ловушками).

Захват внутреннего вторичного электрона дефектом, по-видимому, играет определяющую роль во вторичной электронной эмиссии веществ с большим количеством дефектов. Для них, как показано в работе [278], при больших E_p должна выполняться зависимость $\delta \sim \frac{1}{n}$, где n — концентрация дефектов. Обычно считается, что такими диэлектриками являются те, у которых коэффициент δ не зависит от температуры.

Роль взаимодействий внутренних вторичных электронов с электронами заполненной зоны зависит от соотношения между шириной запрещенной зоны ΔE_z и величиной электронного сродства χ_{cp} [542 — 544]. Эти взаимодействия реализуются лишь для внутренних вторичных электронов с энергией W , большей, чем ΔE_z (для парных взаимодействий — большей, чем $\beta \Delta E_z$). Они связаны с большими потерями энергии, равными или превышающими ΔE_z . Для веществ с $\Delta E_z < \chi_{cp}$ (что обычно имеет место уже не в диэлектриках, а в собственных полупроводниках типа Ge, Si и Cu_2O) все внутренние вторичные электроны могут взаимодействовать с электронами валентной зоны. Для немалой доли этих электронов такие взаимодействия будут приводить к тому, что их энергия W после взаимодействия окажется меньше χ_{cp} , и они не смогут выйти из эмиттера. Указанный механизм поглощения внутренних вторичных электронов в какой-то мере аналогичен рассмотренному выше в металлах и, по-видимому, так же как и в металлах, обуславливает малые глубины выхода возбужденных электронов из собственных полупроводников, а следовательно, и малые значения коэффициентов δ .

В диэлектриках типа щелочно-галогидных солей, наоборот, $\Delta E_z \gg \chi_{cp}$, и значительная часть медленных возбужденных электронов выходит в вакуум без взаимодействия с электронами заполненной зоны. Отметим, однако, что при выполнении условия $\Delta E_z \gg \chi_{cp}$, как впервые было указано в работе [542], а подтверждено в работе [544], в области малых E_p более высокими значениями коэффициента δ должны обладать вещества с меньшей шириной запрещенной зоны. Действительно, при малых E_p полное количество возбужденных электронов, а следовательно, и внутрен-

них вторичных, должно зависеть от ΔE_a , а именно — уменьшаться с ростом ΔE_a . Для обнаружения указанной корреляции между значениями ΔE_a и δ разных веществ, необходимо, очевидно, чтобы значения $\chi_{\text{ср}}$ в этих веществах были близки друг к другу.

Для ряда диэлектриков, как это было указано в § 37, обнаружена заметная температурная зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии. Легко видеть, что для них $\Delta E_a \gg \chi_{\text{ср}}$; учитывая сказанное выше, можно думать, что решающее значение для вероятности выхода внутренних вторичных электронов из этих веществ имеют взаимодействия с фононами. Теоретически роль фононного механизма во вторичной электронной эмиссии первоначально была рассмотрена Н. Д. Моргулисом [545] и Хахенбергом [279]. Впоследствии эта задача была решена Деккером в работе [280] для одномерной модели ионных кристаллов, а в работе [278] для ионных и атомных кристаллов.

При фононных взаимодействиях внутренние вторичные электроны теряют энергию небольшими дискретными порциями ΔW и постепенно замедляются. Энергия $\Delta \bar{W}$, передаваемая в ионном кристалле в среднем при одном столкновении, зависит от температуры эмиттера и равна

$$\Delta \bar{W} = \frac{\hbar \nu}{2n_\nu + 1}, \quad (39.17)$$

где ν — частота продольных поляризационных колебаний в решетке, а величина n_ν определяется следующим соотношением:

$$n_\nu = n_\nu(T) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar \nu}{kT}\right] - 1}. \quad (39.18)$$

Значения $\Delta \bar{W}$ равны десятым и сотым эв. Таким образом, прежде чем выйти из эмиттера, внутренний вторичный электрон может испытать большое число столкновений. Средняя длина свободного пробега электрона с энергией W между двумя взаимодействиями с фононами (так называемый фононный пробег λ_Φ) для ионных кристаллов определяется формулой

$$\lambda_\Phi = \frac{aW}{2n_\nu + 1}. \quad (39.19)$$

Для электронов, энергии которых составляют единицы и десятки эв, фононный пробег равен примерно нескольким Å (например, в MgO при $T = 600^\circ \text{ K}$ для $W = 5$ эв, $\lambda_\Phi \sim 6 \text{ Å}$ [280]).

Так как потери энергии внутренним вторичным электроном на некотором отрезке его пути пропорциональны $\Delta \bar{W}$ и числу фононных столкновений, т. е. обратно пропорциональны λ_Φ , а $\Delta \bar{W}/\lambda_\Phi$, как легко видеть из (39.17), (39.18) и (39.19), от температуры не

зависит, то, казалось бы, что при этом не должен зависеть от температуры эмиттера и коэффициент истинной вторичной электронной эмиссии. По Деккеру, однако, необходимо еще учесть, что при фоновых взаимодействиях может происходить резкое изменение направления скорости электрона, вследствие чего движение внутренних вторичных электронов является диффузным. При таком характере движения перемещение электрона в определенном направлении, в частности, к поверхности эмиттера, пропорционально величине фоновго пробега λ_f и корню квадратному из числа пробегов (а не числу пробегов!), аналогично, например, перемещению частицы при броуновском движении. Но тогда данная средняя потеря энергии δW соответствует перемещению электрона с глубины, пропорциональной $\lambda_f \left(\frac{\delta W}{\Delta W} \right)^{1/2} \sim \lambda_f (\Delta W)^{-1/2}$,

т. е. при двух разных температурах T_1 и T_2 толщины слоя x_1 и x_2 , пройдя через которые электрон потеряет одну и ту же энергию δW , будут неодинаковы, причем $\frac{x_1}{x_2} = \left(\frac{2n_{v1} + 1}{2n_{v2} + 1} \right)^{1/2}$. Исходя из такого рода соображений и используя одномерную модель движения внутренних вторичных электронов, Деккер [280] показал, что для области больших энергий первичных электронов должно выполняться соотношение

$$\frac{\delta_1(T_1)}{\delta_2(T_2)} = \left[\frac{2n_{v2} + 1}{2n_{v1} + 1} \right]^{1/2}. \quad (39.20)$$

(Эта же формула была получена в работе [278] и при рассмотрении более общего случая с использованием кинетического уравнения.)

Представлениями Деккера широко пользовались все исследователи, изучавшие влияние температуры на вторичную электронную эмиссию ионных соединений. Исследования, выполненные для монокристаллов MgO [244], а также для монокристаллов и пленок щелочно-галогидных соединений [244, 245] в широком температурном интервале, обнаружили согласие между опытными данными и формулой (39.20).

В последние годы, однако, появились работы [546], в которых был вновь рассмотрен механизм выхода медленных возбужденных электронов из ионных кристаллов. При этом, в отличие от работ Деккера, авторы [546] показывают, что в ионных кристаллах при взаимодействии электронов с оптическими фононами изменение импульса электрона, как правило, мало. Поэтому медленный электрон в ионном кристалле должен двигаться не диффузно, а почти прямолинейно. Как при этом объяснить экспериментально обнаруженную температурную зависимость вторичной электронной эмиссии ионных кристаллов, в работе [546] не указано.

Сильное изменение импульса электрона по данным работ [546] происходит при взаимодействии его с акустическими фононами. Поэтому движение медленных возбужденных электронов должно быть диффузным в атомных кристаллах.

Диффузионный характер движения возбужденных электронов в диэлектриках рассматривается в работе [281]. В этой работе дано феноменологическое рассмотрение для одномерной модели механизма выхода возбужденных электронов из эмиттера с учетом двух процессов. Во-первых, предполагается, что медленный электрон может быть поглощен, например, вследствие захвата ловушками. Во-вторых, он испытывает упругие взаимодействия, приводящие к изменению направления его движения. Для характеристики этих двух процессов используются два пробега — адсорбционный λ_a и поворотный λ_n . Тогда вероятность выхода W возбужденного электрона выражается формулой [281]:

$$W(x) = \left[1 + \frac{\lambda_n}{\lambda_a}\right]^{1/2} \left[\left(1 + \frac{\lambda_n}{\lambda_a}\right)^{1/2} - \left(\frac{\lambda_n}{\lambda_a}\right)^{1/2} \right] \exp \left[-\frac{x}{\lambda_a} \left(\frac{\lambda_n}{\lambda_a} + 1 \right)^{1/2} \right], \quad (39.21)$$

т. е. W экспоненциально убывает с ростом глубины зарождения электрона.

§ 40. Полуфеноменологические теории вторичной электронной эмиссии

Как было указано в § 37, для коэффициента истинной вторичной электронной эмиссии можно написать выражение:

$$\delta = \int_0^L W(x) n(x) dx. \quad (40.1)$$

Основная трудность, встречающаяся при использовании этого выражения, состоит в невозможности теоретического вычисления функции плотности возбуждения $n(x)$ из-за сложного характера движения первичных электронов. Выполнение таких расчетов, как упомянуто выше, требует тех или иных априорных упрощающих предположений об этом движении. Различные полуфеноменологические теории вторичной электронной эмиссии и отличаются в основном друг от друга этими предположениями.

В первой группе полуфеноменологических теорий, созданных примерно в период с середины тридцатых годов до середины пятидесятых годов [282, 234, 283, 235, 284], пренебрегалось рассеянием первичных электронов, т. е. принималось что они движутся в твердом теле прямолинейно. Это предположение приводит к следующим упрощающим расчеты положениям: 1) коли-

чество первичных электронов, достигающих в эмиттере глубины x , не зависит от этой глубины; 2) направление движения пучка первичных электронов определяется углом их падения; 3) энергия первичного электрона E на глубине x при заданном законе потерь энергии определяется только его начальной энергией E_p , глубиной x и углом падения φ . Таким образом, в указанных теориях вместо сложной картины движения коллектива первичных электронов рассматривался поток параллельно движущихся электронов, обладающих на данной глубине равными энергиями.

Так как вероятность P возбуждения электронов данного твердого тела первичными электронами определяется лишь его энергией E , из перечисленных выше положений следует, что функция плотности возбуждений $n(x)$ определяется только начальной энергией первичного электрона E_p , углом падения φ и глубиной x , т. е.

$$n(x) = AP[E(x)] = AP(E_p, x, \varphi), \quad (40.2)$$

где A — некоторая постоянная для данного вещества.

Кроме того, в рассматриваемой группе теорий функция $P(E)$ полагалась пропорциональной потерям энергии $\frac{dE}{dx}$ первичного электрона на единице длины его пути:

$$P(E) = -B \frac{dE}{dx}, \quad (40.3)$$

где B — некоторая постоянная для данного вещества.

Рассмотрим для примера одну из первых теорий этой группы — теорию Брюнинга [234]. Помимо указанных выше предположений задача решается лишь для случая нормального падения первичного пучка, и принимается, что все внутренние вторичные электроны движутся к поверхности также по нормали. Таким образом, в этой теории, по существу, рассматривается одномерная модель явления вторичной электронной эмиссии.

Для закона потерь энергии первичными электронами принимается закон Виддингтона:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{C}{E(x)}, \quad (40.4)$$

где C — постоянная для данного вещества; постоянные C различных веществ пропорциональны их плотностям ρ , т. е. $C = D\rho$, где D — универсальная постоянная (постоянная Виддингтона). Из (40.4) следует:

$$E^2(x) = E_p^2 - Cx. \quad (40.5)$$

Отсюда для полного ионизационного пробега L получаем

$$L = \frac{E_p^2}{C}. \quad (40.6)$$

Из формул (40.2)–(40.5) вытекает, что

$$n(x) = AB \frac{C}{(E_p^2 - Cx)^{1/2}}. \quad (40.7)$$

Для вероятности выхода внутреннего вторичного электрона с глубины x в работе [234] принимается экспоненциальный закон:

$$W(x) = \exp[-\gamma x]. \quad (40.8)$$

Тогда (40.1), учитывая (40.7) и (40.8), дает

$$\delta = \int_0^L \exp[-\gamma x] AB \frac{C}{(E_p^2 - Cx)^{1/2}} dx. \quad (40.9)$$

После несложных преобразований это выражение приводится к виду

$$\delta(E_p) = 2AB \left(\frac{C}{\gamma}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{\gamma}{C} E_p^2\right] \int_0^{(\gamma/C)^{1/2} E_p} \exp[y^2] dy. \quad (40.10)$$

Нетрудно убедиться, что (40.10) имеет максимум $\delta_{\max}$; из (40.10) также вытекает закон подобия:

$$\frac{\delta}{\delta_{\max}} = f(E_p/E_{p\max}), \quad (40.11)$$

где f — универсальная функция своего аргумента.

Джонкер [283], исходивший из тех же основных предположений, что и Брюининг [234], произвел расчеты не только для нормального, но и для наклонного падения первичного пучка. Автором было учтено сферически-симметричное распределение внутренних вторичных электронов по направлениям импульсов, полученных при возбуждении, а также преломление траекторий электронов при прохождении их через поверхность эмиттера. Эти расчеты привели к тем же основным результатам, что и полученные в работе [234] (зависимость $\delta(E_p)$ в виде кривой с максимумом; закон подобия).

В отличие от рассмотренных выше теорий, в работе [284] вместо закона Виддингтона для потерь энергии первичными электронами принимается закон:

$$\frac{dE}{dx} = \text{const}, \quad (40.12)$$

т. е. независимость скорости потерь энергии от E . Основной результат этой работы состоит в том, что кривая не имеет максимума — коэффициент истинной эмиссии монотонно возрастает с E_p .

Имеется также вариант [235] теорий этой группы, в которой для закона потерь принималось выражение:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{C}{E^n}, \quad (40.13)$$

где $1 < n < 2$.

На основе изложенных выше представлений объяснялась угловая зависимость коэффициента истинной вторичной электронной эмиссии $\delta(\varphi)$. По результатам работы [282] рост δ при увеличении φ связан с уменьшением толщины приповерхностного

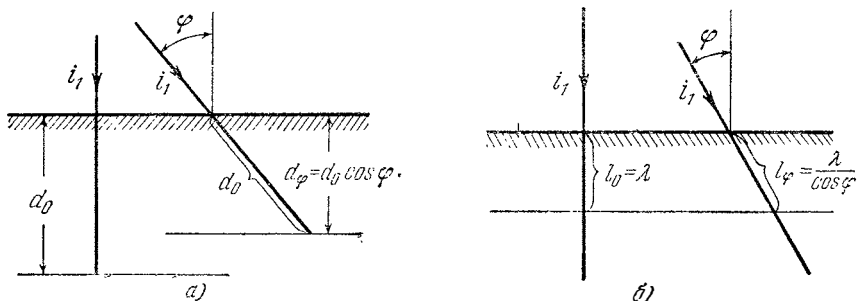


Рис. 198.

слоя d_φ , в котором возбуждаются электроны твердого тела (рис. 198, а), и, следовательно, с возрастанием вероятности их выхода. По расчетам авторов работы [282]

$$\delta = F \exp[-\beta \cos \varphi] \left[1 + \frac{\beta}{3} \cos \varphi + \frac{\beta^2}{40} \cos^2 \varphi + \dots \right], \quad (40.14)$$

где $\beta = \frac{\gamma E_p^2}{C}$, а F — постоянная для данного вещества. Этот случай, очевидно, соответствует области небольших энергий первичных электронов.

В другой работе [285], относящейся к области больших энергий, предполагается, что толщина слоя λ , из которого выходят возбужденные электроны, от φ не зависит. Рост δ с φ приписывается возрастанию количества внутренних вторичных электронов, возбужденных в слое толщиной λ за счет увеличения с ростом φ длины пути первичного электрона l_φ в этом слое (рис. 198, б). Для этой модели имеем [285]

$$\delta_\varphi \sim \frac{\delta_0}{\cos \varphi}. \quad (40.15)$$

Шагом вперед в этой группе теорий являются теории вторичной электронной эмиссии металлов, развитые А. Е. Кадышевичем [272], Н. Л. Яснопольским и Г. А. Тягуновым [547] и позднее Баруди [273]. В них рассмотрен микромеханизм процесса передачи энергии от первичных электронов электронам металла. Эта передача, обусловленная кулоновским взаимодействием быстрого первичного электрона с электроном металла, рассмотрена в рамках классической механики. Учено распределение электронов металла по состояниям, в соответствии с моделью свободных электронов Зоммерфельда. В результате расчетов получена функция распределения возбужденных электронов по энергиям.

При рассмотрении процесса выхода внутренних вторичных электронов из металла учтено их рассеяние, поглощение и прохождение через потенциальный барьер на границе металл — вакуум. Принято, что рассеяние приводит в первом приближении к равновероятности направлений подходящих к границе вторичных электронов, а выход происходит в случае, если энергия, связанная с нормальным составляющей импульса, превышает величину потенциального барьера. В работах [272] и [273] процессы поглощения и рассеяния охарактеризованы средними пробегами: средним пробегом по отношению к рассеянию λ_p и средним пробегом по отношению к поглощению λ_a . Приводимые в [272] сложные расчеты многократных упругих и неупругих соударений возбужденного электрона в [273] заменены более простым расчетом, проведенным для двух крайних случаев:

1) $\lambda_a \ll \lambda_p$ — практически прямолинейное движение внутренних вторичных электронов от места возбуждения к поверхности (как и в ранее рассмотренных теориях);

2) $\lambda_a \gg \lambda_p$ — чисто диффузионный характер движения.

В работе [547] поглощение учитывается средним пробегом λ_a , а рассеяние — коэффициентом обхода ζ , показывающим, во сколько раз истинный путь электрона к поверхности превышает глубину, на которой он образовался.

Вычисления, проведенные в работах [273] и [547], привели к тем же основным результатам, что и работы [236] и [283], т. е. к подобной (40.10) формуле, описывающей зависимость $\delta(E_p)$.

В работах [547] и [548] была учтена энергия связи электрона в твердом теле, и упомянутые выше расчеты распространены на случай полупроводников и диэлектриков.

Рассмотренные выше теории, исходящие из представлений о прямолинейном характере движения первичных электронов, являются грубыми и к настоящему времени в значительной мере утратили свое значение при рассмотрении закономерностей истинной вторичной электронной эмиссии. Полуфеноменологические теории, в основу которых положена более сложная картина

движения первичных электронов с учетом их рассеяния, были развиты за последние, примерно, десять лет в работах [286, 186, 287]. При выборе схематизированной картины явления целесообразно рассмотреть два крайних случая:

а) случай, когда рассеяние первичных электронов происходит в пределах слоя, из которого выходят истинно-вторичные электроны (малые энергии);

б) случай, когда рассеяние первичных электронов происходит за пределами этого слоя (большие энергии).

Теория для первого случая была разработана Штернгласом [286]. Картина движения электронов в приповерхностном слое эмиттера

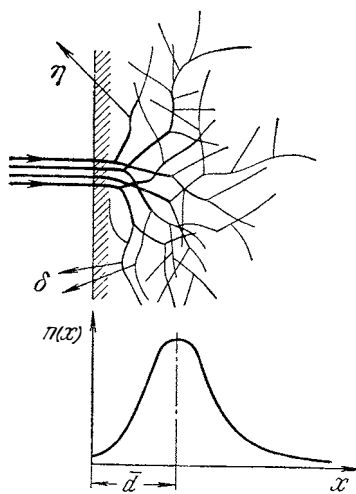


Рис. 199.

при E_p от нескольких сотен до нескольких тысяч эв схематически изображена в верхней части рис. 199 [286]. Первичные электроны, движущиеся в глубь эмиттера, во-первых, замедляются и, во-вторых, рассеиваются. Вследствие этого количество электронов тела, возбуждаемых в слое dx на глубине x первичным электроном, движущимся внутрь эмиттера, возрастает с x . Однако неупругое рассеяние первичных электронов, отбрасывающее часть их к поверхности, приводит к уменьшению этого потока с возрастанием глубины. В результате действия обоих факторов функция плотности возбуждений $n(x)$ будет изображаться кривой с максимумом на некоторой глу-

бине $\bar{x}$, как это изображено на нижней части рис. 199 [286]. (Заметим, что если учесть существенную роль неупругого отраженных электронов в возбуждении внутренних вторичных электронов, то аргументация Штернгласа о том, что функция возбуждения будет иметь достаточно резкий максимум на некоторой глубине под поверхностью, теряет свою убедительность.) Штернглас полагает, что при расчете коэффициента истинной вторичной эмиссии можно считать, что все внутренние вторичные электроны в эмиттере возникают лишь на глубине $\bar{x}$, т. е. функцию возбуждения $n(x)$ можно считать пропорциональной дельта-функции $\delta(x - \bar{x})$ (плоский источник).

Число внутренних вторичных электронов, возбужденных одним первичным в плоскости $x = \bar{x}$, полагается пропорциональным

средней энергии E_p , потерянной им в эмиттере, а последняя принимается равной $E_p - \eta \bar{K} E_p = E_p (1 - \eta \bar{K})$, где η — коэффициент неупругого отражения электронов от данного эмиттера и $\bar{K}$ — средняя энергия неупруго отраженных электронов, отнесенная к E_p , т. е.

$$n(x) = \frac{E_p (1 - \bar{K} \eta)}{\bar{E}_0} \delta(x - \bar{d}), \quad (40.16)$$

где $\bar{E}_0$ — средняя энергия, затрачиваемая первичным электроном на возбуждение одного внутреннего вторичного электрона.

Вероятность выхода внутреннего вторичного электрона, как и в других полуфеноменологических теориях вторичной эмиссии, полагается меняющейся по экспоненциальному закону, т. е.

$W = \exp\left[-\frac{\bar{d}}{\lambda}\right]$, где λ — средний пробег внутреннего вторичного электрона по отношению к неупругому взаимодействию его в веществе мишени. Тогда для коэффициента истинной вторичной эмиссии δ получается выражение

$$\delta = A \frac{E_p (1 - \eta \bar{K})}{\bar{E}_0} \exp\left[-\frac{\bar{d}}{\lambda}\right], \quad (40.17)$$

где A — постоянная, учитывающая распределение внутренних вторичных электронов по направлениям скоростей; в работе [286] она полагается равной 0,5.

Среднюю глубину зарождения внутренних вторичных электронов $\bar{d}$ автор полагает равной среднему пробегу первичного электрона по отношению к рассеянию. Но, как указано в § 36, рассеяние первичного электрона, по Штернглассу, вызывается неупругим взаимодействием его со связанными электронами атомов вещества мишени. Поэтому для величины $\bar{d}$ считается возможным использовать выражение, полученное для среднего пробега электрона по отношению к неупругим столкновениям в веществе в теории Бете и Бора:

$$\bar{d} = b E_p^{1/2}. \quad (40.18)$$

Величина b для данного вещества мишени пропорциональна $\left[\sum \frac{z_{n,l}}{E_{n,l}^{1/2}}\right]^{-1}$, где $z_{n,l}$ — число электронов в атомах мишени с главным и орбитальным квантовыми числами n и l , а $E_{n,l}$ — энергия связи этих электронов; суммирование производится лишь по тем n, l , для которых $E_{n,l}$ меньше E_p . Для достаточно больших E_p , когда $E_{n,l} < E_p$ для всех электронов атомов мишени, b не зависит от E_p , т. е. $\frac{db}{dE_p} = 0$.

Подставляя (40.18) в (40.17), получим

$$\delta = A \frac{E_p(1 - \eta \bar{K})}{E_0} \exp[-BE_p^{1/2}], \quad (40.19)$$

где $B = \frac{b}{\lambda}$. Выражение (40.19) дает

$$\ln \frac{\delta}{E_p} = \ln A \frac{1 - \eta \bar{K}}{E_0} - BE_p^{1/2}. \quad (40.20)$$

По теории [286] график $\ln \frac{\delta}{E_p} = f(E_p^{1/2})$ в той области, где $\frac{db}{dE_p} = 0$ и можно пренебречь изменением первого слагаемого с E_p , должен быть прямой линией. Штернглас показывает, что для ряда металлов экспериментальные точки, соответствующие спадающей части кривой $\delta(E_p)$, перестроенной в координатах $\ln \delta/E_p$ и $E_p^{1/2}$, укладываются на прямые линии.

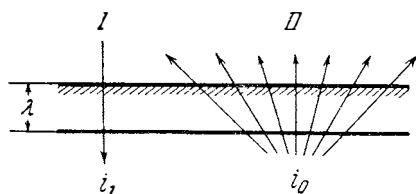


Рис. 200.

Если при возрастании E_p при некоторых значениях E_p' , E_p'' и т. д. будут вступать в игру взаимодействия первичного

электрона с новыми электронными оболочками атомов мишени, то значения b при этих E_p будут скачком изменяться и графики $\ln \frac{\delta}{E_p} = f(E_p^{1/2})$ будут представлять собой ломаные линии. По утверждениям автора работы [287] такие изломы графиков для мишеней, сделанных из соединений, обнаружены на опыте.

Из теории Штернгласа вытекает также закон подобия.

Второй случай из отмеченных выше рассмотрен в работе Л. Н. Добрецова и Т. Л. Мацкевич [186]. При достаточно больших энергиях первичных электронов можно считать, как упомянуто выше, что в слое, из которого выходят внутренние вторичные электроны, первичные, как идущие в глубь, так и подавляющее большинство идущих изнутри, почти не рассеиваются. Тогда через слой, эмитирующий медленные вторичные электроны, проходит два потока быстрых электронов (рис. 200): 1) монокинетический, направленный в глубь эмиттера поток падающих первичных электронов; 2) поток отраженных первичных (а также быстрых истинно-вторичных) с непрерывным энергетическим спектром, движущийся к поверхности мишени. Электроны во втором потоке направлены под различными углами к поверхности. При этом для описания эмиссии, обусловленной первым потоком, можно использовать изложенные выше теории вторичной электро-

ной эмиссии, базирующиеся на предположении о прямолинейности движения первичных электронов. Для описания эмиссии, связанной со вторым потоком, эти расчеты необходимо усложнить, проинтегрировав соответствующие выражения для эмиссионного тока, обусловленного быстрыми электронами определенной энергии движущимися под определенным углом к поверхности, по этим энергиям и углам. Тогда, как показано в работе [186], формулу для коэффициента истинной вторичной электронной эмиссии можно записать в виде

$$\delta = \delta_1 + \bar{\delta}_2 \eta, \quad (40.21)$$

где δ_1 — количество истинно-вторичных электронов, созданных одним первичным при его движении в глубь тела, а $\bar{\delta}_2$ — количество истинно-вторичных, создаваемых в среднем одним отраженным при его движении к поверхности.

Можно теоретически оценить отношение $\bar{\delta}_2/\delta_1$. Эта оценка должна зависеть от принятых в расчетах предположений относительно углового и энергетического распределений отраженных электронов и от закона потерь энергии быстрыми электронами.

В работе [186] расчеты проведены для двух приближений. Мы рассмотрим лишь одно из них, ближе соответствующее реальным процессам, происходящим в эмиттерах. Согласно этому приближению энергетическое распределение $n(E)$ отраженных электронов выражается формулой $n(E) = aE$. По направлениям движения они распределены в соответствии с законом косинуса в некоторой плоскости (двумерный случай). Эффективность первичных электронов разных энергий в возбуждении ими внутренних вторичных на единице длины пути определяется законом Виддингтона. Однако плотность возбуждений для данного первичного электрона в пределах эмитирующего слоя считается постоянной.

Все перечисленные предположения позволили авторам [186] оценить относительную роль электронов обоих потоков в создании медленных истинно-вторичных и найти отношение $\bar{\delta}_2/\delta_1$; оно оказалось равным 3,14.

Если, однако, эти расчеты выполнить для распределения внутренних вторичных электронов по направлениям по закону косинуса в пространстве (трехмерный случай), то $\bar{\delta}_2/\delta_1$ получается равным четырем [267]. Зная $\bar{\delta}_2/\delta_1$, можно, как следует из работы [186], вычислить величины $\bar{\delta}_2\eta/\delta$, определяющие долю истинно-вторичных электронов, созданных отраженными. Как правило, $\bar{\delta}_2\eta/\delta$ не менее 0,2—0,4, а для веществ с большими коэффициентами неупругого отражения даже $\sim 0,6$.

Из экспериментальных исследований, проведенных методом нанесения тонких пленок одних веществ на другие (см. § 38),

следует, что для диэлектриков, действительно, $\overline{\delta_2}/\delta_1$ близко к четырем [267]. Для металлов значения $\overline{\delta_2}/\delta_1$, как правило, выше четырех, и в большинстве случаев равны 6—7 [269].

В несколько более общем виде вариант полуфеноменологической теории истинной вторичной электронной эмиссии с учетом рассеяния первичных электронов развит в работе [288].

Частично рассеяние первичных электронов учтено также в полуфеноменологической теории Ли и Деккера [235].

§ 41. Эффективные эмиттеры вторичных электронов. Антидинаatronные покрытия

Явление вторичной электронной эмиссии используется в ряде электровакуумных приборов (магнетроны, запоминающие устройства, электронные умножители). Рассмотрим вопрос об эффективных эмиттерах вторичных электронов на примере фотоумножителей. В фотоумножителях слабый ток электронов i_0 , эмитируемых первым электродом (под влиянием освещения или ударов ионов) ускоряется разностью потенциалов V_0 между первым и следующим электродом и фокусируется на этот следующий электрод (первый динод). Из этого электрода он выбивает вторичные электроны, дающие ток $i_1 = \sigma(V_0) i_0$, где $\sigma(V_0)$ — полный коэффициент вторичной электронной эмиссии первого динода, соответствующий энергии первичных электронов $E_p = eV_0$; если $\sigma(V_0) > 1$, то $i_1 > i_0$. Эти электроны, ускоряемые разностью потенциалов V_1 между первым и вторым динодом, выбивают вторичные электроны со второго динода и создают ток $i_2 = \sigma(V_1) \sigma(V_0) i_0$, причем $i_2 > i_1$, если $\sigma(V_1) > 1$. Итак, последовательно переходя с одного динода на другой, ток электронов усиливается и на последний, s -й выходной электрод попадает ток $i_s = \sigma(V_s) \times \sigma(V_{s-1}) \dots \sigma(V_1) \sigma(V_0) i_0$; если $\sigma(V_s) = \sigma(V_{s-1}) = \dots = \sigma(V_1) = \sigma(V_0) = \sigma$, то $i_s = \sigma^s i_0$. Например, при $\sigma = 2$ и $s = 12$ усиление i_s/i_0 будет около 4000, а при $\sigma = 3$ и том же s , $i_s/i_0 \approx 5 \cdot 10^5$. Таким образом, для получения возможно большего усиления следует выбирать материал динодов с достаточно большими значениями полного коэффициента вторичной эмиссии при рабочих напряжениях между динодами умножителя, т. е. использовать эффективные эмиттеры вторичных электронов. Этим, однако, не исчерпываются требования к материалу динодов. Коэффициент вторичной эмиссии должен сохранять постоянное со временем значение (стабильность эмиссионных свойств) и не изменять его под влиянием бомбардировки динодов электронами с энергиями, соответствующими ускоряющей разности потенциалов между динодами, в течение достаточно длительного срока службы и при доста-

точных силах токов (токоустойчивость). Сроки службы умножителей, работающих в измерительных схемах, должны быть порядка сотен часов, а выходные токи — порядка миллиампер. Кроме того, в умножителях с большими выходными токами, порядка десятков миллиампер, последние диоды могут нагреваться падающими на них электронами до значительных температур. Поэтому диоды должны выдерживать это нагревание без снижения значения σ (термоустойчивость). Помимо этого они не должны обладать слишком высоким сопротивлением для протекающего через диод тока.

Наиболее подходящим материалом для изготовления диодов в настоящее время являются сплавы, состоящие в основном из меди, серебра или никеля (тяжелая компонента), содержащие несколько процентов (по весу) бериллия или магния (легкая компонента). Используются также сплавы, содержащие три компонента, например, CuMgAl , AgBeSi и т. д., более легко поддающиеся механической обработке при изготовлении диодов, чем двухкомпонентные сплавы.

Для превращения диодов, сделанных из сплавов, в эффективные эмиттеры необходим процесс активирования. Он состоит в прогреве диодов в течение некоторого промежутка времени до температур $500\text{--}800^\circ\text{C}$ в окислительной атмосфере газа при малом давлении ($\sim 10^{-2}$ тор). Иногда при активировании в этом газе создается электрический разряд.

В результате такой обработки на поверхности электродов образуется тонкий слой окиси щелочноземельного металла MgO или BeO , содержащий избыточные атомы этих металлов, собственно, и являющийся эффективным эмиттером вторичных электронов. Оптимальная толщина слоя окиси равна $\sim 1000 \text{ \AA}$, т. е. $200\text{--}300$ атомных слоев. Наличие такого слоя и его ответственность за эффективность эмиттеров, изготовленных из сплавов, в настоящее время общепризнана и доказана рядом экспериментов (например, непосредственным электронографическим исследованием [289]).

Активирование состоит из ряда физико-химических процессов: диффузии легкой компоненты в сплаве к поверхности, диффузии ее в слое окиси, встречной диффузии кислорода сквозь слой окиси и в сплаве, реакции окисления атомов щелочноземельных металлов на поверхности слоя окиси, в его толще и в объеме сплава, испарения легкой компоненты с поверхности слоя окиси.

Казалось бы, что наилучшей активирующей средой должна быть атмосфера кислорода. Однако это не всегда так. Например, в случае сплавов, содержащих магний, диффузия кислорода в пленке MgO и в сплаве идет довольно легко. Если давление

кислорода и температура активирования не подобраны должным образом, то, как показано в работе [290], после образования тонкого слоя окиси атомы кислорода будут диффундировать в глубь этого слоя, а далее в сплав, и окислять магний в глубине сплава, а не на его поверхности. Поэтому лучшей активирующей средой может оказаться, например, атмосфера CO_2 или паров воды H_2O , молекулы которых не диффундируют в толщу слоя окиси магния и в глубь сплава, а окисляют поступающий из сплава магний на границах слоя. Слой MgO при высоких температурах, по-видимому, не сплошной, в покрытии имеются трещины. Молекулы CO_2 или H_2O тогда будут проникать через эти трещины к поверхности сплава (но не в сплав) и там окислять диффундирующий из него магний — слой окиси будет расти, но только не сверху, а снизу.

В случае сплавов, содержащих бериллий, слой окиси, по-видимому, сплошной, а диффузия кислорода в нем идет очень медленно; поэтому окисление идет только на внешней поверхности слоя окиси бериллия.

В случае, если поток атомов или молекул окислителя на поверхность электрода недостаточен для окисления всего поступающего количества магния, часть его может испаряться без окисления, т. е. будет тратиться бесполезно. Таким образом, условия образования слоя окиси в процессе активирования зависят от условий, в которых протекает этот процесс (род активирующего газа, давление его, наличие или отсутствие разряда, температура динодов при активировании и др.). Различные авторы для получения оптимальных свойств эмиттеров рекомендуют разные режимы активирования. Так, по результатам В. Н. Лепешинской [291] наилучшим режимом является активирование в атмосфере CO_2 при давлении в 10^{-2} тор для магниевых сплавов при температуре 600°C (время активирования 10—15 мин), а для бериллиевых сплавов — при 800°C (время — 30—45 мин). При этом получается $\sigma_{\text{max}} \sim 12\text{--}13$ для магниевых и $\sigma_{\text{max}} \sim 8\text{--}12$ для бериллиевых сплавов (приведенные значения σ_{max} измерены в цепи мишени; см. § 35). Разброс значений коэффициента вторичной эмиссии для данного сплава при определенном режиме активирования составляет $\sim 15\%$. Вторично-эмиссионные свойства эмиттеров не сильно зависят от содержания легкой компоненты в исходном сплаве, если оно лежит в пределах от 1% до 15% [292].

Под влиянием электронной бомбардировки слоя окиси магния или бериллия происходит диссоциация молекул MgO и BeO . Образовавшиеся атомы кислорода могут либо удалиться из слоя либо вновь соединиться с атомами магния; последние могут также окисляться кислородом остаточных газов. Таким образом, состоя-

ние приповерхностных слоев окисей и вторично-эмиссионные свойства динодов изменяются при работе умножителей, причем по-разному в различных условиях. При малых плотностях электронного тока происходит лишь малое изменение начального состояния и, по-видимому, устанавливается некоторое новое равновесное состояние, мало отличающееся от исходного; вторично-эмиссионные свойства динодов практически остаются неизменными. При больших плотностях токов процессы диссоциации идут интенсивнее, а температура динодов повышается. При этих условиях может происходить существенное изменение состояния слоя окиси и, если исходное состояние соответствовало максимальным значениям σ (к этому и направлен подбор режима активирования!), то такое изменение приводит к уменьшению σ , к ухудшению качеств динодов. Действительно, опыт показывает, что при повышении плотности электронного тока, падающего на активированный эмиттер, сверх некоторого предела, наблюдается падение коэффициента вторичной эмиссии эмиттера со временем; возможно, что это падение есть переход к новому стационарному состоянию. Однако практически это состояние уже неинтересно. Естественно, что в электронном умножителе в отношении токоустойчивости в наиболее тяжелых условиях находятся выходные диноды.

Отметим, что покрытие активированных динодов из сплавов окисью бария толщиной около десяти слоев заметно повышает токоустойчивость динодов [293].

Рассмотрим вторичную электронную эмиссию активированных эмиттеров, изготовленных из сплавов. На рис. 201 приведены графики значений $\sigma(E_p)$, измеренных в цепи мишени, т. е. σ_m (см. § 35), для эмиттеров на основе сплава CuAlMg (со слоем MgO на поверхности (рис. 201, а)) и на основе сплава CuAlBe (со слоем BeO (рис. 201, б)) в интервале $\sim 50 \text{ эв} \leq E_p \leq \sim 1700 \text{ эв}$ [294], а на рис. 202—график $\sigma(E_p)$ для сплава CuAlMg

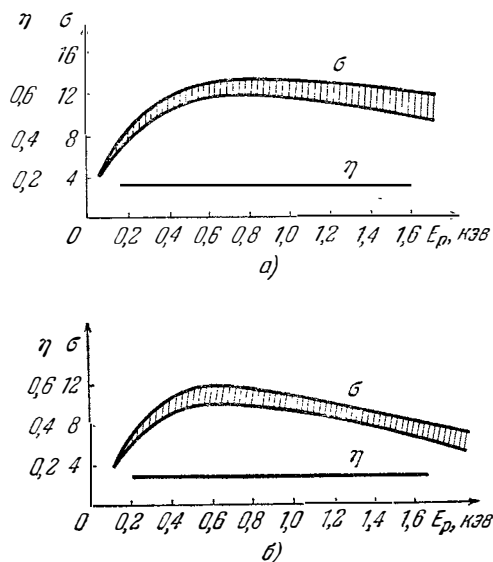


Рис. 201.

в интервале $E_p \leq 30$ кэв (в логарифмическом масштабе) [294] (на тех же рис. 201 и 202 даны графики зависимости коэффициента неупругого отражения $\eta(E_p)$). Как видно из рисунков, кривая $\sigma(E_p)$ для сплава с магнием имеет очень пологий максимум, лежащий при $E_p \sim 1000$ эв; для сплава с бериллием максимум выражен более резко и лежит при $E_p \sim 400-500$ эв. Значение второй единицы для MgO соответствует очень большим энергиям $E_p > 30$ кэв. Значения $\sigma_{\max}$ для слоев MgO на сплавах меньше значения $\sigma_{\max}$, полученного в работе [295] для сколотого монокристалла чистой окиси магния, где $\sigma_{\max}$, также измеренные в цепи мишени, равнялись 20—25.

Для электронных умножителей, в которых разности потенциалов между диодами порядка сотен эв, практической характеристикой вторично-эмиссионных свойств их является не $\sigma_{\max}$, а значения σ при $E_p < \sim 200$ эв, например, σ_{50} и σ_{100} при $E_p = 50$ эв

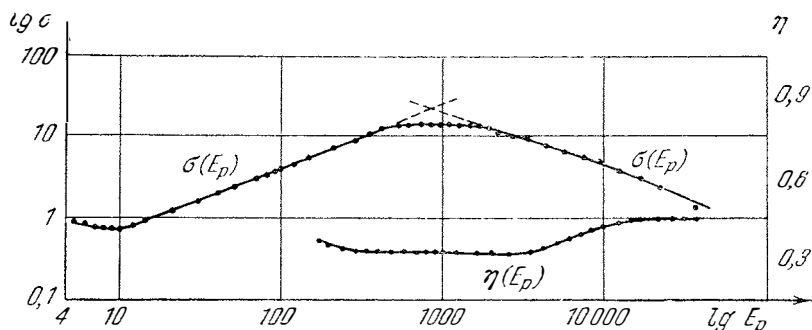


Рис. 202.

и $E_p = 100$ эв соответственно. Интересно отметить, что хотя $\sigma_{\max}$ для MgO больше, чем $\sigma_{\max}$ для BeO, значения σ_{50} и σ_{100} для пленок BeO выше, чем для пленок MgO; по данным В. Н. Лепешинской [294] для первых $\sigma_{50} \approx 2,7$ и $\sigma_{100} \approx 4,5$, а для вторых $\sigma_{50} \approx 2,3$ и $\sigma_{100} \approx 4,0$. Значения $\sigma_{\max}$, σ_{50} , σ_{100} зависят не только от природы щелочноземельного металла, но несколько изменяются в зависимости от природы второй компоненты сплава; например, $\sigma_{\max}$ для сплава AgMg и сплава AlMg соответственно равны $\sim 13-15$ и $\sim 9-11$.

В работах [296] и [297] исследована температурная зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии активированных сплавов. Показано, что при повышении температуры (но в области $T < T_{\text{акт}}$) σ уменьшается, причем закон этого уменьшения находится в хорошем согласии с законом, вытекающим из теории Деккера (см. § 37); по Деккеру это значит, что основной механизм рас-

сеяния и потерь энергии внутренних вторичных электронов есть взаимодействия с тепловыми колебаниями решетки (фононный механизм).

Интересные особенности вторичной электронной эмиссии эффективных эмиттеров были обнаружены при исследовании кривых задержки вторичного тока, особенно обстоятельно изученных в работах В. Н. Лепешинской с сотрудниками [297]. На рис. 203 приведены кривые зависимости $i/i_{\max}$ от потенциала коллектора V_k для эмиттера из сплава CuAlMg при различных температурах мишени ($E_p = 280$ эв; $\sigma_{\max} = 13$; $j_1 = 10^7$ а·см⁻²; кривые 1, 2, 3, 4 сняты при температурах 20°, 250°, 350° и 400° С соответственно). Основной особенностью кривой 1 является то, что вторичный

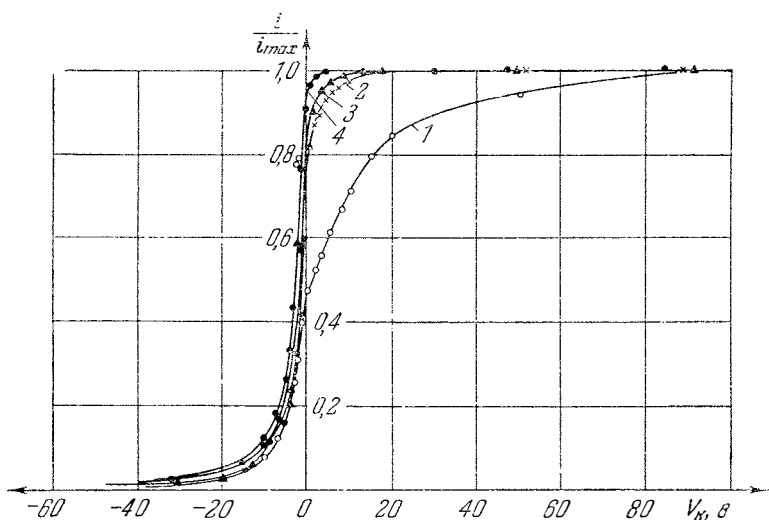


Рис. 203.

ток достигает насыщения лишь при положительных потенциалах коллектора $V_k^* > 0$, причем столь больших, как, например, $V_k^* = 90$ в; с повышением температуры положительные потенциалы коллектора V_k^* , при которых наступает насыщение вторичного тока, уменьшаются.

Наличие хвоста кривой задержки при $V_k > 0$ в простейшем случае можно было бы объяснить контактной разностью потенциалов $V_{крп} = \phi_k - \phi_a$ при $\phi_k > \phi_a$ (см. § 20). Однако $V_{крп}$ может иметь значение не большее, чем 2—3 в, и, очевидно, не может объяснить заход кривых задержки в область V_k в десятки вольт.

Другим мыслимым объяснением могло бы быть предположение о том, что прохождение тока $j_2 - j_1 = j_1 (\sigma - 1)$ сквозь слой окислов, обладающий большим сопротивлением R ом, создает большое омическое падение потенциала $Rj_1 (\sigma - 1)$ так, что истинная разность потенциалов между поверхностью слоя, эмитирующей электроны, и коллектором V_3 , тормозящая их, не равна V_K (или $V_K - V_{крп}$), а равна $V_3 = V_K - Rj_1 (\sigma - 1)$; при этом насыщение наступило бы при $V_3 \approx 0$, т. е. $V_K^* = Rj_1 (\sigma - 1) > 0$. Так как $R = R(T)$ уменьшается с повышением температуры мишени T , то это объяснило бы и уменьшение V_K^* с изменением T , наблюдаемое на опыте. Однако в этом предположении значение V_K^* должно было бы быть пропорциональным плотности первичного тока j_1 . Опыт же показал, что изменение j_1 на три порядка не меняет для данной мишени V_K^* сколько-нибудь заметно. Кроме того, зарядка поверхности при использовании в измерениях $i_2(V_K)$ единичных, достаточно коротких импульсов могла бы быть сделана достаточно малой, что привело бы к сильному уменьшению величины V_K^* ; однако опыт показал, что кривые задержки при измерениях в статическом режиме и режиме одиночных (или периодических) импульсов практически совпадают.

Объяснение кривых задержки, приведенное в работе [298], дает теория пятен. Если поверхность сплава под слоем окиси неоднородна по работе выхода, подобно, например, поверхности торированного вольфрама, то над ней будет существовать поле пятен (см. § 22). Различие со случаем, рассмотренным в § 22, здесь будет состоять в том, что это поле, вообще говоря, будет частично сосредоточено в слое окиси и частично над поверхностью слоя. При этом пренебрегаются неоднородностями работы выхода поверхности слоя окиси.

Если бы слой окиси представлял собой диэлектрик и был толще, чем размеры неоднородностей l , т. е. при $l > d$, поле пятен, простирающееся от поверхности сплава на расстояния порядка l , практически не выходило бы за пределы слоя. На рис. 204, а схематически изображены линии сил, действующих на электрон, для этого случая. Для диэлектрического слоя той же толщины d , но при размерах пятен l , больших d , картина линий сил (для простоты без учета диэлектрической поляризации слоя) изображена на рис. 204, в. В этом случае поле простирается и за пределы слоя; над поверхностью его в областях, где $\varphi = \varphi_{\min}$, существуют силы, задерживающие вторичные электроны, эмитируемые этими областями.

Для полупроводниковых слоев, каким является приповерхностный слой эффективных эмиттеров, протяженность поля пятен над поверхностью сплава меньше, чем для диэлектрических слоев, так как это поле дополнительно ослабляется из-за перехвата

силовых линий объемным зарядом, возникающим внутри слоя полупроводника (см. § 19). Количественной мерой вызываемого этой причиной ослабления поля с увеличением расстояния от поверхности твердого тела, является радиус экранирования Дебая — Гюккеля L_D в веществе слоя по (19.6). Чем сильнее экранирующее действие, тем меньше радиус Дебая — Гюккеля; для диэлектриков $L_D \sim \infty$, а для металлов $L_D \sim 10^{-8}$ см. В случае $l < d$ действие объемного заряда при любых L_D , отличных от ∞ , лишь сократит протяженность поля, и над поверхностью слоя полупроводника поле пятен будет равно нулю, как и над слоем диэлектрика (рис. 204, б). Если $l \sim d$ или $l < d$ и при этом $L_D \ll d$, поле пятен будет полностью экранировано внутри слоя полупроводника и равно нулю над его поверхностью (рис. 204, в). В случае $l \sim d$ или $l > d$ (последнее, по-видимому, имеет место для эмиттеров из сплавов), но $L_D \sim d$, — поле пятен, как указано выше, будет и над поверхностью слоя, но его напряженность E_n будет меньше, чем над диэлектриком, причем в тем большее число раз, чем меньше отношение L_D/d (рис. 204, г). При комнат-

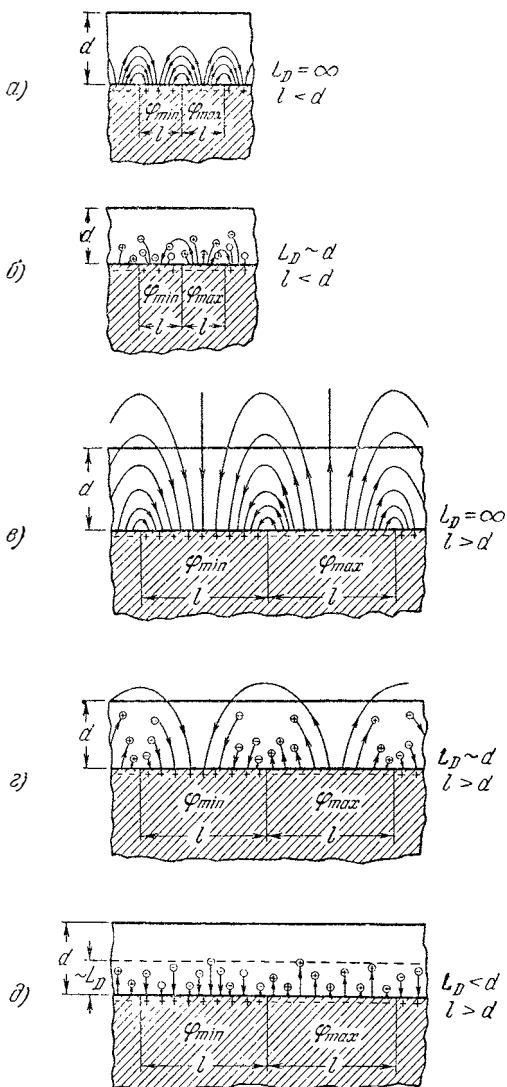


Рис. 204.

ных температурах T_1 мишени концентрация электронов проводимости n_e в окиси мала, и по (19.6) L_D велико, отношение L_D/d

не мало по сравнению с единицей и над поверхностью слоя существует поле пятен некоторой напряженностью $\mathcal{E}_{\text{пт}}(r_s)$. При повышении температуры T , величины L_D и L_D/d будут уменьшаться, а поле пятен над поверхностью $\mathcal{E}_{\text{пт}}(r_s)$ станет ослабевать, стремясь к нулю при $L_D/d \rightarrow 0$.

Полем пятен, тормозящим вторичные электроны, выходящие с поверхности эффективного эмиттера, будет, очевидно, поле, локализованное над этой поверхностью, над теми областями ее, где $\Phi(r_s) < \bar{\Phi}_s$. Для того чтобы отпереть вторичный ток с этих областей поверхности и получить ток насыщения, надо внешней разностью потенциалов V_K^* скомпенсировать задерживающее поле пятен над всей поверхностью. Это произойдет при тем меньшем V_K^* , чем слабее $\mathcal{E}_{\text{пт}}(r_s)$, т. е. чем выше температура мишени. Так как поле пятен над слоем существует независимо от наличия или отсутствия тока первичных электронов, то оно не зависит от j_1 . Следовательно, и V_K^* не будет изменяться с изменением первичного тока.

В опытах, описанных в работе [299], с помощью зеркального электронного микроскопа поля пятен над поверхностью активированного сплава CuAlMg сделаны доступными визуальному наблюдению. По картине, наблюдаемой на экране микроскопа, можно видеть, что при нагревании мишени поля пятен исчезают, а при охлаждении вновь появляются.

Таким образом, изложенные выше теоретические рассуждения о влиянии полей пятен на кривые задержки нашли в этой работе непосредственное и весьма наглядное подтверждение.

Рассмотренные выше явления могут иметь место не только при вторичной эмиссии эффективных эмиттеров, изготовленных из сплавов, но и при иных видах эмиссий и с любых неоднородных эмиттеров, при наличии на их поверхности тонких слоев полупроводника.

Как указывалось в § 25, наряду с проблемой создания эффективных термокатодов, технически актуальна задача подавления паразитной термоэмиссии. Подобно этому, наряду с задачей создания эффективных эмиттеров вторичных электронов, в ряде случаев важной является также проблема подавления в лампах паразитной вторичной электронной эмиссии электродов, подвергающихся бомбардировке электронами. Впервые с вредным влиянием вторичной электронной эмиссии анода, бомбардируемого электронами с катода, техника встретила уже на ранних этапах производства приемно-усилительных ламп (динатронный эффект).

Подавления паразитной вторичной эмиссии можно добиться, во-первых, используя конструктивные методы: изготовление специальных электродов в виде ловушек вторичных электронов

электрическими полями (например, введение в прибор специальных антидинатронных сеток (см. § 35)) или магнитными полями. Снижения динатронного эффекта можно в некоторых случаях достичь, создавая шероховатую поверхность у электрода, подвергающегося бомбардировке. Наконец, этого же можно добиться, покрывая поверхность электродов веществами с малыми значениями коэффициента вторичной электронной эмиссии σ (антидинатронные покрытия). В качестве антидинатронных покрытий используются: углерод (сажа, аквадаг), титан, цирконий, дисилициды переходных металлов. Некоторые антидинатронные покрытия являются одновременно и антиэмиссионными.

АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ [300]

§ 42. Автоэлектронная эмиссия металлов

Как следует из § 12, посвященного обзору электронных эмиссий, электрическое поле может вызывать эмиссию электронов трех видов. При наличии электрического поля над поверхностью тела наблюдается внешняя автоэлектронная эмиссия или просто автоэлектронная эмиссия. Для наименования этого вида эмиссии использовались также термины холодная эмиссия, явление вырывания электронов электрическим полем и электростатическая эмиссия; в последнее время ее стали называть туннельной эмиссией. При наличии электрического поля под поверхностью тела, внутри его, может наблюдаться, во-первых, эмиссия горячих электронов и, во-вторых, Малтер-эффект. В настоящем параграфе будет рассмотрена только автоэлектронная эмиссия металлов.

Автоэлектронная эмиссия принадлежит к классу эмиссии, не требующей возбуждения электронов. Напомним кратко суть явления. При $T = 0$ внутри тела есть электроны лишь с полными энергиями $E_{\text{в}} \leq E_0$, где E_0 — уровень электрохимического потенциала, причем $E_0 < 0$. Вне тела в отсутствие электрического поля $\mathcal{E}$ электроны могут иметь полные энергии $E_{\text{н}} = \frac{1}{2}mv^2$ только положительные, т. е. $E_{\text{н}} > 0$. Таким образом, при $\mathcal{E} = 0$ всюду вне тела $E_{\text{н}} > E_{\text{в}}$. При наложении внешнего электрического поля $E_{\text{н}} = \frac{1}{2}mv^2 + U(x)$, где $U(x)$ — потенциальная энергия электрона во внешнем приложенном поле в точке x (см. рис. 55, § 12). В случае однородного электрического поля $U(x) = -e\mathcal{E}x$, так что $E_{\text{н}} = \frac{1}{2}mv^2 - e\mathcal{E}x$. При $x > \frac{mv^2}{2e\mathcal{E}}$ энергии электронов вне тела отрицательны ($E_{\text{н}} < 0$), а при $x \geq -\frac{E_0}{e\mathcal{E}} = \frac{\Phi}{\mathcal{E}}$ даже $E_{\text{н}} \leq E_0$,

т. е. в области пространства, где $x \geq \Phi/\mathcal{E}$, электрон может существовать с такими же полными энергиями, какие он имеет, находясь в теле: $E_{\text{н}} = E_{\text{в}}$. Хотя эти области и отделены от областей внутри тела потенциальным барьером с $U(x) > E$, однако за счет туннельного эффекта электроны могут выходить из тела и создавать ток автоэлектронной эмиссии. Таким образом, эта эмиссия обусловлена волновыми свойствами электронов. Впервые такое объяснение природы автоэлектронной эмиссии было дано в 1928 г. Фаулером и Нордгеймом [301].

Рассмотрим кратко теорию Фаулера — Нордгейма. Формулу для вычисления плотности тока автоэлектронной эмиссии можно написать по аналогии с выражением для плотности термоэмиссионного тока (см. § 15):

$$j = e \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \int_0^{+\infty} f(p_x, p_y, p_z) D(p_x, \mathcal{E}) \frac{p_x}{m} dp_x, \quad (42.1)$$

где f — функция распределения электронов в металле по компонентам импульса p_x , p_y и p_z ; $D(p_x, \mathcal{E})$ — коэффициент проницаемости барьера при наличии внешнего электрического поля у поверхности металла для электронов, падающих на металл с импульсами p_x по нормали к его поверхности, совпадающей с осью x . Если D , как это принято, зависит только от p_x , то интегрирование (42.1) по p_y и p_z сводит рассматриваемую задачу к одномерной и при переходе от переменной p_x к E_x дает

$$j = e \int_0^{\infty} D(E_x, \mathcal{E}) v(E_x) dE_x, \quad (42.2)$$

где $v(E_x) dE_x$ — плотность потока электронов, падающих на единицу площади поверхности тела изнутри его с энергиями в интервале dE_x около E_x . При вычислении j по (42.2) Фаулер и Нордгейм исходили из следующих упрощающих предположений.

1. Состояние системы электронов в металле описывается теорией свободных электронов (см. § 6), согласно которой функция $v(W_x)$ (в теории свободных электронов используется шкала энергий W) имеет вид

$$v(W_x) = \frac{4\pi mkT}{h^3} \ln \left\{ 1 + \exp \left[\frac{W_x - W_i}{kT} \right] \right\}.$$

2. В теории Фаулера — Нордгейма предполагается, что $T = 0$. В этом случае, как было показано в § 6, для $v(W_x)$ имеем

$$v(W_x) = 0 \quad \text{при} \quad W_x > W_i, \quad (42.3)$$

$$v(W_x) = \frac{4\pi m}{h^3} (W_x - W_i) \quad \text{при} \quad W_x \leq W_i. \quad (42.4)$$

3. При расчете зависимости $D(W_x, \mathcal{E})$ Фаулер и Нордгейм использовали полуклассический метод Венцеля — Крамера — Бриллюэна (метод ВКБ) [572]; такой расчет прозрачности барьера (рис. 205) в общем виде дает

$$D(W_x, \mathcal{E}) = \exp \left[- \frac{4\pi (2m)^{1/2}}{h} \int_{x_1}^{x_2} \{U(x) - W_x\}^{1/2} dx \right]. \quad (42.5)$$

Подставляя значения величин, входящих в (42.5), выражая U и W_x в эв, а длины в см, получим

$$D(W_x, \mathcal{E}) = \exp \left[- 6,83 \cdot 10^7 \int_{x_1}^{x_2} \{U(x) - W_x\}^{1/2} dx \right]. \quad (42.5a)$$

Метод ВКБ применим при не очень сильных полях или, что одно и то же, когда прозрачность потенциального барьера не очень

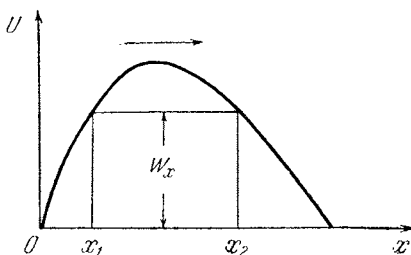


Рис. 205.

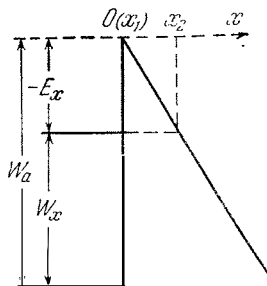


Рис. 206.

велика, а именно, $D < \sim 0,1$ (поэтому метод ВКБ, собственно говоря, нельзя использовать для вычисления автоэлектронной эмиссии при малых работах выхода, а также термоавтоэлектронной эмиссии). Кроме того, в первой работе Фаулера и Нордгейма было предположено, что весь скачок потенциала на границе тела сосредоточен на его поверхности, а внешнее электрическое поле однородно, т. е. потенциальный барьер имеет форму, показанную на рис. 206. Предположение о скачке потенциала лишь на поверхности тела означает пренебрежение силами электрического изображения. Для такого потенциального барьера расчеты по (42.5) дают:

$$D(E_x, \mathcal{E}) = \exp \left[- \frac{8\pi (2m)^{1/2}}{3h} \frac{|E_x|^{3/2}}{e\mathcal{E}} \right]. \quad (42.6)$$

Характер зависимости $D(E_x)$ схематически представлен на рис. 207.

Подставляя (42.4) и (42.6) в (42.1) и выполняя интегрирование, можно получить:

$$j = \frac{e^2}{2\pi h} \frac{W_i^{1/2}}{W_a \varphi_0^{1/2}} \mathcal{E}^2 \exp \left[-\frac{8\pi (2m)^{1/2}}{3h} \frac{\varphi_0^{3/2}}{\mathcal{E}} \right], \quad (42.7)$$

где $\varphi_0 = W_a - W_i$ — работа выхода тела, без учета снижения ее внешним полем по Шоттки.

Если ввести в рассмотрение силы электрического изображения (рис. 208), то, как показал Нордгейм [302], расчеты приводят к следующему выражению для плотности тока автоэлектронной эмиссии:

$$j = B \frac{\mathcal{E}^2}{\varphi_0} \exp \left[-S \frac{\varphi_0^{3/2}}{\mathcal{E}} \theta(y) \right], \quad (42.8)$$

где

$$B = \frac{e^2}{8\pi m}, \quad S = \frac{8\pi}{3} \frac{(2m)^{1/2}}{h},$$

а $\theta(y)$ — функция Нордгейма, табулированная им; график этой функции показан на рис. 209; аргумент функции

есть $y = \frac{(e\mathcal{E})^{1/2}}{\varphi_0}$, т. е. отношение снижения работы выхода по Шоттки $e(e\mathcal{E})^{1/2}$ к работе выхода $e\varphi_0$ при $\mathcal{E} = 0$. Очевидно, что $y < 1$, так как равенству $y = 1$ соответствует полное снятие барьера по Шоттки. С хорошим приближением (погрешность не превышает примерно 0,1%) функцию Нордгейма при не очень малых и не очень близких к единице значениях y (т. е. при не очень малых и не очень больших $\mathcal{E}$) можно представить в таком виде:

$$\theta(y) = 0,965 - 0,739 y^2. \quad (42.9)$$

Подставляя (42.9) в (42.8), получим

$$j = B' \frac{\mathcal{E}^2}{\varphi_0} \exp \left[-0,965 \cdot S \frac{\varphi_0^{3/2}}{\mathcal{E}} \right], \quad (42.10)$$

где

$$B' = B \exp \left[0,739 \cdot S \frac{e}{\varphi_0^{1/2}} \right].$$

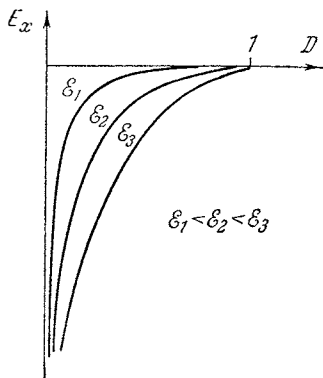


Рис. 207.

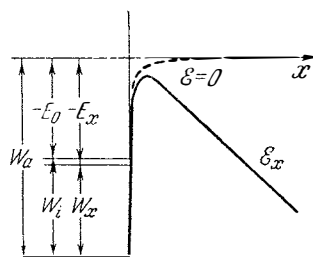


Рис. 208.

Из (42.10) следует, что

$$j \sim \mathcal{E}^2 \exp \left[-\frac{a}{\mathcal{E}} \right], \quad (42.10a)$$

где a — константа, зависящая от работы выхода эмиттера.

Теория Фаулера — Нордгейма строго применима только для $T = 0$. Однако и при $T > 0$, пока $kT \ll \phi_0$, например, при комнатных температурах, тепловое возбуждение электронов лишь несколько размывает границу Ферми в интервале нескольких kT , и формула (42.10) или, что то же самое (42.10a), сохраняет свое

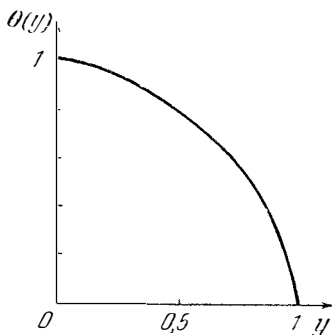


Рис. 209.

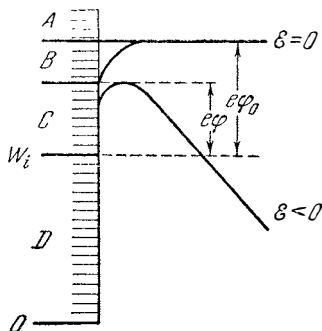


Рис. 210.

значение. Область температур, где оправдывается теория Фаулера — Нордгейма, очевидно, зависит от работы выхода эмиттера, увеличиваясь при ее возрастании.

При достаточно высоких температурах, однако, вклад термически возбужденных электронов в общий эмиссионный ток становится заметным и автоэлектронная эмиссия переходит в термоавтоэлектронную эмиссию. В этом случае все уровни энергии электронов при данном $\mathcal{E}$ можно разбить на четыре группы (рис. 210).

1. Группа D: уровни, дающие автоэлектроны при всех температурах, включая $T = 0$.

2. Группа C: уровни, дающие автоэлектроны при $T \neq 0$. Для них коэффициент пропускания барьера больше, чем для группы D; однако при не очень высоких температурах электронов в металле с этими энергиями мало. Все же переход электронов тела с уровней группы D на уровни группы C должен обусловить рост автоэлектронной эмиссии с температурой.

3. Группа B: уровни, обуславливающие увеличение полем $\mathcal{E}$ тока термоэлектронной эмиссии по Шоттки. Очевидно, что их роль проявится при еще более высокой температуре катода.

4. Группа А: уровни, обуславливающие термоэлектронную эмиссию при $\mathcal{E} = 0$.

Полную теорию эмиссии с учетом всех четырех возможностей, т. е. общую теорию термоавтоэлектронной эмиссии, впервые дали Гас и Маллин [303].

Теория автоэлектронной эмиссии уточнялась не только по линии учета теплового возбуждения электронов, но и в направлении более точного определения коэффициента прозрачности потенциального барьера $D(W_x)$. Такие попытки были предприняты, например, М. И. Елинсоном и Г. Ф. Васильевым [300]. Однако никаких существенно новых результатов в этих работах получено не было.

Обратимся к рассмотрению результатов экспериментального исследования автоэлектронной эмиссии. На опыте изучались зависимости плотности автоэмиссионного тока от напряженности электрического поля, т. е. $j = f(\mathcal{E})$, от работы выхода эмиттера, т. е. $j = F(\varphi_0)$, от его температуры, т. е. $j = \varphi(T)$. Исследовался энергетический спектр автоэлектронов. Проверялось также, имеет ли место калориметрический эффект в случае автоэлектронной эмиссии. Отметим, что проверка правильности теории автоэлектронной эмиссии одновременно является одним из экспериментальных доказательств волновой природы электрона.

1. $j = f(\mathcal{E})$. Большинство экспериментальных работ, в которых исследовалась автоэлектронная эмиссия, посвящено изучению именно этой зависимости $j(\mathcal{E})$. По (42.10) мы имеем:

$$\lg \frac{j}{\mathcal{E}^2} = b - \frac{a}{\mathcal{E}}, \quad (42.11)$$

где a и b — постоянные. Отсюда следует, во-первых, что $\lg j/\mathcal{E}^2$ для катода с заданной работой выхода должен линейно зависеть от $1/\mathcal{E}$ (диапазон значений $\mathcal{E}$, в котором это должно выполняться, определяется областью применимости (42.9)), и, во-вторых, наклон прямой, определяемый коэффициентом a , должен иметь значение, которое можно найти из формулы (42.10). Получение линейной зависимости для $\lg \frac{j}{\mathcal{E}^2} = f\left(\frac{1}{\mathcal{E}}\right)$ можно рассматривать как качественную экспериментальную проверку теории автоэлектронной эмиссии, тогда как получение согласующегося с теорией значения величины a — как ее количественную проверку.

Измерения проводились в приборах двух типов. Во-первых, в приборах с цилиндрической конфигурацией электродов, в которых катодом являлась тонкая металлическая проволока, а анодом — коаксиально с ней расположенный цилиндр. В этом

случае напряженность поля $\mathcal{E}$ у поверхности нити при разности потенциалов катод — анод V равна

$$\mathcal{E} = \frac{V}{r_K \ln r_A/r_K},$$

где r_K и r_A — радиусы нити и анода соответственно. Во-вторых, исследования проводились в приборах, в которых катод был сделан в виде острия. Типичные конструкции приборов этого типа схематически изображены на рис. 211. Катод K , имеющий форму острия, укреплен на дужке D , по которой можно пропускать электрический ток и нагревать тем самым острие. Анод A обычно сделан в виде диска (рис. 211, *а*) либо в виде кольца (рис. 211, *б*), либо им является проводящий слой на стенках вакуумной колбы. Разность потенциалов V прикладывается между дужкой и анодом. Острие изготовляется из проволоки путем специальной обработки (например, химическим, электролитическим травлением). При соответствующем прогреве изготовленного уже острия в измерительном приборе происходит сглаживание и

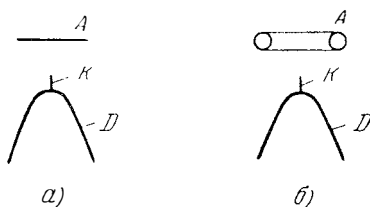


Рис. 211.

округление его вершины. В настоящее время удается получать острия с радиусом кривизны r в несколько сотен Å. Наибольшие напряженности поля $\mathcal{E}$ будут, очевидно, у вершины острия и отсюда будет идти почти весь ток автоэлектронной эмиссии. Напряженность поля $\mathcal{E}$ здесь из-за малости r по сравнению с расстоянием до анода не будет зависеть от формы и положения последнего; она будет порядка V/r . Вследствие малости r при $V \sim (10^3 \div 10^4)$ в возможно получать напряженности полей $\mathcal{E} \approx (10^8 \div 10^9)$ в·см⁻¹.

Диапазон значений напряженностей электрического поля, в котором проведены измерения, как показывают расчеты, составляет $10^6 \div 10^8$ в·см⁻¹. При этом измерения для наибольших значений $\mathcal{E}$ приходится выполнять в импульсных режимах (работы Дайка и др. [304]), так как огромные плотности автоэмиссионного тока (до 10^8 а·см⁻²), снимаемые с катода при больших $\mathcal{E}$, при статическом отборе тока приводят к разогреву и разрушению острия.

Экспериментальное изучение зависимости $j(\mathcal{E})$ и определение величины a в приборах указанных типов связано со следующими осложняющими обстоятельствами.

На опыте непосредственно измеряются не плотность автоэмиссионного тока j и напряженность электрического поля $\mathcal{E}$, а пол-

ный эмиссионный ток i и приложенная разность потенциалов V . Но $i = Sj$, где S — площадь эмитирующей поверхности у вершины острия, а напряженность поля у вершины острия $\mathcal{E} = kV$, где k — также величина постоянная (зависящая от формы вершины острия) при условии, что поле объемных зарядов пренебрежимо мало. Поэтому экспериментально измеряемая зависимость $\lg i/V^2 = f(1/V)$ должна быть также линейной. Однако для определения искомой величины a необходимо знать значение коэффициента k . Но этот коэффициент лишь для катода в виде шара имел бы постоянное значение по всей поверхности катода, равное $1/r$. Для катода в виде острия k различно для различных элементов поверхности, т. е. $k = k(\xi, \eta)$, где ξ и η — координаты поверхности острия, причем функция $k(\xi, \eta)$ зависит от формы конкретного острия. Вид функции $k(\xi, \eta)$ может быть рассчитан из теории потенциала лишь для некоторых аксиально-симметричных форм острий (гиперboloид вращения, параболоид вращения, шар на конусе с центром в его вершине). Поэтому обычно острие аппроксимируют одной из этих форм (гиперболическая аппроксимация, параболическая аппроксимация, аппроксимация Дрекслера и Хенкеля). Однако реальные острия лишь приближенно соответствуют этим формам. Поэтому погрешность при определении $k(\xi, \eta)$, а следовательно, и $\mathcal{E} = kV$, оказывается существенной (обычно $\frac{\Delta \mathcal{E}}{\mathcal{E}} \approx 30\%$).

Кроме того, на поверхность реального острия, даже если оно монокристаллическое, выходят разные грани кристалла, имеющие различные работы выхода φ_{ikl} (см. § 17), т. е. $\varphi = \varphi(\xi, \eta)$.

Наличие неоднородности электрического поля над поверхностью острия в различных точках этой поверхности и наличие неоднородности поверхности острия по работам выхода, вообще говоря, не позволяют для определения автоэмиссионного тока i с острия пользоваться формулой (42.10), выведенной для катода с определенной работой выхода при наличии однородного электрического поля над его поверхностью. Для определения i надо просуммировать токи di , идущие с отдельных элементов dS поверхности катода. Ток di , учитывая, что $\mathcal{E} = kV$, равен

$$di = B' V^2 \frac{k^2(\xi, \eta)}{\varphi_0(\xi, \eta)} \exp \left[-\frac{0,965 \cdot S}{V} \frac{\varphi_0^{3/2}(\xi, \eta)}{k(\xi, \eta)} \right] dS; \quad (42.12)$$

отсюда

$$i = B' V^2 \int \frac{k^2(\xi, \eta)}{\varphi_0(\xi, \eta)} \exp \left[-\frac{0,965 \cdot S}{V} \frac{\varphi_0^{3/2}(\xi, \eta)}{k(\xi, \eta)} \right] dS. \quad (42.13)$$

Казалось бы, из (42.13) следует, что зависимость $\lg i/V^2 = f(1/V)$ не должна изображаться прямой линией и что проверка теории

автоэлектронной эмиссии таким способом затруднительна. Однако многочисленные экспериментальные исследования автоэлектронной эмиссии приводят к линейной зависимости $\lg i/V^2 = f(1/V)$ в широком диапазоне значений $\mathcal{E}$. Так, согласно измерениям И. И. Гофмана [305], в пределах 18 порядков автоэмиссионного тока зависимость $\lg i/V^2 = f(1/V)$ линейна, и только при очень малых и очень больших напряженностях электрического поля наблюдаются заметные отклонения от линейности (рис. 212). Поэтому линейность зависимости $\lg i/V^2 = f(1/V)$ свидетельствует о том, что теория автоэлектронной эмиссии Фаулера — Нордгейма качественно верна.

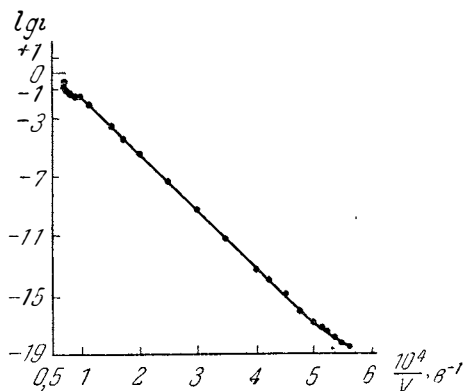


Рис. 212.

Линейность можно объяснить тем, что j очень сильно зависит от величины $\varphi^{3/2}/k$, поэтому измеряемый реальный ток идет с небольших локальных участков острия, где величина $\varphi^{3/2}/k$ имеет минимальное значение. Наклон характеристики $\lg i/V^2 = f(1/V)$ определяется этим минимальным значением.

Для количественной проверки теории автоэлектронной эмиссии необходимо точно знать величину

$(\varphi^{3/2}/k)_{\min}$, а это очень затруднительно. Из опытов следует лишь, что по порядку величины наклоны экспериментальных и теоретических кривых совпадают.

Отклонения от линейности зависимости $\lg i/V^2 = f(1/V)$ в области больших плотностей токов, т. е. при больших напряженностях поля, можно объяснить одной из двух причин:

а) влиянием объемного заряда потока автоэлектронов, приводящего к тому, что напряженность поля $\mathcal{E}$ оказывается зависящей от плотности тока j , а следовательно, не линейно — от разности потенциалов V , т. е. величина k не остается постоянной при изменении V ;

б) возможным отступлением закона сил, действующих на электрон вблизи поверхности при очень малых расстояниях от поверхности, от закона сил электрического изображения.

Природа отклонений зависимости $\lg i/V^2 = f(1/V)$ от линейной в области малых токов пока еще не ясна.

2. $j = f(\varphi_0)$. Зависимость тока автоэлектронной эмиссии от работы выхода автокатода φ_0 , как следует из (42.10), определяется глав-

ным образом множителем $\Phi_0^{3/2}$, стоящим в показателе экспоненты. Для исследования этой зависимости применяется способ изменения работы выхода катода путем напыления на него атомов чужеродных веществ (например, Th, Ba, Cs). Работы выхода автокатода с напыленными веществами измеряются независимыми методами, в частности, по термоэлектронной или фотоэлектронной эмиссии. Измеряя зависимость $\lg i/V^2 = f(1/V)$ для выбранного автокатода, покрытого разными веществами, и определяя наклон получающихся прямых, зная работу выхода исследуемых катодов, можно проверить теоретическую зависимость $j(\Phi_0)$. Опыты, описанные в работе [306], проведенные с достаточной степенью точности, обнаружили количественное совпадение с выводами теории.

3. $j = f(T)$. Формулы для зависимости $j(T)$, как указано выше, получены Гасом и Маллином. Экспериментальные исследования, например, И. С. Андреева [307], привели к хорошему согласию с теорией.

4. Энергетический спектр автоэлектронов. В первых опытах по изучению энергетического спектра автоэлектронов использовался прибор с сеткой. Сетка C располагается между катодом K и анодом A . Электроны, вырванные из катода K электрическим полем, ускоряются разностью потенциалов V_{KC} , приложенной между катодом и сеткой для возникновения автоэмиссии (рис. 213). Затем электроны замедляются разностью потенциалов V_{CA} , приложенной между сеткой и анодом. Если $V_K = V_A$, то электрон, вырванный, например, с граничного уровня Ферми, не сможет попасть в анод, так как у него не хватит энергии на величину $e\Phi_A$, чтобы пройти над барьером у анода, а вероятность туннельного прохождения сквозь широкий потенциальный барьер у анода исчезающе мала. Чтобы такой электрон мог попасть на анод, потенциал последнего надо поднять на Φ_A . Поэтому если не учитывать тепловое возбуждение электронов, ток на коллектор начнется при разности потенциалов катод — анод, равной работе выхода анода, т. е. при $V_A - V_K = \Phi_A$. Тем самым экспериментально доказывается туннельный характер выхода электронов из эмиттера. При дальнейшем повышении V_A на анод попадут электроны, вырванные и с более низких уровней катода. Дифференцируя, как обычно при методе задерживающего поля, кривую $i(V_A)$, получим кривую распределения автоэлектронов по энергиям,

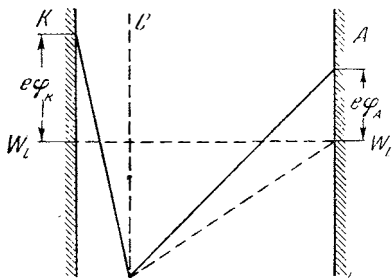


Рис. 213.

Первые опыты по изучению кривых задержек автоэмиссионного тока, описанные в работе [308], действительно обнаружили сдвиг начала кривых на величину, близкую к работе выхода анода. Однако ширина кривой энергетического спектра была слишком велика (порядка нескольких вольт). Между тем, коэффициент прозрачности барьера у катода должен резко падать с уменьшением энергии W_x электрона в металле, и наличие автоэлектронов с уровней энергии на несколько эв ниже границы Ферми невероятно. Исследования Мюллера [309] показали, что это расширение спектра энергий создано электронно-оптическими эффектами на ячейках сетки: провисающее сквозь них задерживающее поле создает в ячейках электростатические линзы, изменяющие направления скоростей проходящих сквозь них автоэлектронов, и создает электроны с меньшими, чем до прохождения сквозь линзы, нормальными составляющими скорости, распределение по которым, по существу, и исследуется задерживающим полем V_{ca} .

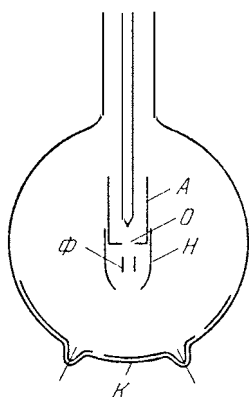


Рис. 214.

Для устранения этого эффекта Мюллером [310] был сконструирован прибор, схематически изображенный на рис. 214. Анод А имеет форму цилиндра. На торцевой его поверхности в центре сделано небольшое отверстие О (диаметром 1,5 мм) для вырезания параксиального электронного луча. Для того чтобы в области вырезающей диафрагмы отсутствовала электронная линза задерживающего поля V_{AK} , на аноде укреплена специальная насадка Н,

которая экранирует эту область от задерживающего поля коллектора К. Диаметр выходного отверстия в анодной насадке в несколько раз превосходит диаметр отверстия в аноде, а следовательно, и поперечное сечение электронного пучка, который благодаря этому проходит лишь через центральную часть линзы, создаваемой этой диафрагмой. В этой части линзы тангенциальные составляющие напряженности электрического поля практически равны нулю. Поэтому пучок автоэлектронов, прошедший отверстие О в аноде, пройдет и отверстие в насадке Н без преломления. Для еще лучшей фокусировки пучка внутри анодной насадки смонтирован дополнительный фокусирующий электрод Ф. Так как все электронно-оптические эффекты увеличиваются с ростом анодного напряжения, Мюллер с целью его уменьшения применил острие очень малых диаметров ($\sim 300 \text{ \AA}$). Острие с помощью специального приспособления можно было, кроме того, центрировать. Измеренная при таких условиях Мюллером кривая распре-

деления автоэлектронов по энергиям при температуре жидкого гелия имела полуширину $\sim 0,14$ эв; при комнатной температуре за счет теплового возбуждения электронов полуширина кривой достигала $\sim 0,22$ эв [310, 311] (рис. 215). Эти данные находятся в удовлетворительном согласии с теорией. В дальнейшем в работах, посвященных исследованию энергетических спектров автоэлектронов, использовались конструкции приборов, аналогичные здесь описанной.

5. Калориметрический эффект. Автоэлектронная эмиссия, в отличие от термоэлектронной, не должна вызывать калориметрического эффекта, т. е. охлаждения эмиттера, так как эмитируются не самые быстрые, возбужденные электроны, как при термоэмиссии, но электроны энергий, близких к уровню электрохимического потенциала. Экспериментально это отсутствие калориметрического эффекта при автоэмиссии было проверено следующим образом [312]. Катод был сделан из четырех тонких проволок (рис. 216): 1 и 3 — из вольфрама, 2 и 4 — из тантала. Пропуская ток от 1 к 4,

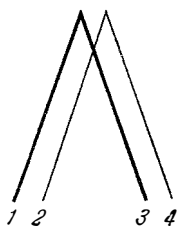


Рис. 216.

можно нагревать катод, а присоединив милливольтметр к 2 или 3 — измерять термо-э. д. с. пары W—Ta и определять температуру катода. При накале катода и приложении запирающего или тянущего электроны поля (небольшого!) обнаруживалась разница в температуре катода, вызванная охлаждающим действием термоэмиссии. При холодном катоде (или нагретом до температур, при которых термоэмиссия очень мала по сравнению с автоэмиссией) отбор тока автоэлектронной эмиссии не вызывал изменения температуры эмиттера по сравнению с ее значением при отсутствии эмиссии. Точный расчет, учитывающий, что процесс идет не при абсолютном нуле температуры, показывает, что тепловой эффект при $T = 300^\circ \text{K}$ и $\mathcal{E} = 10^8 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$ равен $2,5 \cdot 10^{-3}$ эв на электрон, и даже при $T = 1550^\circ \text{K}$ и том же $\mathcal{E}$ он равен $7 \cdot 10^{-2}$ эв на электрон, что лежит ниже чувствительности этого опыта.

Таким образом, результаты экспериментального изучения автоэлектронной эмиссии металлов находятся в удовлетворитель-

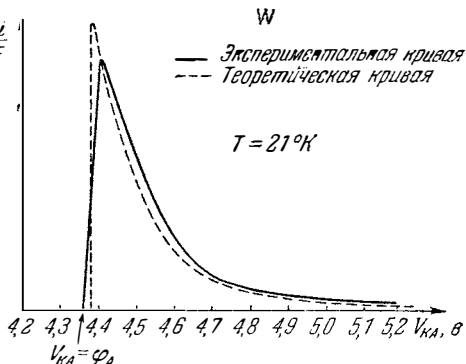


Рис. 215.

ном согласии с основными выводами теории и подтверждают туннельный характер выхода автоэлектронов из эмиттера.

Скажем кратко о возможностях технического использования автокатодов в электронных вакуумных приборах. Автокатоды имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с термокатадами. К ним относятся: 1) отсутствие тока накала катода, 2) мгновенность действия, 3) огромные плотности автоэмиссионного тока, 4) малые габариты катода (практически — точечный эмиттер), 5) большая крутизна характеристики $i(V)$.

Основной недостаток, препятствующий в настоящее время широкому внедрению автокатодов в электровакуумные приборы, состоит в нестабильности тока автокатада. В некоторых случаях существенным также является необходимость использования сравнительно высоких напряжений для получения нужных токов.

В настоящее время установлены две причины нестабильности работы автокатада. Во-первых, — это адсорбция остаточных газов на поверхности катода, приводящая к изменению работы выхода катода, а следовательно, и к изменению тока автоэлектронной

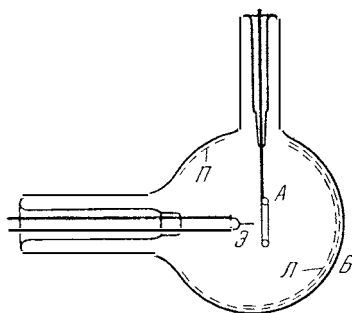


Рис. 217.

эмиссии. Во-вторых, — катодное распыление вещества катода ионами остаточных газов, приводящее как к изменению напряженности электрического поля у поверхности катода за счет изменения ее микрогеометрии, так и к изменению работы выхода катода. В настоящее время наметились пути стабилизации тока автоэлектронной эмиссии: 1) переход к сверхвысокому вакууму порядка 10^{-12} тор, для достаточно длительного сохранения которого в лампе требуется использование специальных стекол, непроницаемых для гелия, 2) устранение ионной бомбардировки автокатада введением в прибор специальных электронно-оптических систем, 3) подбор соответствующих, более устойчивых к ионной бомбардировке материалов для вещества катодов (например, LaB_6 , ZrC , Al_2O_3 , SiO_2 и т. д. (см. § 43)). Оказалось также возможным использование автокатодов в лампах, работающих на сверхвысоких частотах. В настоящее время уже получены технические образцы автокатодов.

Рассмотрим также основанный на явлении автоэлектронной эмиссии прибор — электронный проектор. Его устройство схематически изображено на рис. 217. В стеклянном баллоне B находится острый эмиттер автоэлектронов $\mathcal{E}$, аналогичный описан-

ному в настоящем параграфе автокатоду. Прикладывая между эмиттером и анодом A , обычно изготовляемым в виде кольца, соответствующую разность потенциалов, получают автоэлектронный ток. Так как почти все приложенное напряжение сосредоточено вблизи поверхности эмиттера и векторы напряженности поля $\mathcal{E}$ здесь перпендикулярны к поверхности острия, то автоэлектроны получают скорости, направленные также перпендикулярно к элементам поверхности эмиттера, из которых они вышли, и прямолинейно, в виде электронных лучей, распространяются от острия к стенкам баллона. На внутренней проводящей поверхности баллона Π , расположенной против острия, нанесен слой люминофора L , светящегося под действием ударов электронов (экран). Если плотность тока автоэмиссии со всех элементов эмитирующей поверхности острия одинакова, то и свечение люминофора будет равномерным. В случае же, когда с различных элементов поверхности идут потоки электронов неодинаковой плотности из-за различия работ выхода этих элементов либо из-за их различной кривизны, а следовательно, и различной напряженности электрического поля у этих элементов, либо из-за обеих причин одновременно, яркость свечения соответствующих областей экрана будет разная. Таким образом, наблюдаемая картина распределения яркости свечения экрана позволяет судить о распределении тока автоэмиссии по поверхности острия. Так как при этом угловые размеры области на поверхности острия и соответствующей ей области на экране почти одинаковы, то линейные размеры их будут относиться как r/R , где r — радиус острия, а R — расстояние от него до экрана. Таким образом, спроектированная электронными лучами на экран картина распределения эмиссии острия будет увеличена на нем в $\beta = \frac{R}{r}$ раз. Например,

при $r \cong 100 \text{ \AA} = 10^{-6} \text{ см}$ и $R = 10 \text{ см}$ $\beta = 10^7$, т. е. этим способом можно получать очень большие увеличения, не достижимые ни методами электронной микроскопии, ни, тем более, методами оптической микроскопии. На рис. 218 представлена фотография стандартной картины на экране проектора чистого округленного вольфрамового острия; картина получена после высокотемпературного прогрева острия ($2000 \div 2500^\circ \text{K}$) в высоком вакууме. Большое темное пятно в центре соответствует грани с наиболее плотной упаковкой (110) и ее окрестностям. Темные пятна внизу и наверху картины — изображения граней (100), четыре темных пятна, окружающие центральное пятно, — изображения граней (112). Всем темным пятнам соответствуют участки, где, во-первых, большие работы выхода и, во-вторых, имеются углубления, ослабляющие локальные электрические поля. Светлые области представляют изображения

скругленных областей монокристалла с малыми работами выхода.

Однако рациональное увеличение электронного проектора, как и рациональное увеличение, например, оптического микроскопа, ограничено разрешающей способностью прибора. Причиной, определяющей предельную разрешающую способность проектора, является дифракция электронных волн на малых «объектах» поверхности острия, а также наличие разброса

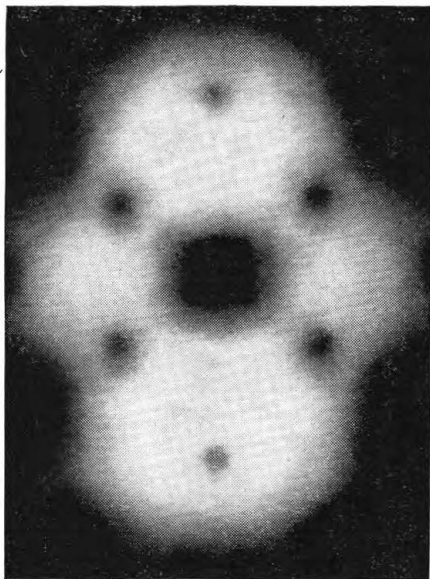


Рис. 218.

электронов по тангенциальным составляющим скоростей v_t . Действительно, электроны, выходящие из некоторой точки поверхности острия, двигались бы все по радиусам и давали точечное изображение на экране лишь при $v_t = 0$. Из-за наличия тангенциальных составляющих скоростей v_{ti} электронов внутри острия, автоэлектроны будут выходить из эмиттера с $v_t = v_{ti} \neq 0$. Поэтому различные автоэлектроны, выходящие из точки поверхности, будут двигаться от острия до экрана по различным криволинейным траекториям и попадут на экране в пределы некоторого кружка рассеяния. Очевидно, что «объекты» на острие, угловые размеры которых

меньше угловых размеров кружка рассеяния на экране, не могут быть разрешены проектором ни при каких увеличениях. При этом из-за распределения электронов по Ферми — Дираку (а не по Максвеллу!) уменьшить разброс автоэлектронов по v_t , например, понижением температуры острия, не представляется возможным. По мнению Мюллера [313], при наиболее благоприятных условиях диаметр кружка рассеяния на экране соответствует 10—20 Å на острие. Поэтому в электронном проекторе нельзя увидеть атомы кристаллической решетки острия (но можно увидеть отдельные, достаточно удаленные друг от друга атомные объекты, находящиеся на поверхности острия).

Выделяя тем или иным способом (например, диафрагмами) из полного потока электронов, идущего с острия проектора, пучки

электронов, идущие с отдельных его участков и измеряя токи, создаваемые этими пучками, можно получить и количественную характеристику распределения плотности тока автоэмиссии по поверхности эмиттера. Изменяя изменение тока пучка электронов, эмитируемых некоторым участком острия при тех или иных воздействиях на поверхность эмиттера, можно получить количественные характеристики изменений, вызываемых этими воздействиями.

Электронный проектор все шире применяется при исследовании ряда вопросов эмиссионной электроники, физической химии, металлофизики и др. (см., например [313]).

§ 43. Автоэлектронная эмиссия полупроводников

Теоретическое и экспериментальное изучение автоэлектронной эмиссии полупроводников началось примерно с пятидесятих годов. По сравнению с металлами картина явления в полупроводниках гораздо сложнее. Качественное своеобразие процессов, имеющих место в полупроводниках при автоэлектронной эмиссии, связано главным образом с наличием внутренних электрических полей. Эти поля могут возникать за счет проникновения внешнего электрического поля в приповерхностный слой полупроводника, за счет поверхностных состояний, а также за счет протекания через эмиттер автоэмиссионного тока.

Проникновение поля в полупроводник приводит, во-первых, к неопределенности сил, действующих на электрон у поверхности тела (см. § 19) и, во-вторых, к смещению уровней энергии электронов в приповерхностном слое тела вниз (при требуемой в случае автоэлектронной эмиссии полярности) (рис. 219, а), к так называемому изгибу зон (см. также § 19). Глубина проникновения поля определяется радиусом Дебая — Гюккеля L_D . В результате изгиба зон изменится энергетическое распределение электронов в зоне проводимости, а также на донорных уровнях, и возрастет концентрация электронов n в приповерхностном слое. При сильных полях изгиб зон может быть большим, и уровень Ферми может оказаться выше дна зоны проводимости у границы тела с вакуумом (рис. 219, б), так что электронный газ зоны проводимости, невырожденный в глубине проводника, может стать вырожденным в приповерхностном слое.

Протекание больших сквозных автоэмиссионных токов через полупроводниковое острие, в особенности при значительных его сопротивлениях, сопровождается появлением в эмиттере падения напряжения, сосредоточенного в основном у вершины острия. Если внутренние поля, обусловленные этими падениями напряжения, велики, они могут приводить к перегреву электронного газа, т. е. к переходу его из термодинамически равновесного состояния

в неравновесное (см. § 44), а также к генерации электронов в зону проводимости за счет ударной ионизации электронов валентной зоны либо за счет автоионизации электронов локальных уровней (эффекты сильного поля). Падение напряжения на острие при

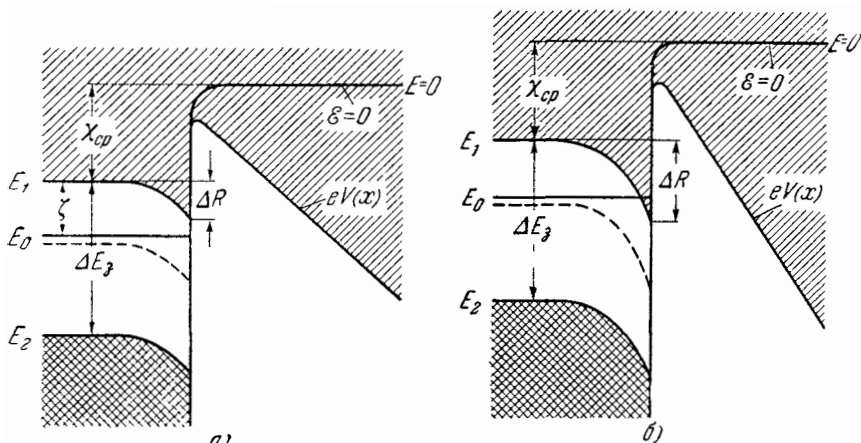


Рис. 219.

отборе тока автоэмиссии может, кроме того, приводить к нагреву острия джоулевым теплом.

Наличие поверхностных состояний в полупроводнике обычно сопровождается возникновением внутреннего тормозящего поля

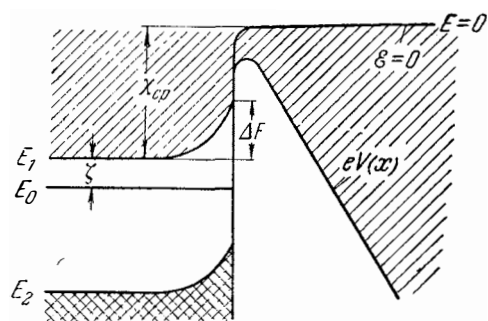


Рис. 220.

рассматривается случай только тормозящего поля (рис. 220). Существование внутреннего барьера должно снижать автоэлектронную эмиссию, главным образом, из-за уменьшения приповерхностной концентрации электронов.

(а следовательно, дополнительного потенциально-го барьера у его поверхности), которое несколько снижается при наложении внешнего поля (см. § 19). Вообще говоря, электрическое поле, обусловленное поверхностными состояниями, может быть и обратного знака. Однако в работах, посвященных автоэлектронной эмиссии полупроводников, обычно

Сложность явления автоэлектронной эмиссии в случае полупроводников связана еще и с тем, что, в отличие от металлов, у которых эмиссия электронов идет только из одной зоны проводимости, у полупроводников источниками электронов могут являться и зона проводимости, и валентная зона.

Упомянем, наконец, еще об одной особенности автоэлектронной эмиссии полупроводников. У некоторых полупроводников барьер сродства $\chi_{\text{ср}}$ невелик, и он может быть полностью снят внешним полем при достижимых на опыте напряженностях поля (например, для $\chi_{\text{ср}} = 1$ эв, если барьер шоттковский, это произойдет при $\mathcal{E} \approx 7 \cdot 10^6$ в·см⁻¹); при этом и закономерности эмиссии электронов из полупроводника станут иными.

В настоящее время нет полной физической теории автоэлектронной эмиссии полупроводников, учитывающей все отмеченные специфические особенности явления. Существующие теории (теории Н. Д. Моргулиса [314], Стреттена [315, 316], М. И. Елинсона [318] и Васильева [317]) относятся к электронным полупроводникам, отражают только некоторые стороны явления и поэтому применимы лишь при интерпретации экспериментальных данных в отдельных частных случаях. Ниже будут рассмотрены исходные предпосылки этих теорий и выводы из них.

В теории Стреттена предполагается, что электрон взаимодействует с поверхностью полупроводника по (19.7). Принципиально такое предположение, как указано в § 19, необосновано. Однако имеется качественное совпадение ряда выводов теорий, исходящих как из барьера сил изображений, так и из остроугольного барьера. Это показывает, что для некоторых особенностей явления автоэлектронной эмиссии из полупроводников форма потенциального барьера не имеет первостепенного значения. Поэтому в некоторых случаях, по-видимому, возможно при качественном рассмотрении явления, не претендующем на точность количественных соотношений, пользоваться формулой (19.7). Прозрачность потенциального барьера $D(E_x, \mathcal{E})$, так же как и в случае металлов, определяется методом ВКБ, т. е. по (42.5). В работах Стреттена предполагается, что прозрачность барьера одинакова для всех электронов проводимости и равна прозрачности для электронов, находящихся на уровне энергии дна зоны проводимости. Это предположение можно оправдать только при достаточно больших полях, определяемых так называемым критерием Стреттена. Однако методом ВКБ, наоборот, можно пользоваться при полях, не превышающих некоторые значения (см. § 42). Диапазон полей, в котором выполняются указанные выше предположения, ограничен следующим неравенством:

$$2k_0\chi_{\text{ср}}^{1/2}kT \ll e\mathcal{E} \ll \frac{3}{2}k_0\chi_{\text{ср}}^{1/2}, \quad (43.1)$$

где

$$k_0 = \frac{2\pi}{h} (2m)^{1/2} = 4 \cdot 10^{13} \text{ сек} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{э}^{-1}.$$

Например, при $T = 300^\circ \text{ К}$ ($kT = 4 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$) и $\chi_{\text{ср}} = 1 \text{ эв} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$ эти неравенства дают

$$3 \cdot 10^6 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1} \ll \mathcal{E} \ll 3 \cdot 10^7 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Плотность потока электронов $\nu(E_x)$ зоны проводимости, падающих на потенциальный барьер эмиттера, определяется в нескольких приближениях:

1. Электронный газ в зоне проводимости невырожден; проникновением внешнего поля в полупроводник пренебрегается; тогда

$$\nu(E_x) = n_\infty \left(\frac{1}{2\pi m kT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\chi_{\text{ср}} - E_x}{kT} \right]. \quad (43.2)$$

Для этого приближения можно получить:

$$j = en_\infty \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{8\sqrt{2} \pi m^{1/2} \chi_{\text{ср}}^{3/2}}{3he\mathcal{E}} \theta \left\{ \left(\frac{D-1}{D+1} \right)^{1/2} \frac{e^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}}{\chi_{\text{ср}}} \right\} \right]. \quad (43.3)$$

Здесь θ — функция Нордгейма, а D — диэлектрическая постоянная вещества (см. § 19).

2. Электронный газ в зоне проводимости невырожден; учитывается слабое проникновение поля. С этой целью в (43.2) вместо равновесной концентрации электронов в объеме n_∞ подставляется концентрация электронов n в приповерхностном слое у границы с вакуумом; при этом предполагается, что отбор автоэмиссионного тока практически не нарушает равновесного распределения электронов в приповерхностном слое. Но тогда величина n определяется формулой Больцмана (см. рис. 219):

$$n = n_\infty \exp \left[\frac{\Delta R}{kT} \right]. \quad (43.4)$$

Для невырожденного газа, т. е. при $|\zeta| - |\Delta R| \gg kT$ (см. также рис. 219, а), что имеет место, если

$$\mathcal{E} \ll D^{1/2} 10^6 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (43.5)$$

изгиб зон ΔR равен согласно работе [314]

$$\Delta R = 2kT \operatorname{arsh} \left[\frac{e\mathcal{E}}{2DkT} \left(\frac{DkT}{8\pi n e^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (43.6)$$

Для рассматриваемого приближения выражение для j имеет вид (43.3), где вместо n_∞ стоит n .

3. Электронный газ в зоне проводимости вследствие сильного проникновения поля вырожден, т. е. $|\Delta R| - |\xi| \gg kT$ (см. рис. 219, б). Это имеет место при полях:

$$\mathcal{E} \gg D^{1/2} 10^6 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (43.7)$$

Тогда, как показано в работе [315], изгиб зон равен

$$\Delta R = |\xi| + b\mathcal{E}^{4/5}, \quad (43.8)$$

где b — константа, зависящая от свойств полупроводника. Поток ν (E_x) определяется так же, как и для металла. Однако, поскольку в этом случае приповерхностная концентрация электронов с ростом поля непрерывно возрастает из-за увеличивающегося изгиба зон, вместо работы выхода полупроводника согласно [315] следует использовать работу выхода χ' , равную

$$\chi' = \chi_{\text{ср}} - b(e\mathcal{E})^{4/5}, \quad (43.9)$$

где b — то же, что и в формуле (43.8). В этом приближении при $b(e\mathcal{E})^{4/5} < \chi_{\text{ср}}$ для j имеем

$$j = \frac{e}{8\pi\hbar} \frac{(e\mathcal{E})^2}{\chi_{\text{ср}}} \exp\left[-\frac{8\sqrt{2}\pi m^{1/2}\chi_{\text{ср}}^{3/2}}{\hbar e\mathcal{E}} \theta(y)\right] \times \\ \times \exp\left[-2\frac{k_0 b \chi_{\text{ср}}^{1/2}}{e\mathcal{E}^{1/5}} - \left\{1 + \frac{2k_0 b \chi_{\text{ср}}^{1/2}}{(e\mathcal{E})^{1/5}}\right\}\right]. \quad (43.10)$$

4. В работе [315] получена также формула для плотности автоэмиссионного тока с учетом поверхностных состояний. Ввиду сложности этой формулы мы ее не приводим.

Из теории Стреттена вытекают следующие выводы. Во-первых, вольтамперные характеристики плотности автоэмиссионного тока $\lg j = f(1/\mathcal{E})$ из электронного полупроводника во всех приближениях изображаются прямыми линиями, исключая случай, когда учитываются поверхностные состояния. На рис. 221 приведено несколько расчетных вольтамперных характеристик для SiC (кривая 1 — по (43.3), кривая 2 — по (43.10), кривая 3 — по формуле, учитывающей поверхностные состояния). Изгиб вольтамперных характеристик, появляющийся при наличии поверхностных состояний, обусловлен следующим. При малых полях автоэлектронная эмиссия занижена за счет внутреннего тормозящего барьера. По мере компенсации этого барьера внешним проникающим полем начинается усиленный рост эмиссии, вызванный одновременным увеличением с ростом внешнего поля как прозрачности потенциального барьера, так и концентрации электронов в приповерхностном слое.

Далее, плотность автоэмиссионного тока в случае, если электронный газ зоны проводимости в приповерхностном слое невырожден, по (43.3) пропорциональна концентрации электронов в этом слое, т. е. $j \sim n$. Без учета проникновения поля $n = n_\infty$, тогда как с его учетом n более сложным образом по (43.4) зависит от n_∞ . По (43.4) автоэмиссионный ток зависит также от температуры (главным образом, из-за зависимости $n = f(T)$). Для вырожденного электронного газа по (43.10) j явно от температуры не зависит.

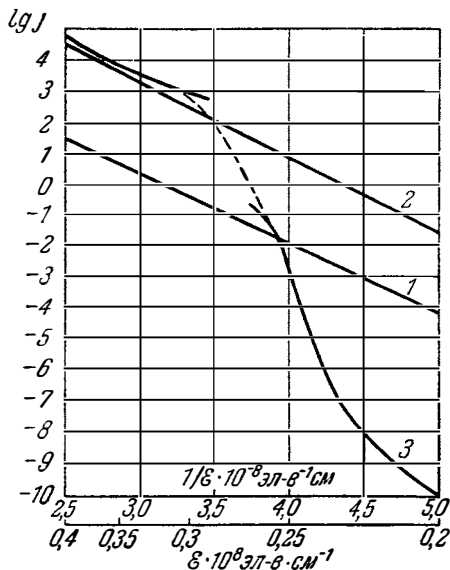


Рис. 221.

Теорию термоавтоэмиссии полупроводников развил Васильев [317], используя метод, разработанный в работе [300] для металлов. М. И. Елинсон и др. [320] произвели численное интегрирование основного выражения для плотности автоэмиссионного тока для случая невырожденного электронного газа и без учета проникновения поля в широком интервале полей и температур. Указанные работы подтверждают правильность формулы (43.3) для области ее применимости.

Все рассмотренные до сих пор теории автоэлектронной эмиссии исходят из термодинамического равновесия электронного газа с решеткой (т. е. предполагается, что $E_0 = \text{const}$) и, следовательно, пренебрегают эффектами сильного поля. Перегрев электронного газа в полупроводнике при наличии в нем поля, возникающего за счет протекания через эмиттер сквозного тока, и возрастание числа носителей тока в зоне проводимости с ростом этого поля учел М. И. Елинсон [318]. Он предположил, что при сильных внутренних полях электронный газ в приповерхностном слое имеет максвелловское распределение, но характеризуется более высокой, чем решетка, температурой T_e . Предполагается, что с ростом поля концентрация электронов n увеличивается по экспоненциальному закону. Согласно [318] $\lg j$ растет с $1/V$ быстрее, чем линейно. Качественно теория М. И. Елинсона, по-видимому, верна.

Первая экспериментальная работа по изучению автоэлектронной эмиссии полупроводников сделана Б. Т. Брежневым [321]

с сурьмяно-цезиевым фотокатодом и опубликована в 1947 г. Систематические исследования автоэмиссии полупроводников ведутся со второй половины пятидесятых годов. Объектами исследования являлись германий, кремний, теллур, окиси кремния и алюминия с примесью углерода, сернистый и селенистый кадмий, некоторые карбиды и бориды. Удельные сопротивления эмиттеров охватывают диапазон — $2 \cdot 10^{-6} \div 10^8$ ом·см. В отличие от металлов, значительно хуже разработана технология получения чистых полупроводниковых острий правильной формы. В большинстве работ геометрия острий была просто неизвестна. Симметричные эмиссионные изображения эмиттеров, соответствующие кристаллической структуре исследуемых полупроводников и являющиеся надежным критерием чистоты поверхности, к настоящему времени получены только для Ge [322], Si [322 — 325], W_2C [326, 327] и Mo_2C [327]. Поэтому не исключена возможность, что в ряде работ авторы имели дело с загрязненными поверхностями. Так как автоэмиссионные характеристики полупроводников могут существенно зависеть от имеющихся в них примесей и дефектов, для правильной интерпретации данных надо контролировать физические свойства полупроводника, особенно его приповерхностного слоя. Это не всегда удается сделать, поскольку даже процессы тренировки прибора (например, процесс обезгаживания стекла [328] или электронная бомбардировка острия, применявшаяся в некоторых работах) могут существенно менять физические свойства приповерхностного слоя по сравнению с его исходным состоянием.

Изучение автоэлектронной эмиссии полупроводников сводилось главным образом к определению вольтамперных характеристик, температурной зависимости автоэмиссионного тока и влияния освещения, а также к получению симметричных эмиссионных изображений острий. В последние годы появились работы, в которых исследовались энергетические спектры автоэлектронов, а также автоэлектронная эмиссия тонких полупроводниковых слоев на металлических подложках.

Рассмотрим вопрос о вольтамперных характеристиках автоэмиссионного тока. Так как электрическое поле у поверхности полупроводниковых острий почти во всех случаях было неизвестно, обычно в работах приводятся лишь зависимости $\lg i = f(1/V)$, т. е. сравнение с теорией может быть только качественное. Но и для построения зависимостей $\lg i = f(1/V)$ в случае высокоомных полупроводников, когда на острие могут возникать значительные падения напряжения ΔV_s , надо знать, как распределяется внешнее приложенное напряжение между вакуумным промежутком и эмиттером. Измерения величин ΔV_s , выполненные только в нескольких работах, производились либо по кривым задержки

автоэмиссионного тока (см. ниже) [329], либо с помощью зонда [329, 330]. Диапазон исследованных токов, по сравнению с металлами, невелик и в большинстве случаев составляет 5—6 порядков (для металлов, как указано в § 42, в одной из работ произве-

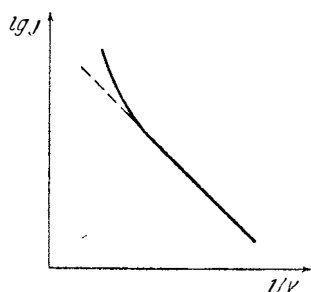


Рис. 222.

дены измерения в пределах 18 порядков). Формы вольтамперных характеристик, полученных в разных работах, различны. При этом различия наблюдаются не только для разных полупроводников, но и для разных эмиттеров одних и тех же веществ и иногда даже в одной работе (см., например [331]). Вольтамперные характеристики обычно либо прямолинейны во всем измеренном диапазоне токов либо только в некоторой его области. Отклонения от прямолинейности авторы наблюдали большей частью при наименьших и наибольших доступных для измерений в настоящее время плотностях тока. Наибольшее значение, очевидно, следует придавать результатам тех работ, в которых авторам удалось получить воспроизводимые симметричные эмиссионные изображения острий (хотя и эти данные не всегда согласуются между собой).

Для таких полупроводников, как Ge [322], Si [325], Te [332] и W_2C [326] в исследованном пока интервале токов наиболее типичными, по-видимому, являются прямолинейные характеристики. Для полупроводников типа (SiO_2 , C) и (Al_2O_3 , C) [330] наблюдаются вольтамперные характеристики, схематиче-

ски изображенные на рис. 222. Для высокоомных полупроводников, например, CdS [329], в общем случае, по-видимому, характеристики непрямолинейны (в особенности при освещении полупроводников; см. рис. 223), хотя в отдельных частных случаях могут наблюдаться и прямолинейные зависимости. Наконец, для металлоподобных полупроводниковых соединений (ZrC , LaB_6

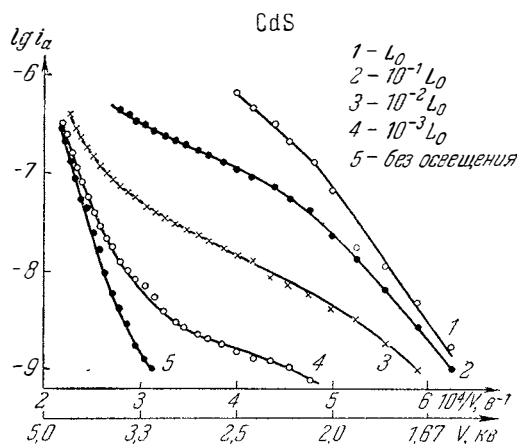


Рис. 223.

ски изображенные на рис. 222. Для высокоомных полупроводников, например, CdS [329], в общем случае, по-видимому, характеристики непрямолинейны (в особенности при освещении полупроводников; см. рис. 223), хотя в отдельных частных случаях могут наблюдаться и прямолинейные зависимости. Наконец, для металлоподобных полупроводниковых соединений (ZrC , LaB_6

и др. [333]) форма вольтамперных характеристик подобна той, которая наблюдается для металлов (рис. 224).

Прямолинейность характеристик авторы, как правило, считают подтверждением теории Стреттена в соответствующем диапазоне полей. Судить о том, является ли электронный газ в зоне проводимости при этом вырожденным или невырожденным, можно, по-видимому, по ходу температурной зависимости автоэмиссионного тока. Отклонения в сторону больших токов при больших плотностях (рис. 225) объясняются эффектами сильного поля.

Обнаружение нелинейностей в зависимостях тока i , протекающего через острие, от падения напряжения ΔV_a на нем, т. е. $i(\Delta V_a)$, начиная с некоторого значения $\Delta V'_a$, а также изучение энергетических спектров автоэлектронов подтверждают это предположение. Отклонения вольтамперных характеристик в области малых токов авторы большей частью связывают с влиянием поверхностных состояний (см., например [332]). Однако до настоящего времени это остается пока недоказанным. В случае высокоомных полупроводников, наряду с эффектами сильного поля, нелинейности вольтамперных характеристик могут быть вызваны перераспределением

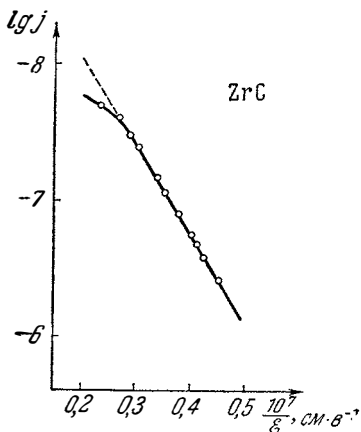


Рис. 224.

внешнего напряжения по мере его роста между вакуумным промежутком и эмиттером [329], а также нагревом эмиттера.

Изучение температурной зависимости автоэлектронной эмиссии полупроводников показало, что с повышением температуры автоэмиссионный ток, как правило, возрастает по экспоненциальному закону. При этом для разных температурных интервалов показатели экспоненты, а следовательно, и энергии активации носителей тока, определяемые этими показателями, могут быть различны. Следует отметить, что при измерении температурных зависимостей автоэлектронной эмиссии большие трудности представляет измерение температуры вершины острия. Вольтамперные характеристики при росте температуры смещаются в область больших токов. При этом их наклоны не меняются либо уменьшаются. Неизменность наклонов характеристик в большинстве случаев наблюдалась при невысоких температурах, тогда как постепенное уменьшение наклонов, наоборот, преимущественно в области более высоких температур. Для некоторых веществ

[334] оба типа закономерностей обнаруживались в одном и том же температурном интервале, но для разных острий. В области достаточно высоких температур на вольтамперных характеристиках появляются «термоэлектронные хвосты» (рис. 225). В то же время в литературе имеются данные (см. работы [322] и [324]), полученные в работах, выполненных на достаточно высоком экспериментальном уровне, согласно которым температурная зависимость

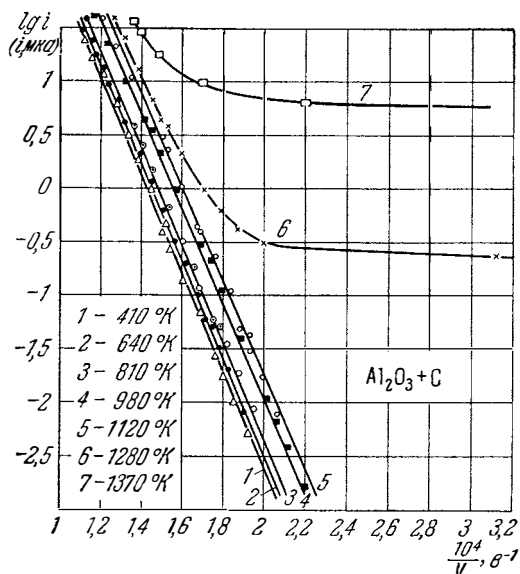


Рис. 225.

прозрачности потенциального барьера у Si, по крайней мере при $T = 300 - 1200^\circ \text{K}$, отсутствует. Температурной зависимости для Si обусловлено сильным вырождением электронного газа. Причиной вырождения электронного газа в приповерхностном слое Si, как показано в работе [328], является большое число примесей, возникающих в этом слое, за счет интенсивной диффузии в него в процессе прогрева эмиттера атомов бора, которые выделяются в приборе из стекла при его обезгаживании.

Исследование влияния облучения светом из области собственного поглощения на автоэлектронную эмиссию эффективных фотопроводников CdS и CdSe обнаружило следующие закономерности этого явления. Было показано [329], что автоэмиссионный ток при освещении возрастает, при этом для не очень малых и не очень больших полей автоэмиссионный ток пропорционален освещенности. Это иллюстрирует рис. 223, на котором приведены зависи-

мости $j \sim n$, параллельный сдвиг вольтамперных характеристик с ростом T авторы связывают лишь с увеличением концентрации электронов в зоне проводимости при повышении температуры. Изменения их наклона обычно приписываются влиянию изменения с ростом температуры распределения по энергиям электронов в зоне проводимости, которое приводит к увеличению средних энергий электронов, а следовательно, и к росту

как по (43.3) $j \sim n$, параллельный сдвиг вольтамперных характеристик с ростом T авторы связывают лишь с увеличением концентрации электронов в зоне проводимости при повышении температуры. Изменения их наклона обычно приписываются влиянию изменения с ростом температуры распределения по энергиям электронов в зоне проводимости, которое приводит к увеличению средних энергий электронов, а следовательно, и к росту

как по (43.3) $j \sim n$, параллельный сдвиг вольтамперных характеристик с ростом T авторы связывают лишь с увеличением концентрации электронов в зоне проводимости при повышении температуры. Изменения их наклона обычно приписываются влиянию изменения с ростом температуры распределения по энергиям электронов в зоне проводимости, которое приводит к увеличению средних энергий электронов, а следовательно, и к росту

мости $\lg i_a = f(1/V)$ при облучении CdS светом различной освещенности L (0 ; L_0 ; $0,1L_0$; $0,01L_0$; $0,001L_0$). Отношение токов при освещении и в темноте может достигать $10^2 - 10^3$ для CdS и $2-10$ для CdSe. При больших и малых $\mathcal{E}$ зависимость $\lg i_a(L)$, как видно из рис. 223, выражена слабо. Спектральная зависимость автоэмиссионного тока, т. е. $i_a(\lambda)$, хорошо воспроизводит аналогичную зависимость $i_\phi(\lambda)$ для фотопроводимости [336], что особенно отчетливо проявляется при низких температурах, когда соответствующие спектральные кривые имеют тонкую структуру. На рис. 226 показаны зависимости $i_a(\lambda)$ и $i_\phi(\lambda)$, измеренные в работе [336] для CdS при температуре кипения жидкого азота. Корреляция с фотопроводимостью для CdS обнаруживается и в инфракрасном гашении тока автоэмиссии.

Указанные закономерности явления авторы также связывают с ростом концентрации электронов в зоне проводимости при освещении вследствие возбуждения их из валентной зоны облучаемым светом. В этом случае автоэлектронная эмиссия, очевидно, переходит в комбинированный вид эмиссии — фотоавтоэмиссию. Причины слабой зависимости автоэлектронной эмиссии от освещения при слабых и сильных полях надежно не установлены.

Обратимся к рассмотрению вопроса об энергетических спектрах автоэлектронов, эмитированных из полупроводников. Исследования проводились методом задерживающего поля в приборах, подобных описанному в предыдущем параграфе. При автоэмиссии электронов из зоны проводимости полупроводника можно указать значение разности потенциалов катод — коллектор, соответствующее насыщению автоэлектронного тока, т. е. $U_{\text{нас}}$. При этом $U_{\text{нас}}$, наряду с работой выхода коллектора, определяется и некоторыми параметрами, характеризующими катод. Наиболее интересные из возможных частных случаев схематически показаны на рис. 227. Из рисунка видно, что в отсутствие электрического поля в полупроводнике (рис. 227, а) (низкоомные полупроводники) $U_{\text{нас}} = \varphi_k - \zeta$; с учетом проникновения поля (рис. 227, б) $U_{\text{нас}} = \varphi_k - \zeta + \Delta R$; при наличии, кроме того, падения напряжения ΔV_a на эмиттере (рис. 227, в) (высокоомные полупроводники) $U_{\text{нас}} = \varphi_k - \zeta + \Delta R + \Delta V_a$. Для высокоомных полупроводников типа CdS обычно φ_k и ΔV_a значительно больше, чем ζ и ΔR . Поэтому для

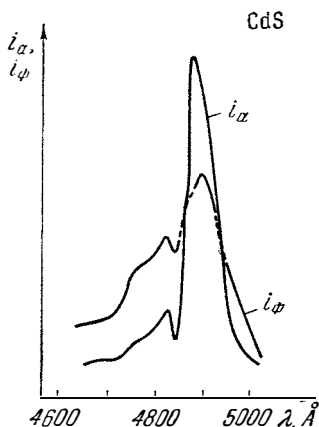
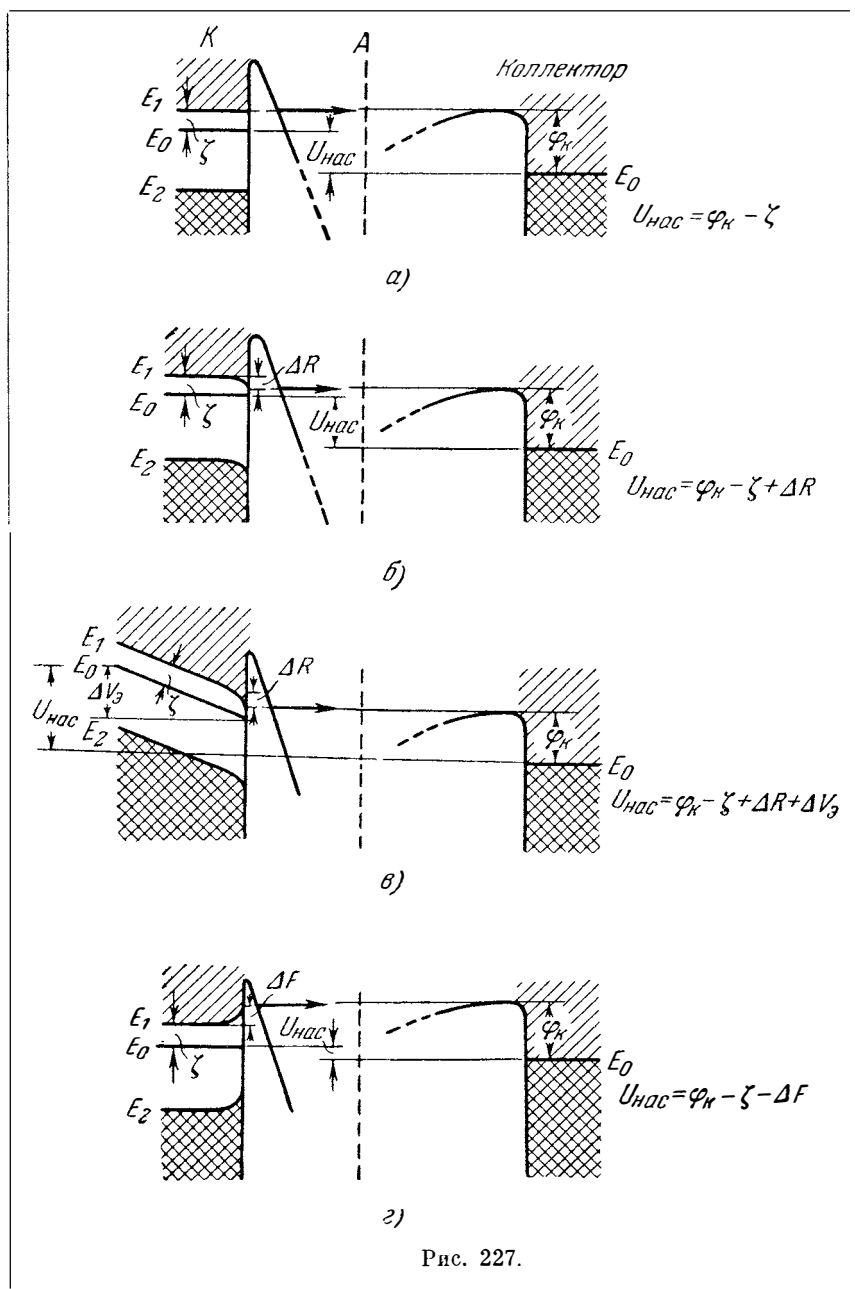


Рис. 226.



них приближенно можно положить $U_{\text{нас}} = \varphi_K + \Delta V_0$. В случае, когда в приповерхностном слое полупроводника имеется тормозящий барьер ΔF , связанный с поверхностными состояниями, без учета других осложняющих явление факторов (рис. 227, г), $U_{\text{нас}} = \varphi_K - \Delta F$. Если источником автоэлектронов является валентная зона полупроводника, определенное значение будет иметь разность потенциалов катод — коллектор, соответствующая началу кривых задержки, т. е. $U_{\text{нач}}$; в простейшем случае (см. рис. 228) $U_{\text{нач}} = \varphi_K + \mathcal{E}_n$.

Ширина энергетического спектра при условии равновесия электронного газа с решеткой близка к ширине соответствующего спектра для металлов. Существенное расширение энергетического распределения должно происходить при перегреве электронного газа. Если автоэлектроны выходят одновременно и из зоны проводимости, и из валентной зоны, кривая энергетического спектра должна, очевидно, иметь два максимума, расстояние между которыми приближенно определяется шириной запрещенной зоны полупроводника.

Таким образом, изучение энергетических спектров автоэлектронов, эмитируемых полупроводниками, позволяет оценить величину падения напряжения на эмитирующем острье, экспериментально обнаружить перегрев электронного газа в приповерхностном слое полупроводника, а также при определенных условиях выяснить, какая из зон полупроводника (либо обе зоны одновременно) является источником автоэлектронов.

К настоящему времени энергетические спектры автоэлектронов измерены лишь для нескольких полупроводников: CdS [339], кварца с примесью углерода [337], кремния [338]. Было показано, что, действительно, для таких высокоомных полупроводников, как CdS, ΔV_0 обычно равны десяткам и даже сотням вольт. Для SiO_2 с примесью углерода, обладающего меньшими по сравнению с CdS сопротивлениями, ΔV_0 составляет единицы вольт. Энергетические распределения при наличии падений напряжения на острье оказываются существенно расширенными по сравнению с распределением для равновесного случая из-за перегрева электронного газа. Для чистого кремния авторам работы [338] удалось получить кривую распределения по энергиям с двумя максимумами (рис. 229), расстояние между

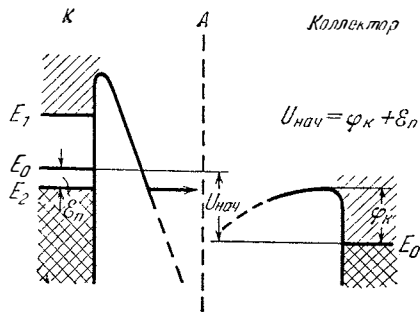


Рис. 228.

которыми, действительно, близко к ширине запрещенной зоны кремния.

В статьях [339] описаны интересные результаты проведенного И. Л. Сокольской и Н. В. Милешкиной исследования автоэлектронной эмиссии вольфрама, покрытого слоем германия. Основными являются следующие два результата:

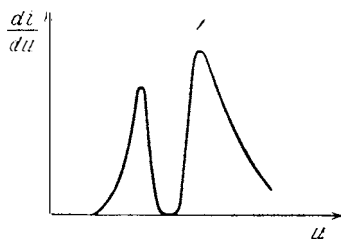


Рис. 229.

1) покрытие вольфрамового острого слоем германия толщиной около мономолекулярного слоя приводит к снижению автоэмиссионного тока в 40—70 раз, но вольтамперная характеристика остается параллельной характеристике чистого вольфрама, что свидетельствует о неизменности работы выхода;

2) в энергетическом спектре автоэлектронов, помимо одного максимума, наблюдавшегося у вольфрама, обнаруживается еще второй максимум, соответствующий электронам меньших энергий.

Для качественного объяснения этих результатов авторы предполагают, что монокристаллический слой германия представляет собой полупроводник, запрещенная зона которого расположена против уровня Ферми в вольфраме (рис. 230).

Принимается, что слой германия не меняет работу выхода вольфрама, но лишь уширяет потенциальный барьер, отделяющий электроны зоны проводимости вольфрама от вакуума. Вследствие этого уширения ток автоэмиссии из вольфрама уменьшается; эта группа электронов дает основной вклад в автоэмиссию, создавая в распределении максимум, совпадающий с максимумом чистого вольфрама. Второй максимум обусловлен «туннелированием» электронов из основной зоны полупроводникового мономолекулярного слоя германия.

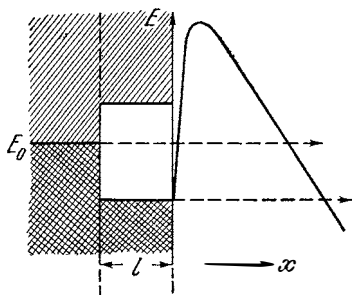


Рис. 230.

Концепция полупроводникового монокристаллического слоя представляется нам спорной (см. также § 27 стр. 247). Указанные выше основные результаты можно, нам кажется, качественно объяснить и не прибегая к гипотезе о полупроводниковых свойствах слоя германия, а основываясь на одномерной модели адсорбированного слоя по Гертцлигу [100]. Это объяснение изложено в работе [340].

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭМИССИИ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ СИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ В ЭМИТТЕРЕ

§ 44. Эмиссия горячих электронов [341]

В § 7 показано, что термодинамически равновесное распределение электронов в зоне проводимости электронного полупроводника по импульсам $\mathbf{p}$ выражается формулой Максвелла (7.15). Это распределение сферически-симметрично и поэтому полный ток в теле равен нулю. При наличии в полупроводнике электрического поля $\mathcal{E}$ распределение переходит в некоторое несферически-симметричное неравновесное распределение $f(\mathbf{p})$, обуславливающее протекание электрического тока в теле. При этом из-за почти упругого взаимодействия электронов с решеткой средние энергии электронов в зоне проводимости будут больше чем $\frac{3}{2} kT_p$, где T_p — температура решетки. Электронный газ в теле оказывается перегретым. Те электроны полупроводника, импульсы которых превышают $p_{\chi_{\text{ср}}}$, где $\frac{p_{\chi_{\text{ср}}}^2}{2m^*} = \chi_{\text{ср}}$ ($\chi_{\text{ср}}$ — средство электрона к эмиттеру, m^* — эффективная масса электрона в зоне проводимости полупроводника), могут выходить из тела, хотя температура решетки кристалла T_p сравнительно низкая и обычная квазиравновесная термоэлектронная эмиссия, рассмотренная в гл. IV, исчезающе мала. Этот вид эмиссии электронов получил несколько жаргонное, но привившееся в литературе название эмиссии горячих электронов.

Плотность тока j этой эмиссии можно представить выражением

$$j = en\bar{D} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \int_{p_{\chi_{\text{ср}}}}^{\infty} f(\mathbf{p}) \frac{p_x}{m^*} dp_x \quad (44.1)$$

где n — концентрация электронов в зоне проводимости,
 $\overline{D}$ — средняя прозрачность границы эмиттер — вакуум,
 p_x — компонента импульса по нормали к поверхности (ось x).
 Таким образом, основной задачей теории эмиссии горячих электронов является отыскание вида неравновесной функции распределения электронов по импульсам p при наличии в теле электрического поля $\mathcal{E}$.

Во всех подобного рода задачах неравновесную функцию $f(p)$ представляют в виде

$$f(p) = f_0(p) + f_1(p) \cos \vartheta, \quad (44.2)$$

где ϑ — угол между направлением напряженности поля $\mathcal{E}$ и вектором импульса p , $f_0(p)$ — сферически-симметричная часть функции распределения (но уже, вообще говоря, не выражаемая формулой (7.15)), а $f_1(p) \cos \vartheta$ — несферически-симметричная часть этой функции. Если средняя дрейфовая скорость электронов, обуславливающих электрический ток через тело, мала по сравнению со средней скоростью теплового движения электронов, то $f_0(p) \gg f_1(p)$. Поэтому во всех работах по теории эмиссии горячих электронов вместо $f(p)$ в (44.1) берут лишь $f_0(p)$, т. е.

$$j = en\overline{D} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \int_{p_{\text{ср}}}^{\infty} f_0(p) \frac{p_x}{m^*} dp_x. \quad (44.1a)$$

Следует указать на то, что хотя «токовый» член функции распределения и не входит в (44.1a), наличие тока в полупроводнике является причиной перегрева электронного газа в нем. Действительно, для передачи энергии от поля $\mathcal{E}$ электронам необходимо, чтобы средняя работа, совершаемая полем за время свободного пробега электрона в теле, была положительна. В случае сферически-симметричного распределения электронов по импульсам эта работа равна нулю. Стационарное неравновесное распределение установится, очевидно, при равенстве количества энергии, получаемой коллективом электронов тела от электрического поля $\mathcal{E}$ и энергии, отдаваемой этим коллективом решетке твердого тела. (Время τ установления стационарного распределения после наложения поля $\mathcal{E}$ меньше, чем 10^{-10} сек [342].)

В то же время эмиссия горячих электронов обусловлена не появлением «токового» члена $f_1(p) \cos \vartheta$, а изменением полем $\mathcal{E}$ сферически-симметричной части функции распределения $f_0(p)$; поэтому эта эмиссия будет наблюдаться независимо от направления поля $\mathcal{E}$ по отношению к поверхности. В частности, она будет иметь место и с боковой поверхности пластины при протекании электрического тока вдоль ее, когда эмиссионный ток перпендикулярен к полю $\mathcal{E}$.

Вид неравновесной функции распределения $f(p)$, а также и $f_0(p)$, помимо напряженности электрического поля $\mathcal{E}$ внутри тела определяется целым рядом взаимодействий электронов в теле, стремящихся препятствовать создаваемому полем $\mathcal{E}$ отклонению $f(p)$ от равновесной функции распределения, определяемой по (7.15). Такими взаимодействиями являются взаимодействия с фононами, с примесями, с электронами основной зоны, сопровождаемые возбуждением этих электронов в зону проводимости (ударная ионизация), с электронами проводимости. Взаимодействия с электронами проводимости могут быть парными и коллективными, т. е. приводящими к возбуждению плазмонов.

Взаимодействия с фононами (с акустическими в валентных кристаллах, с акустическими и оптическими — в полярных кристаллах) являются основным механизмом передачи решетке энергии, полученной электронами от поля. Эта передача происходит малыми порциями, что и обеспечивает заметный перегрев электронного газа по сравнению с равновесным состоянием, соответствующим температуре решетки. Однако каждое взаимодействие сопровождается значительным рассеянием электрона, уничтожающим направленное по полю $\mathcal{E}$ приращение импульса электрона, обеспечивающее малость $f_1(p)$ по сравнению с $f_0(p)$.

В том же направлении действует и рассеяние электронов на примесях.

Особенно существенную роль в «максвеллизации» распределения играют взаимодействия электронов друг с другом (межэлектронные столкновения). Хотя эти взаимодействия и не сопровождаются передачей решетке энергии, полученной электронами, они вызывают сильное перераспределение энергии между электронами и сильные изменения направлений импульсов взаимодействующих электронов. Чем больше концентрация n электронов в зоне проводимости полупроводника, тем больше, очевидно, роль межэлектронных столкновений по сравнению с фононными столкновениями в установлении неравновесного распределения электронов по импульсам при заданной температуре.

Ударная ионизация, очевидно, приведет к уменьшению функции распределения $f(p)$ для таких величин p , при которых $\frac{p^2}{2m^*} \geq \Delta E_z$, где ΔE_z — ширина запрещенной зоны полупроводника. Этот фактор является сильно действующим, и в некоторых теориях принимается, что $f(p) = 0$ при $\frac{p^2}{2m^*} > \Delta E_z$. В связи с этим эмиссия горячих электронов будет слабой, если сродство $\chi_{\text{ср}}$ больше, чем ΔE_z , и ударная ионизация «истребит» почти все возбужденные электрическим полем электроны в полупроводнике, способные

выходить из него. В соответствии с этим для получения значительной эмиссии горячих электронов в качестве эмиттера стремятся выбирать полупроводники с достаточно широкой запрещенной зоной и снижать сродство $\chi_{\text{ср}}$, покрывая поверхность эмиттера цезием или окисью бария.

Вывести выражение для неравновесной функции распределения с учетом всех процессов, которые ее определяют, слишком сложно и пока еще не представляется возможным. В работах различных авторов выводятся функции неравновесного распределения при наличии электрического поля с учетом лишь тех или иных главных факторов, влияющих на это распределение в рассматриваемом полупроводнике. Так, в одной из первых работ, посвященных этому вопросу [343], выведена функция $f(p)$ с учетом лишь рассеяния на акустических фононах; в работе [344] эта задача решена для полярных кристаллов с учетом рассеяния на оптических фононах. В ряде работ И. М. Дыкмана и П. М. Томчука рассмотрена функция распределения для атомного [345] и для полярного полупроводника [346] с учетом межэлектронных взаимодействий и рассеяния на ионизированных примесях. Естественно, что различные предположения о существенных в рассматриваемой системе взаимодействиях приводили к различным видам $f(p)$; при этом, вообще говоря, даже симметричная часть функции распределения не представляется экспонентой вида $\exp\left[-a \frac{p^2}{2m^*}\right]$, и нельзя поэтому говорить о температуре перегретого электронного газа.

Однако во многих случаях эту симметричную часть функции $f_0(p)$ оказывается возможным с достаточным приближением представить в виде $\exp\left[-a \frac{p^2}{2m^*}\right]$, т. е. функцией максвелловского распределения; иногда это имеет место не во всем диапазоне p , но в интервале $p^2/2m^*$, близком к $\chi_{\text{ср}}$, который является наиболее существенным в явлении эмиссии горячих электронов. В частности, это справедливо, если решающую роль в установлении распределения играют межэлектронные взаимодействия. Так, например, в работе [345] рассматривается атомный полупроводник и учитываются рассеяние на акустических фононах, на заряженных примесях и межэлектронные взаимодействия. Показывается, что при концентрации электронов проводимости, превышающей некоторую граничную концентрацию, сферически-симметричная часть функции распределения в области значений энергии $0 \leq \frac{p^2}{2m^*} \leq kT_0$ будет максвелловского типа с электронной температурой, равной

$$T_0 = \frac{1}{2} T_p \left\{ 1 + \left[1 + \frac{3\pi}{32} \frac{(e\mathcal{E}l)^2}{mv^2 kT} \right]^{1/2} \right\}, \quad (44.3)$$

где v — скорость звука в полупроводнике, l — длина свободного пробега электрона для рассеяния. Легко видеть из (44.3), что при малых $\mathcal{E}$ величина T_a растет с $\mathcal{E}$ квадратично, а при больших — линейно.

Из (44.1а) видно, что выражение для j зависит от функции $f_0(p)$. В случае максвелловского распределения, соответствующего некоторой температуре T_a , из (44.1а) нетрудно получить для j уравнение Ричардсона, с заменой T на T_a , т. е.

$$j = en \left(\frac{k}{2\pi m^*} \right)^{1/2} (1 - \bar{R}) T_a^{1/2} \exp \left[- \frac{\chi_{\text{ср}}}{kT_a} \right]. \quad (44.4)$$

Рассмотрим некоторые эксперименты, в которых проявляется перегрев электронного газа электрическим полем в полупроводниках. Как уже указывалось в § 15, перегревом электронного газа в покрытии оксидного катода объяснялся ряд особенностей его термоэлектронной эмиссии, рассмотренных в работе [347]. В частности, электронная температура, определенная по наклону кривых задержки термотока с оксидного катода больше, чем температура решетки, измеряемая оптическим пирометром [348]. Значительный перегрев электронного газа при отборе тока термоэмиссии наблюдался в термокатоде из Y_2O_3 [349], в котором T_a достигала 12000°K при $T_p = 2100^\circ \text{K}$.

Перегрев электронного газа, как было отмечено в § 43, обнаружен при отборе автоэлектронного тока с эмиттера из SiO_2 , легированного углеродом [350], и из CdS [351].

В указанных выше случаях перегрев электронного газа и эмиссия горячих электронов были явлением, сопутствующим другим видам электронной эмиссии. Можно, однако, наблюдать и эмиссию горячих электронов в чистом виде. Так, например, если в слое или пластинке из полупроводника создать достаточно сильное электрическое поле, пропуская вдоль них ток, обеспечив при этом отвод тепла, чтобы сохранить низкую температуру эмиттера, то с боковой поверхности пластины или слоя пойдет ток эмиссии горячих электронов. Однако осуществление такого простого варианта опыта затруднено двумя обстоятельствами. Во-первых, для создания необходимых напряженностей поля $\mathcal{E} \sim 10^4 - 10^5 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$ в однородном образце длиной даже в несколько миллиметров требуются высокие напряжения и через эмиттер при этом будут протекать значительные сквозные токи, что требует мощной высоковольтной аппаратуры для питания прибора. Во-вторых, при указанных условиях в образце будет выделяться большая мощность и трудно обеспечить достаточный отвод выделяющегося в образце тепла, необходимый для сохранения низкой температуры, обеспечивающей отсутствие термоэлектронной эмиссии.

С последней трудностью можно бороться, используя подачу напряжения кратковременными импульсами с достаточной скважностью и наблюдая эмиссию во время импульсов. Так, в работе [352] поле, разогревающее электроны в образце *n*-германия, создавалось импульсами напряжения в волноводе, в котором помещался исследуемый образец. При полях $\mathcal{E} \sim 10^5$ в·см⁻¹ с необработанной поверхности германия эмиссии не наблюдалось, так как в этом случае $\Delta E_z < \chi_{\text{ср}}$. После обработки германия в парах цезия средство его снижалось до $\sim 1,4$ эв и появлялась эмиссия горячих электронов (при $\mathcal{E} \approx 5 \cdot 10^3$ в·см⁻¹ $j \approx 12$ ма·см⁻²).

В других опытах получали эмиссию горячих электронов из полупроводников, создавая в них сильное электрическое поле, локализованное лишь в небольшой части образца. Так, в работе [353] при пропускании сквозного тока через монокристалл или поликристаллическую пленку CdS происходил некий процесс, называемый авторами формовкой, в результате которого в образце возникал слой повышенного сопротивления малой толщины; в этом тонком слое и сосредоточивалось почти все падение напряжения, приложенного к образцу, а следовательно, в нем возникало сильное внутреннее поле $\mathcal{E}$. С узкой полоски на боковой поверхности образца, куда выходил слой повышенного сопротивления, шла эмиссия горячих электронов. На рис. 231 даны графики распределения потенциала и тока эмиссии вдоль кристалла CdS [353].

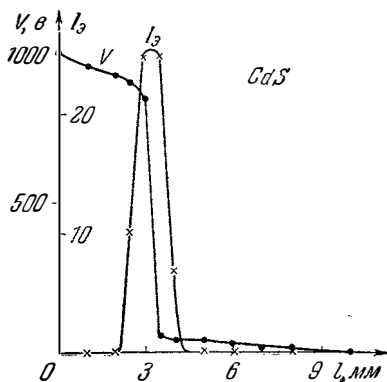


Рис. 231.

Отношение силы тока эмитированных электронов к силе сквозного тока, протекающего через эмиттер, называют эффективностью. Эта величина для отдельных образцов CdS достигала 0,1.

Другим способом локализации сильного поля в малой части образца, использованным, например, в работе [354] при исследовании эмиссии горячих электронов из пленок SnO₂ и ZnO, осажденных на кварце, является сужение пленки в некотором месте. В опытах со SnO₂ наблюдалась также формовка пленки; в нагретой сквозным током до температуры 1000° С области сужения пленки образовывался узкий, шириной в несколько микрон, слой повышенного сопротивления, в котором и локализовалось падение напряжения. С этого участка эмиттера и шел ток эмиссии горячих электронов, плотность которого достигала 1 а·см⁻²; авторы ука-

зывают, что в некоторых эмиттерах эффективность превышала единицу.

В работе [355] при исследовании эмиссии горячих электронов из кварца, легированного углеродом, сквозной ток через тонкий слой эмиттера пропускался не вдоль слоя, а сквозь него между металлической подложкой и металлической сеткой, прижатой к слою. Наблюдалась эмиссия с плотностью тока $1 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$ при эффективности $\sim 10^{-4}$.

Удобными объектами для получения эмиссии горячих электронов являются $p-n$ -переходы в полупроводниках. При пропускании сквозного тока в запиорном направлении образуется сильное поле, локализованное в $p-n$ -переходе, вызывающее перегрев электронного газа и эмиссию горячих электронов. Эту эмиссию можно наблюдать как в направлении, перпендикулярном к сквозному току, с областей поверхности полупроводника, где $p-n$ -переход выходит на эту поверхность, так и в направлении сквозного тока с $p-n$ -перехода, расположенного на торце эмиттера; эмитируемые электроны в последнем случае должны проходить через слой полупроводника n -типа, и этот слой должен быть достаточно тонким. Обычно для понижения сродства поверхность эмиттера покрывается мономолекулярным слоем Cs или BaO.

Наконец, эмиссию горячих электронов можно получить в пленочных системах металл — тонкий слой диэлектрика — тонкий, полупрозрачный слой металла, которые мы для краткости будем обозначать $M_1 - D - M_2$. Если к металлам M_1 и M_2 приложить достаточную разность потенциалов, такую, чтобы силы, действующие на электроны, в диэлектрике были направлены от M_1 к M_2 , то с поверхности металла M_2 можно наблюдать электронную эмиссию. Мы рассмотрим этот тип эмиттеров в следующем параграфе.

§ 45. Электронная эмиссия тонких диэлектрических слоев при наличии в них сильного электрического поля [356]

Эмиссию электронов тонкими слоями диэлектрика, вызываемую электрическим полем в них, открыл Малтер в 1936 г. при исследовании вторичной электронной эмиссии слоев окиси алюминия Al_2O_3 , покрытых окисью цезия Cs_2O и находящихся на алюминиевой подложке [357]. Позднее аналогичные явления были обнаружены и для слоев из многих других диэлектриков, таких, как кварц, слюда, B_2O_3 , KCl , MgO и т. д. Диэлектрические слои на металле получались различными способами: окисление металлической подложки нагреванием в атмосфере кислорода, электролитическое окисление ее, напыление диэлектрика на подложку в вакууме, создание слоя окисла путем распыления соответствующего металла в атмосфере кислорода и др.

Было обнаружено, что при облучении исследуемого эмиттера первичными электронами ток вторичных электронов мог в сотни раз превышать ток первичных, так что измеряемый на опыте коэффициент вторичной электронной эмиссии достигал значений порядка сотен или даже тысяч. Эта эмиссия, однако, отличалась от

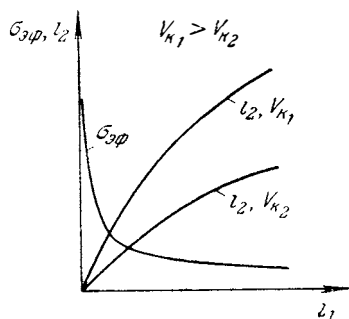


Рис. 232.

обычной вторичной электронной эмиссии. Так, зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии первичных электронов $\sigma(E_p)$ изображалась кривой с максимумом, у которой спад σ с ростом E_p при $E_p > E_{p\max}$ был выражен гораздо сильнее, чем в случае обычной вторичной электронной эмиссии. Ток i_2 вторичной эмиссии не был пропорционален первичному току i_1 , но возрастал медленнее (рис. 232). Следовательно, измеряемое значение σ уменьшалось с увеличением первичного тока i_1 (рис. 232).

Вторичный электронный ток сильно зависел от потенциала коллектора V_k по отношению к потенциалу подложки мишени, увеличиваясь с ростом V_k (см. рис. 232). Таким образом, коэффициент вторичной электронной эмиссии этого эмиттера, в отличие от обычных эмиттеров вторичных электронов, не определялся однозначно энергией первичных электронов, а зависел еще от коллекторного потенциала и первичного тока, т. е. являлся неким эффективным коэффициентом вторичной электронной эмиссии $\sigma_{эф}$. Обе указанные зависимости, по Малтеру, соответствовали уравнению

$$i_2 = A i_1^\alpha \exp[\beta V_k],$$

где $\alpha = \text{const} < 1$ и $\beta = \text{const}$.

В дальнейшем в некоторых опытах, в которых были проведены исследования в области достаточно малых токов, удалось

в случае пленок KCl обнаружить рост $\sigma_{эф}$ от i_1 в области этих малых значений i_1 . Падение $\sigma_{эф}$ при увеличении i_1 наблюдалось только в диапазоне больших значений первичного тока. Это схематически показано на рис. 233.

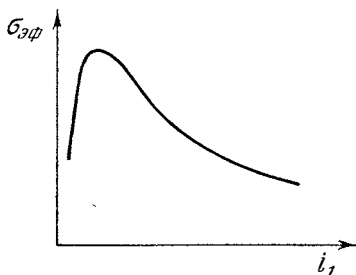


Рис. 233.

Аномальными вторично-эмиссионными характеристиками обладают диэлектрические пленки лишь определенных толщин d ,

зависящих от природы диэлектрика, а также от структуры слоя; обычно $2 \cdot 10^3 \text{ \AA} < d < 10^5 \text{ \AA}$.

Для некоторых диэлектриков наблюдается существенная зависимость тока i_2 от температуры мишени. Например [358], для пленок KCl $\sigma_{\text{эф}}$ падало при понижении температуры, и при $T = -180^\circ\text{C}$ аномалии в эмиссионных характеристиках вторичного тока исчезали. Для других диэлектриков, например, для MgO, температурная зависимость $\sigma_{\text{эф}}(T)$ выражена очень слабо.

В опытах Малтера, а также в опытах других авторов, было показано, что существенной особенностью эмиссии этого типа является ее инерционность. Вторичный ток i_2 не сразу достигает своего стационарного значения при включении первичного пучка (время формирования стационарной эмиссии составляет от $\sim 0,1 \text{ сек}$ до $\sim 150 \text{ сек}$). После выключения первичного пучка эмиссия также не исчезает мгновенно, но постепенно затухает в течение некоторого времени. Это время может быть значительным, а при некоторых условиях эмиссия вообще не затухает: наблюдается так называемая самоподдерживающаяся эмиссия (см. ниже).

Изучение распределения плотности вторичного тока на поверхности слоя показало, что оно неравномерно. Электронно-оптическое изображение малтеровских эмиттеров с визуально однородными и плотными диэлектрическими слоями обнаруживало точечную структуру [359]. При затухании эмиссии уменьшалась не интенсивность отдельных центров эмиссии, а число этих центров. В случае рыхлых слоев диэлектриков распределение эмиссии по поверхности эмиттеров было более равномерным. Иногда, например на пленках MgO, на эмитирующих участках наблюдается голубое свечение (спектр свечения простирается и в область ультрафиолета) [360].

Последующие исследования обнаружили, что собственно облучение первичными электронами не существенно и не обязательно для получения этого типа эмиссии. Оно требуется лишь для создания и поддержания на поверхности слоя диэлектрика положительных зарядов (естественно, что для этого необходимо условие $\sigma_{\text{слоя}} > 1$), которые вместе с их электрическими изображениями в металлической подложке приводят к появлению сильного электрического поля в слое, тянущего электроны к поверхности. Если создать и поддерживать положительный заряд на поверхности слоя иным путем (например, нанося на нее положительные ионы из ионного пучка [361], облучая ее квантами света [362] или накладывая на слой металлическую сетку и подавая на нее положительный относительно подложки потенциал [363]), можно наблюдать такую же эмиссию электронов. Она вызывается сильным электрическим полем в слое вне зависимости от того,

каким путем создается это поле. Измерение разности потенциалов, сосредоточенной в слое, показало, что она зависит (кроме опытов с сеткой) от потенциала коллектора V_K , увеличиваясь при возрастании V_K , и обычно равна $10 \div 60$ в. Поэтому средняя напряженность поля в слое порядка 10^8 в.см⁻¹.

С образованием положительного поверхностного заряда на диэлектрике и, наоборот, с его рассасыванием связывалась инерционность установления и исчезновения тока вторичных электронов после начала облучения мишени электронами и после его прекращения.

Исследование распределения эмитируемых электронов по энергиям показало, что оно простирается от нуля до значений энергии, соответствующей прохождению полной разности потенциалов, сосредоточенной в слое.

Эмиссия слоя из MgO не зависела от природы металлической подложки [364] (использовались подложки из тантала, никеля, меди, циркония и окиси бария на никеле).

При обычной схеме исследования вторичной эмиссии диэлектрических пленок с помощью одного пучка первичных электронов в статическом режиме этот пучок выполняет одновременно две функции. Во-первых, он создает и поддерживает поверхностный заряд на пленке, т. е. определяет напряженность поля $\mathcal{E}_{вн}$ в ней, создающего ток малтеровской эмиссии, и, во-вторых, вызывает обычную вторичную эмиссию, накладывающуюся на малтеровскую. Изменение параметров первичного пучка, например, i_1 или E_p , изменяет и ток малтеровской эмиссии, и ток обычной вторичной электронной эмиссии, не позволяя исследовать последнюю в отдельности. Используя специальную методику, можно выделить лишь этот ток обычной вторичной эмиссии при наличии в диэлектрике внутреннего поля $\mathcal{E}_{вн}$. Например, если один вспомогательный пучок электронов при $\sigma > 1$ заряжает поверхность диэлектрика положительно до потенциала, приблизительно равного потенциалу коллектора вторичных электронов, а рабочий пучок электронов подается кратковременными импульсами, то поверхностный заряд, а следовательно, и внутреннее поле $\mathcal{E}_{вн}$ в слое за время импульса не изменяются заметно. Зная ток первичного рабочего пучка и прирост вторичного тока во время импульса (при этом вспомогательный пучок можно и выключать), можно определить коэффициент вторичной электронной эмиссии при наличии разности потенциалов в слое, созданной вспомогательным пучком и вызываемой только воздействием рабочего пучка электронов. Таким образом, можно исследовать вторичную электронную эмиссию из диэлектрической пленки при наличии у нее внутреннего электрического поля $\mathcal{E}_{вн}$, исследовать зависимость коэффициента σ от напряженности электрического поля $\mathcal{E}_{вн}$.

При исследовании эмиссии сравнительно толстых, порядка нескольких десятков микрон, сильно пористых слоев некоторых диэлектриков (MgO ; MgO , покрытый цезием; NaCl ; KCl) при наличии в них внутреннего поля $\mathcal{E}_{\text{вн}}$ было обнаружено явление вторичной электронной эмиссии, усиленной электрическим полем в слое [365, 366]. Так, для слоя, «испорченного» электронной бомбардировкой при энергии первичных электронов $E_p \sim 10^4$ эв, коэффициент обычной (при $\mathcal{E}_{\text{вн}} \approx 0$) вторичной электронной эмиссии $\sigma \approx 2$. Если же зарядить поверхность слоя и создать в нем падение потенциала 50—100 в ($\mathcal{E}_{\text{вн}} \approx 10^4$ в·см⁻¹), то коэффициент вторичной эмиссии возрастает до $\sigma \approx 20$ [366]. Эта усиленная полем эмиссия, измеренная, как указано выше, в импульсном режиме с помощью рабочего пучка, безынерционна. Установлено, что σ увеличивается с ростом падения напряжения на слое диэлектрика. При этом для некоторых диэлектриков (NaCl , KCl) усиленная полем эмиссия стремится к некоторому пределу, а для некоторых (MgO , покрытый цезием) она переходит в так называемую самоподдерживающуюся эмиссию. В последнем случае путем кратковременного облучения мишени первичными электронами или освещения светом (старта) на поверхности слоя образуются положительные заряды, создающие в нем электрическое поле достаточной напряженности, порядка 10^4 в·см⁻¹. При этом появится электронная эмиссия, которая будет продолжаться и после прекращения действия старта. Формально этому режиму соответствует, очевидно, $\sigma_{\text{эф}} = \infty$.

Таким образом, металл, покрытый слоем диэлектрика, в случае самоподдерживающейся эмиссии превращается в источник электронов, т. е. в катод, требующий для своей работы лишь наличия разности потенциалов между подложкой и коллектором электронов. Остаточную эмиссию по выключении первичного электронного пучка наблюдал еще Малтер. Об отчетливо выраженной самоподдерживающейся эмиссии с пленок B_2O_3 сообщается в статье Д. В. Зернова [549]. Однако интенсивные исследования этого явления ведутся только в последние годы. В настоящее время созданы катоды из MgO , в основе работы которых лежит самоподдерживающаяся эмиссия. Главная задача при получении этих катодов состояла в разработке технологии изготовления диэлектрических покрытий соответствующей структуры и соответствующих вторично-эмиссионных свойств. Такие слои из MgO были получены Добишеком в 1959 г. [367]. Они имеют толщины до 40 мк; их наносят пульверизацией либо катодорезом. В дальнейшем эти слои подвергают обработке кислородом при температуре около 800° С. В результате получаются эмиттеры, дающие стабильную эмиссию в широком интервале температур T ($-180^\circ \text{C} \leq T \leq 700^\circ \text{C}$) и обладающие, в отличие от слоев, использовав-

шихся в более ранних работах, малым временем формирования эмиссии. Срок службы таких эмиттеров достаточно большой. Например, приводятся данные о сроке службы порядка 15 000 часов при сьеме тока плотностью $5 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$. В качестве стартера обычно используется облучение электронами.

Рассмотрим теперь эмиссию систем $M_1 - D - M_2$, упомянутую в предыдущем параграфе. Если к металлам M_1 и M_2 , разделенным очень тонким слоем диэлектрика (обычно толщины $d_d \approx 60 - 200 \text{ \AA}$), приложить разность потенциалов $V = \sim 5 \div 10 \text{ в}$ (т. е. создать в слое электрическое поле $\mathcal{E} \sim 10^7 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$) (рис. 234), то через слой пойдет сквозной ток i_c , измеряемый амперметром A . При достаточно малой толщине d_2 верхнего электрода (обычно $d_2 \approx 200 \text{ \AA}$) с верхней поверхности его будет идти электронная эмиссия, ток которой i_e измеряется гальванометром Γ . Исследовались системы $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}$, $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Au}$, $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$, $\text{Be} - \text{BeO} - \text{Au}$ и др. Величина сквозного

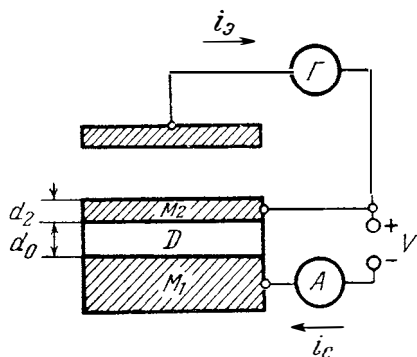


Рис. 234.

тока i_c зависит от приложенной разности потенциалов V , от материала диэлектрического слоя D и от его толщины d_d , а величина тока эмиссии i_e , кроме того, зависит еще и от материала металла M_2 и от его толщины d_2 . Так, для системы $\text{Be} - \text{BeO} - \text{Au}$ при $V = 10 \text{ в}$, $d_2 = 200 \text{ \AA}$ и при $j_c = 200 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ наблюдался эмиссионный ток с плотностью $j_e = 0,2 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ [368], т. е. эффективность $\gamma = j_e/j_c$ равнялась 10^{-3} . В системе $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$ при $d_d = 75 \text{ \AA}$, $d_2 = 100 \text{ \AA}$,

$V = 10 \text{ в}$, $\gamma \approx 2,5 \cdot 10^{-7}$. В последнем случае покрытие платины цезием повысило эффективность в 10^5 раз. Как видно, лишь малая доля электронов, входящих из металла M_1 в слой диэлектрика и протекающих сквозь него, принимает участие в эмиссии. Зависимость сквозного тока i_c от средней напряженности поля $\mathcal{E}$ в слое соответствует зависимости автоэлектронного

тока $i_c = a\mathcal{E}^2 \exp\left[-\frac{b}{\mathcal{E}}\right]$, и в области $240^\circ \text{ К} \geq T \geq 150^\circ \text{ К}$ i_c

не зависит от температуры T . При более высоких температурах зависимость i_c от $\mathcal{E}$ изменяется и переходит в зависимость термоэлектронного тока от поля по закону Шоттки, появляется температурная зависимость, также соответствующая уравнению Шоттки. Зависимость тока эмиссии i_e от толщины слоя d_2 металла M_2 удовлетворительно описывается уравнением $i_e \sim$

$\sim \exp[-bd_2]$. Экстраполируя зависимость $\gamma(d_2)$ к $d_2 = 0$, можно оценить долю γ_0 электронов, входящих из подложки M_1 в слой диэлектрика и доходящих до границы $D - M_2$ с энергиями, достаточными для выхода из металла M_2 в вакуум. Для системы $Al - Al_2O_3 - Au$ при $V = 7e$ и $d_d = 100 \text{ \AA}$ $\gamma_0 \sim 10^{-3}$, для $Be - BeO - Au$ $\gamma_0 \sim 10^{-2}$. При увеличении приложенной к слою разности потенциалов V величина γ_0 растет, но обнаруживает тенденцию к насыщению.

Обратимся к рассмотрению механизма эмиссии электронов тонкими диэлектрическими слоями. Укажем сначала на различные физические процессы, которые могут происходить в диэлектрике при наличии в нем электрического поля. Очевидно, что эти процессы могут разыгрываться, во-первых, на границе металл — слой диэлектрика, во-вторых, в материале самого слоя и, в-третьих, в случае, если диэлектрическое покрытие пористое, в порах этого покрытия, а в системах $M_1 - D - M_2$ также на границе $D - M_2$ и в слое M_2 .

Зонная энергетическая схема системы металл — диэлектрик — вакуум при наличии поля в диэлектрике показана на рис. 235. На границе металл — слой могут происходить, во-первых, переходы электронов, поднятых тепловым возбуждением над уровнем электрохимического потенциала E_0 , из зоны проводимости металла в зону проводимости диэлектрика над барьером (термоэлектронная эмиссия из металла в диэлектрик; стрелка 1 на рис. 235). Потенциальный барьер на границе металл — диэлектрик будет понижен полем в слое по закону Шоттки. Во-вторых, могут происходить туннельные переходы невозбужденных электронов проводимости с уровней металла в зону проводимости диэлектрика (стрелка 2).

В веществе слоя также могут иметь место туннельные переходы электронов. Во-первых, это переходы из основной зоны диэлектрика в его зону проводимости (стрелка 3). Во-вторых, — это переходы с уровней доноров в зону проводимости (стрелка 4). Все три типа туннельных переходов (стрелки 2, 3, 4), указанные выше, называют внутренней автоэлектронной эмиссией. Туннельные переходы электронов с уровней доноров называют также иногда электростатической ионизацией доноров.

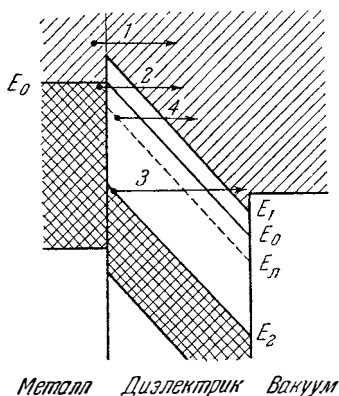


Рис. 235.

Помимо электростатической, возможна и обычная термическая ионизация доноров; она облегчается наличием в слое электрического поля.

Электрон в зоне проводимости диэлектрика при наличии поля в нем могут двигаться сквозь слой, увеличивая энергию относительно уровня E_1 , соответствующего дну зоны проводимости диэлектрика. Будет происходить перегрев потока электронов. При достаточно тонком слое хотя бы часть этого потока, подойдя к поверхности диэлектрика, может накопить энергию, соизмеримую с падением потенциала в слое. Если электрон накопит энергию, равную или большую энергии сродства $\chi_{\text{ср}}$, то он может выйти из тела в вакуум, если поверхность свободна, либо, если на поверхности диэлектрика находится слой металла, перейти в металл в виде горячего электрона. Если, однако, энергия, накопленная электроном на некотором пути внутри слоя, отсчитанная от дна зоны проводимости, превысит разность энергии дна зоны проводимости и энергии электрона на локальном уровне, то движущийся в зоне проводимости электрон может при взаимодействии с электроном донора передать ему часть энергии и возбудить его в зону проводимости, т. е. ионизовать донор. Если энергия электрона в зоне проводимости, отсчитанная от дна этой зоны, окажется равной или больше ширины запрещенной зоны ΔE_z , то такой электрон может возбудить и электрон основной зоны. Процессы, приводящие к возбуждению электронов с уровней доноров и из основной зоны, как уже отмечалось в § 43, называют ударной ионизацией. Существенно, что при ударной ионизации количество электронов в зоне проводимости возрастает. Электронные переходы, сопровождающиеся ударной ионизацией доноров (I) и электронов заполненной зоны (II), схематически показаны на рис. 236. При ударной ионизации основной зоны в последней образуются дырки; электроны зоны проводимости могут рекомбинировать с дырками с испусканием фотонов.

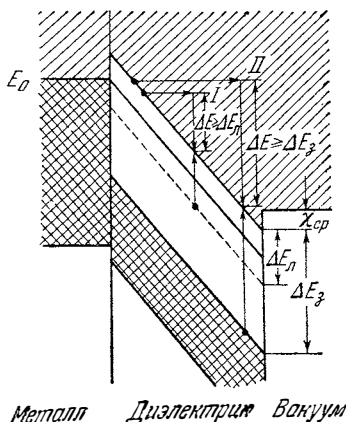


Рис. 236.

При движении электронов в порах слоя может происходить их ускорение полем в поре. Удары таких электронов о стенки поры могут вызывать вторичную эмиссию электронов из этих стенок. При $\sigma > 1$ такие процессы, так же как и ударная ионизация, могут приводить к размножению электронов в слое диэлектрика.

Если горячие электроны, попавшие в зону проводимости металла, находящегося на поверхности диэлектрика в виде тонкого слоя, пройдут этот слой без потери энергии, то они могут выйти из него в вакуум. Однако такие электроны будут двигаться в металле, теряя энергию в основном на взаимодействия с электронами проводимости металла. Почти каждое такое взаимодействие горячего электрона, как указано в § 39, приводит к значительной потере энергии и лишает его возможности выйти из металла. Поток электронов, которые могут принять участие в эмиссии из металла, будет убывать с возрастанием толщины металлического слоя d_2 примерно по закону $\exp[-ad_2]$.

Какие же из указанных выше процессов, способных происходить в тонкослойных диэлектрических эмиттерах и на их границах, играют основную роль в испускании электронов этими эмиттерами?

Рассмотрим сначала возможные механизмы малтеровской эмиссии. Здесь встают два основных вопроса: а) что является источником эмиттируемых электронов и б) как они движутся в слое диэлектрика? Уже в работах Малтера наблюдаемая им эмиссия объяснялась как автоэлектронная эмиссия электронов из металлической подложки в вакуум сквозь слой диэлектрика (см. рис. 235, стрелка 2). Эта точка зрения развивалась и в ряде работ Д. В. Зернова [369], а также Д. В. Зернова и М. И. Елинсона [370]. По этим представлениям сильное электрическое поле, равное примерно V/d (где V — разность потенциалов между поверхностью слоя и подложкой, а d — толщина слоя), приводит к туннельному эффекту электрона из металла в зону проводимости диэлектрика. В диэлектрике электроны ускоряются и большинство их практически без столкновений проходит слой и выходит через его поверхность. Значительной скоростью электронов у поверхности слоя объяснялось то обстоятельство, что они не захватывались и не нейтрализовали положительный заряд на поверхности слоя.

В пользу этого механизма говорит, во-первых, наличие в энергетическом спектре малтеровских электронов, обладающих энергией, соответствующей выходу с уровня Ферми металла, и ускорение их полной разностью потенциалов, существующей в слое диэлектрика. Во-вторых, казалось, в пользу этих представлений говорит сильная характерная для автоэлектронной эмиссии зависимость плотности тока малтеровской эмиссии от падения потенциала, а следовательно, от напряженности электрического поля $\mathcal{E} \sim \frac{V}{d}$ в слое и у поверхности металла. Время формирования

$\tau_{\text{ф}}$ рассматривалось как время образования поверхностного заряда, обеспечивающего поле $\mathcal{E}$, достаточное для автоэмиссии из

металлической подложки; однако наблюдаемые на опыте времена $\tau_{\text{ф}}$ иногда очень значительно превосходили времена зарядки поверхности, которые можно было оценить по плотности первичного пучка и значениям коэффициента вторичной эмиссии вещества диэлектрика.

В связи с обнаруженной у эмиттеров из KCl большой температурной зависимостью эмиссии, в работе [369] обсуждался и другой вариант картины явления. В этом варианте переход электронов из металлической подложки в слой диэлектрика объяснялся термоэлектронной эмиссией металла в диэлектрик через потенциальный барьер на их границе, пониженный полем у этой границы по Шоттки.

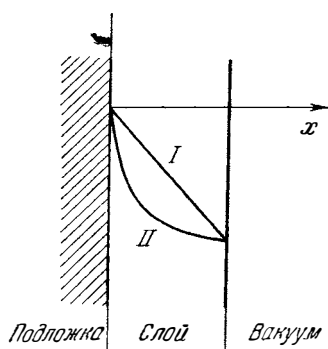


Рис. 237.

Общим у обоих вариантов было то, что источником эмиттируемых электронов считался металл подложки и то, что процессы взаимодействия со слоем движущихся в нем электронов не учитывались; слой диэлектрика фактически рассматривался как вакуумный промежуток, лишь как носитель положительного заряда на своей поверхности.

Однако такие объяснения эффекта Малтера встречали трудности. Так, первоначальные расчеты Д. В. Зернова приводили его к заключению,

что имеющиеся в слое у поверхности металла поля могут объяснить наблюдаемые плотности токов эмиссии. Позже более корректные расчеты [370] показали, что средние поля $\bar{\mathcal{E}} \approx \frac{V}{d}$ недостаточны для теоретического объяснения наблюдаемых токов, и требуется допустить, что напряженности полей $\mathcal{E}_0$ у поверхности металлической подложки примерно на порядок больше, чем $\bar{\mathcal{E}}$.

Тогда в работе [370] было обращено внимание на роль объемных положительных зарядов, образующихся в слое диэлектрика в результате электростатической и термической ионизации примесей. Наличие этих зарядов должно приводить к перераспределению первоначально равномерно распределенного потенциала $V = ax$ (рис. 237, кривая I). Если бы объемные заряды были отрицательны, то так же как и в вакуумном диоде, их наличие привело бы к ослаблению напряженности поля у катода — подложки. Положительные объемные заряды, наоборот, усилят поле у подложки, как показано на рис. 237 (кривая II). Усиленное у подложки по сравнению со средним полем V/d электрическое поле $\mathcal{E}_0$ и может обеспечить достаточно большие плотности тока

внутренней автоэлектронной эмиссии из металла. Казалось бы, столь большие напряженности поля у подложки превышают пробивные поля в диэлектрике и не могут стационарно существовать в слое, примыкающем к подложке. Однако известно, что при толщинах слоев $d < 10^{-5}$ см напряженности пробивных полей существенно возрастают. Это и объясняет [370] стационарное существование «сверхпробивных» напряженностей полей в тонком слое диэлектрика в области, близкой к подложке. В этом варианте картины явлений, как видно, учтены и некоторые процессы в самом диэлектрическом слое, а не только на его границах. Многие наблюдаемые на опыте закономерности малтер-эффекта получили в работе [370] свое объяснение. Так, например, время формирования эмиссии t_{ϕ} по этим представлениям будет определяться не только временем зарядки поверхности слоя, но и временем установления в нем стационарного распределения потенциала, т. е. стационарного объемного заряда ионизованных примесей.

Однако некоторые опытные факты не укладываются и в концепцию, изложенную выше [370]. Так, например, малтеровская эмиссия не зависит от природы подложки, на которой находится слой диэлектрика, и это трудно согласовать с положением о том, что именно этот металл является источником эмитируемых электронов. Исследования систем $M_1 - D - M_2$, как выше указано, показали, что даже в более тонких диэлектрических слоях сквозной ток у внешней границы диэлектрического слоя в своей основной части состоит из сравнительно медленных электронов, так как длина свободного, без потерь энергии, пробега электронов в веществе диэлектрика мала. Такие электроны должны нейтрализовать положительные заряды на поверхности малтеровского эмиттера. Возникает трудность согласовать указанный опытный факт с существованием положительных зарядов на поверхности и не только при самоподдерживающейся эмиссии, но и при облучении первичными электронами.

Существенно иную картину процессов в слое диэлектрика рисовали Джекобс с сотрудниками [371], исследовавшие малтеровскую эмиссию рыхлых слоев. Согласно их взглядам центр тяжести явлений, объясняющих эмиссию диэлектрических слоев,

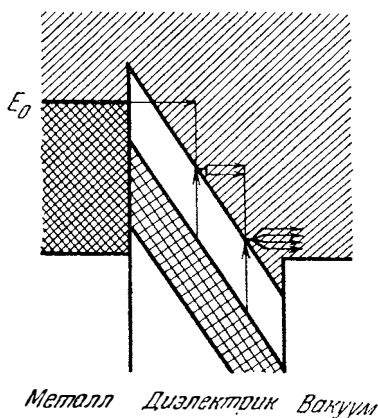


Рис. 238.

переносится из части слоя, граничащего с подложкой, во всю толщу диэлектрического слоя. Основным процессом, по взглядам Джекобса, является схематически изображенный на рис. 238. процесс каскадного размножения электронов в зоне проводимости путем ударной ионизации. Электрон, находящийся в зоне проводимости, ускоряется полем в слое до энергии, превышающей ΔE_z , и возбуждает электрон из основной зоны; затем эти два электрона снова ускоряются, снова возбуждают еще два электрона

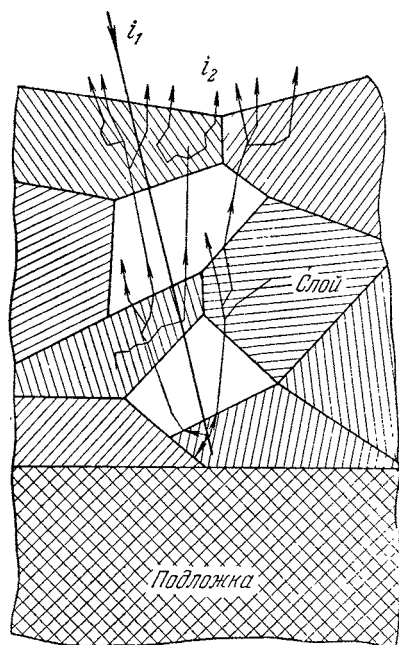


Рис. 239.

вдоль поля. Двигаясь в порах, электроны могут накопить энергию, достаточную для ударной ионизации, причем ускорение электронов полем происходит в порах, а размножение их — в зернах покрытия, как это схематически представлено на рис. 239.

В последнее время, однако, рассматривается несколько иной механизм размножения электронов в пористых слоях диэлектриков. Он состоит в развитии лавин в порах покрытия за счет явления вторичной электронной эмиссии в случае, когда коэффициент вторичной электронной эмиссии больше единицы (рис. 240). Первичный электрон, падая на дно поры, выбивает из ее стенки вторичные электроны, число которых равно $\sigma (E_p)$. Они ускоряются

в зону проводимости и т. д. Лавина электронов в зоне проводимости нарастает по мере движения их к поверхности слоя диэлектрика и создает поток эмитированных электронов. Положительный заряд, возникающий в том месте, откуда уходят возбужденные электроны, может нейтрализоваться уводом образовавшихся здесь дырок полем в противоположном направлении. Однако свободные пробеги электронов в зернах диэлектрика малы и, следовательно, мала вероятность накопления электроном, движущимся в нем, энергии, достаточной для ударной ионизации из основной зоны. В связи с этим существенная роль в этой картине отводится пористости слоя диэлектрика. Свободные пробеги электронов в порах равны линейным размерам пор

полем в поре и часть их, равная α (где α определяется геометрией поры и распределением потенциала в слое), падает на стенку поры. При этом энергия электронов равна $E_2 = e\mathcal{E}h$, где $\mathcal{E}h$ — разность потенциалов, пройденная электроном в поре. Эти электроны выбивают из стенки поры вторичные электроны, число которых равно $\alpha\sigma(E_2)$. Теперь в поре движется количество электронов, равное $\sigma(E_p)[(1 - \alpha) + \alpha\sigma(E_2)]$. Выбитые вторичными электронами из стенки поры третичные электроны опять ускоряются в поре, часть из них ударяется о стенки в поре и число электронов, движущихся в поре по направлению к поверхности слоя, при $\sigma > 1$ будет лавинообразно нарастать. Положительный заряд и в этом случае может быть нейтрализован уходом дырок через зерна к подложке.

Так как лавины эмитируемых электронов уходят из слоя, главным образом через устья пор, то объяснение сохранения положительных зарядов на поверхности зерен наружного слоя диэлектрика не представляет затруднений.

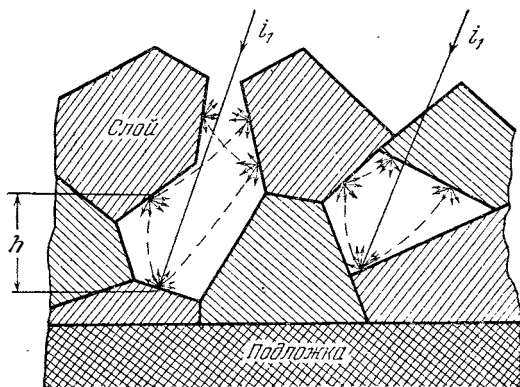


Рис. 240.

Изложенная выше картина процессов при малтеровской эмиссии

может объяснить это явление в очень рыхлых покрытиях. Как же обстоит дело в «плотных» на вид слоях? В некоторых случаях было показано [550], что и эти визуально плотные слои имеют открытые микропоры (некоторые из них сквозные, доходящие до металлической подложки), и малтеровская эмиссия идет в основном из устьев этих пор. Этим, в частности, объясняется точечная картина распределения эмиссии по поверхности «плотных» слоев. Однако в работе [372] в электронном проекторе с монокристаллическим вольфрамовым острием, покрытым тонким ($d < 2000 \text{ \AA}$) сплошным слоем SiO_2 , легированным углеродом, наблюдалась картина, характерная для вольфрама, без всякой точечной структуры. Этот опыт говорит о возможности автоэлектронной эмиссии из металла в сплошной слой покрытия и прохождения электронов сквозь этот слой.

В связи с этим следует, по-видимому, заключить, что в разных условиях реализуются и тот и другой рассмотренные выше механизмы малтеровской эмиссии.

В системах $M_1 - \mathcal{L} - M_2$ при достаточно малой толщине слоя диэлектрика основным источником электронов, создающих сквозной ток и ток эмиссии, по-видимому, является металл M_1 . При низких температурах эмиттера электроны выходят из M_1 за счет автоэлектронного механизма, а при более высоких включается и термоэмиссионный механизм перехода электронов проводимости металла над потенциальным барьером на границе $M_1 - \mathcal{L}$, сниженным электрическим полем $\mathcal{E}$ по Шоттки. Однако, в отличие от картины, рассмотренной в работе [369], следует принять, что большинство электронов сквозного тока испытывают при движении в слое значительные потери энергии. Возможно, однако, и образование некоторой части электронов за счет ударной ионизации в слое.

Усиленная полем вторичная электронная эмиссия объясняется процессами размножения в порах покрытия «зародышевых» вторичных электронов, создаваемых первичными электронами. О существенной роли размножения электронов в порах говорит то обстоятельство, что усиленная полем вторичная эмиссия наблюдается только у очень пористых диэлектрических слоев, и то, что она имеет место лишь в диэлектриках с большими коэффициентами вторичной электронной эмиссии в области малых энергий электронов.

Самоподдерживающаяся эмиссия является предельным случаем вторичной эмиссии, усиленной полем. Основной вопрос, встающий при рассмотрении этой эмиссии, — это вопрос о возникновении зародышевых электронов при отсутствии внешнего источника. Очевидно, источником зародышевых электронов должны стать какие-то процессы внутри самого слоя, аналогичные γ -процессам на катоде при самоподдерживающемся (самостоятельном) газовом разряде. Например, такими процессами могут быть процессы фотоэффекта, вызываемого фотонами, возникающими вследствие рекомбинации возбужденных при старте электронов и дырок [373]. Действительно, пусть один зародышевый электрон создает в слое в среднем s возбужденных электронов и дырок, а вероятность рекомбинации их с излучением фотона равна w_p . Тогда в слое за счет рекомбинации электронов и дырок, создаваемых одним зародышевым электроном, возникает $w_p s^2$ фотонов. Если квантовый выход внешнего фотоэффекта для этих фотонов из вещества слоя равен Y , то $w_p s^2$ фотонов создадут $Y w_p s^2$ фотоэлектронов — новых зародышевых электронов. Очевидно, что при $Y w_p s^2 = 1$ наступит стационарный самоподдерживающийся режим. В настоящее время, впрочем, вопрос о природе процессов, генерирующих зародышевые электроны при самоподдерживающейся эмиссии, нельзя считать решенным.

Конечно, и при вторичной электронной эмиссии, усиленной полем, происходит генерация зародышевых электронов не только

первичными, но и электронами лавин. Однако пока $Yw_p s^2 < 1$, самоподдерживающийся режим невозможен и эмиссия, усиленная полем, требует внешнего источника образования зародышевых электронов. По мере увеличения поля $\mathcal{E}$ в слое величина s будет возрастать, и $Yw_p s^2$ также увеличивается. Если в условиях опыта она сможет достичь значения, равного единице, усиленная полем эмиссия перейдет в самоподдерживающуюся.

В работе Н. Л. Яснопольского и В. С. Малышевой [365] было отмечено, однако, что число электронов, участвующих в усиленной полем вторичной эмиссии до резкого возрастания тока и развития самоподдерживающейся эмиссии всегда меньше общего числа электронов, образуемых первичными электронами в пористой структуре эмиттера. Поэтому привлечение представлений о размножении вторичных электронов для объяснения этого явления не обязательно. Механизм его может состоять в эмиссии вторичных электронов из вещества диэлектрика в поры и вытягивания этих электронов полем из пор в вакуум. Поэтому вторичная эмиссия, усиленная полем, и самоподдерживающаяся эмиссия не обязательно объясняются одним и тем же механизмом.

На возможное различие механизмов этих явлений указывают результаты работы [551], в которой исследовалась зависимость эмиссии, усиленной полем, от напряженности поля в слое. Во всем интервале напряженностей полей была обнаружена безынерционная вторичная эмиссия, усиленная полем. При полях, соответствующих переходу к самоподдерживающейся эмиссии, на эту безынерционную эмиссию накладывается ясно выраженная инерционная составляющая вторичного тока, вероятно, не представляющая предельного случая безынерционной вторичной эмиссии, усиленной полем.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ

§ 46. Поверхностная ионизация с образованием положительных ионов [374]

При падении потока атомов или молекул пара на поверхность раскаленного металла некоторая часть молекул или атомов отлетает от поверхности металла в виде таких же нейтральных частиц, а другая часть — в виде положительных или отрицательных ионов. Это явление ионизации на поверхности раскаленного металла получило название поверхностной ионизации. В случае образования положительных ионов для краткости говорят о положительной поверхностной ионизации, а в случае образования отрицательных ионов — об отрицательной поверхностной ионизации. Впервые положительную поверхностную ионизацию атомов цезия на поверхности раскаленного вольфрама наблюдали в 1923 г. Ленгмюр и Кингдон [375].

Рассмотрим в этом параграфе закономерности положительной поверхностной ионизации.

Пусть пар некоторого вещества, с потенциалом ионизации его атомов, равным V_i , граничит с поверхностью твердого тела, имеющей работу выхода ϕ и температуру T . Из пара на единицу поверхности тела, как известно из кинетической теории газов, будет падать поток атомов плотностью n $\text{атм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$

$$n = \frac{1}{4} N_a \bar{v}_a = \frac{p_{\text{II}}}{(2\pi mkT_{\text{II}})^{1/2}}, \quad (46.1)$$

где N_a и $\bar{v}_a$ — плотность атомов в паре и их средняя тепловая скорость; p_{II} и T_{II} — давление и температура пара. Атомы, упавшие на поверхность, адсорбируются и затем вновь испаряются; при этом лишь часть потока испаряющихся частиц n_a отлетит в виде

нейтральных атомов, а остальные n_p — в виде положительных ионов. В стационарном состоянии системы, очевидно,

$$n_a + n_p = n. \quad (46.2)$$

Явление происходит так, как будто атомы пара частично превращаются в положительные ионы при ударе о поверхность тела.

Характеристикой явления служит либо степень поверхностной ионизации α :

$$\alpha = \frac{n_p}{n_a}, \quad (46.3)$$

либо коэффициент ионизации:

$$\beta = \frac{n_p}{n} = \frac{n_p}{n_a + n_p}. \quad (46.4)$$

Учитывая (46.2), видим, что

$$\beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \text{ и } \alpha = \frac{\beta}{1 - \beta}. \quad (46.5)$$

Так как может быть либо $n_p > n_a$, либо $n_p < n_a$, но $n_p < n$, то очевидно, что

$$0 \leq \alpha \leq \infty \text{ и } 0 \leq \beta \leq 1. \quad (46.6)$$

Нетрудно видеть из (46.5), что если $\alpha \ll 1$, то $\beta \approx \alpha$, а если $\alpha \gg 1$, то $\beta \approx 1$.

Плотность тока положительных ионов j_p , идущего от поверхности, равна

$$j_p = en_p = en\beta, \quad (46.7)$$

т. е. при условии $n = \text{const}$ имеем $j_p \sim \beta$.

Теоретическое рассмотрение положительной поверхностной ионизации приводит к следующему выражению для степени ионизации (уравнение Саха — Ленгмюра):

$$\alpha = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i)}{kT} \right], \quad (46.8)$$

где g_p/g_a — отношение статистических весов ионного и атомного состояний ионизирующихся частиц. Уравнение Саха — Ленгмюра можно получить, исходя либо из термодинамической либо из статистической картины явления.

1. Термодинамический вывод уравнения Саха — Ленгмюра. Термодинамический вывод уравнения (46.8) исходит из рассмотрения газообразной системы, состоящей из атомов металла M , ионов этого же металла M^+ и электронов. Пусть эта система

находится в раскаленном (до температуры T) замкнутом сосуде, сделанном из металла, ионизация на поверхности которого изучается. Работу выхода электронов из этого металла обозначим через ϕ . Когда газовая система придет в равновесие со стенками сосуда, то, очевидно, потоки атомов n'_a и ионов n'_i , падающих за единицу времени на каждый см^2 поверхности стенок из приповерхностного слоя газа, будут равны соответственно потокам n_a и n_i , этих же частиц, отлетающих от стенок обратно в сосуд, а поток n'_e электронов, уходящих за единицу времени через 1 см^2 стенки, равен потоку n_e электронов, эмитируемых стенкой. Формально дело здесь будет обстоять так же, как и при упругих ударах, по существу же различие будет состоять в том, что испускаться в сосуд могут не те же самые частицы, которые только что адсорбировались стенкой.

Заметим, что число электронов N_e в 1 см^3 газа, находящегося в сосуде, при этих условиях вполне определено законами термоэлектронной эмиссии. Действительно, как уже говорилось в § 14, из кинетической теории газов известно, что на единицу поверхности стенки за 1 сек падает из газовой фазы поток электронов n'_e , равный $\frac{1}{4} N_e \bar{v}$, где $\bar{v}$ — средняя скорость электронов в газе, равная $\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$. Если средний коэффициент отражения электронов от поверхности стенок равен $\bar{R}$, то поток их, уходящий через 1 см^2 в 1 сек из газа в стенку сосуда, равен

$$(1 - \bar{R}) \frac{1}{4} N_e \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}.$$

Этот поток электронов в случае стационарного состояния системы должен уравниваться током термоэлектронной эмиссии стенки $\frac{j}{e}$, т. е.

$$\frac{1}{4} (1 - \bar{R}) N_e \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \frac{A_0}{e} (1 - \bar{R}) T^2 \exp\left[-\frac{e\phi}{kT}\right],$$

где A_0 — зоммерфельдовская термоэлектронная постоянная. Отсюда:

$$N_e = \frac{4A_0}{e} \left(\frac{\pi m}{8k}\right)^{1/2} T^{3/2} \exp\left[-\frac{e\phi}{kT}\right], \quad (46.9)$$

или, подставляя для величины A_0 ее значение из (15.6), т. е.

$$A_0 = \frac{4\pi m k^2 e}{h^3},$$

имеем

$$N_e = \frac{2(2\pi m k)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} \exp\left[-\frac{e\phi}{kT}\right], \quad (46.10)$$

Зная число N_e , нетрудно определить отношение N_a/N_p числа атомов к числу ионов в 1 см^3 газа, если воспользоваться известным из термодинамики выражением для константы равновесия, соответствующей реакции $M \rightleftharpoons M^+ + e$, т. е. величины $C = \ln \frac{N_e N_p}{N_a}$:

$$\ln \frac{N_e N_p}{N_a} = -\frac{eV_i}{kT} + \frac{3}{2} \ln T + \ln \left[2 \frac{g_p}{g_a} \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \right], \quad (46.11)$$

где V_i — потенциал ионизации атомов M , а g_a , g_p — статистические веса (см. ниже) этих же атомов M и ионов M^+ . Подставляя в последнее уравнение (46.10), легко определим

$$\ln \frac{N_p}{N_a} = -\frac{e(V_i - \varphi)}{kT} + \ln \frac{g_p}{g_a}$$

или

$$\frac{N_p}{N_a} = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i)}{kT} \right]. \quad (46.12)$$

Заметим, что такое отношение концентраций N_p/N_a будет иметь место лишь вблизи поверхности эмиттера. По мере удаления от нее влияние свойств твердого тела на отношение N_p/N_a будет уменьшаться и на достаточно больших расстояниях от него (больших радиуса Дебая — Гюккеля для плазмы), уже независимо от работы выхода поверхности, устанавливается равновесное состояние газа из атомов, ионов и электронов с равными концентрациями двух последних, т. е. там уже будет находиться изотермическая плазма [376]. Это обстоятельство, однако, не изменяет приведенного выше термодинамического рассмотрения, так как фигурирующие в нем потоки n'_a , n'_p и n'_e , очевидно, будут определяться концентрациями N_a , N_p и N_e вблизи поверхности эмиттера, а не вдали от нее.

Так как средние скорости атомов и ионов в газе одинаковы (средняя энергия и тех и других равна $\frac{3}{2} kT$, а массы одинаковы), то N_p/N_a равно отношению плотностей потоков атомов и ионов, или, согласно сказанному выше, отношению потоков n_p/n_a — атомов и ионов, испускаемых стенкой. Таким образом, из (46.12) следует:

$$\frac{n_p}{n_a} = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i)}{kT} \right], \quad (46.13)$$

при условии, что на стенку падает такое же относительное число атомов и ионов (n'_p/n'_a , равное n_p/n_a).

Рассмотрим условия перехода от закономерностей, установленных для термодинамически равновесной системы, к законо-

мерностям поверхностной ионизации потока, состоящего лишь из атомов. При поверхностной ионизации ионы и атомы возникают не в результате отражения падающих атомов пара, а в результате испарения их из слоя адатомов. Поэтому элементарные процессы эмиссии ионов и атомов вызываются не воздействием газа, имеющегося над поверхностью слоя, а воздействием подложки на слой адатомов. В соответствии с этим процесс эмиссии однозначно определяется состоянием слоя адатомов и не зависит от истории его возникновения. Если слой адатомов находится в термодинамическом равновесии с подложкой, то его состояние однозначно определяется природой подложки, природой адатомов, температурой подложки и слоя адатомов, а также степенью покрытия подложки адатомами; последняя зависит от плотности потока адсорбирующихся на поверхности частиц.

Однако величина покрытия в формулу Саха — Ленгмюра явно не входит. Неявно она может входить в величину работы выхода ϕ , зависящую от степени покрытия θ , т. е. $\phi = \phi(\theta)$. В диапазоне малых покрытий имеем $\phi(\theta) \approx \phi_{\text{подл}}$, и степень ионизации в этом случае от покрытия не зависит.

В условиях опыта обычно над поверхностью металла нет термодинамически равновесного газа из атомов, ионов и электронов, а на поверхность падает поток только нейтральных атомов. Если, однако, в этих условиях адсорбированные на поверхности металла атомы за время их существования в виде адатомов успевают прийти в термодинамическое равновесие с подложкой, то состояние слоя их не отличается от состояния слоя в равновесной системе, рассмотренной выше. А тогда и испарение атомов и ионов будет подчиняться тем же закономерностям, что и испарение в системе с равновесным газом, и степень ионизации будет определяться уравнением Саха — Ленгмюра.

Естественно, что если в условиях опыта частицы, падающие на поверхность металла, за время их существования не успевают прийти в равновесие с подложкой, степень поверхностной ионизации не будет определяться уравнением Саха — Ленгмюра. Такой случай, например, будет иметь место при подаче на поверхность частиц с большими скоростями (например, быстрых ионов). В этом случае отлетающие от поверхности частицы могут иметь скорости, значительно превышающие тепловые, соответствующие температуре подложки, т. е. уход этих частиц не будет представлять собой испарения из слоя, пришедшего в температурное равновесие с подложкой. Поэтому степень ионизации может не удовлетворять уравнению Саха — Ленгмюра.

Приведем другой пример отступления от равновесия слоя адатомов. Если обмен электронами между подложкой и адатомами по тем или иным причинам затруднен и происходит медленно, то

при достаточно коротком времени жизни адсорбированных частиц на поверхности подложки зарядовое состояние слоя, образовавшегося в результате адсорбции потока только нейтральных атомов, может отличаться от состояния термодинамически равновесного слоя, создаваемого потоком атомов и ионов из газа, отношение концентраций ионов и атомов в котором соответствует (46.12). Очевидно, и в этом случае может иметь место отклонение от уравнения Саха — Ленгмюра. Вопрос о границах применимости уравнения Саха — Ленгмюра дискутировался в работах [376] и [374].

Пользуясь уравнением Саха — Ленгмюра, учитывая выражение (46.5), для коэффициента поверхностной ионизации β находим

$$\beta = \frac{n_p}{n} = \frac{1}{1 + \alpha^{-1}} = \frac{1}{1 + \frac{g_a}{g_p} \exp \left[\frac{e(V_i - \Phi)}{kT} \right]}. \quad (46.14)$$

В случае $\alpha \ll 1$ можно пренебречь единицей в знаменателе по сравнению со вторым членом и написать

$$n_p = \beta n = n \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(\Phi - V_i)}{kT} \right]. \quad (46.15)$$

Помножив на заряд электрона e и учитывая, что в условиях опыта обычно $n = \text{const}$, найдем

$$j_p = en_p = b \exp \left[\frac{e(\Phi - V_i)}{kT} \right], \quad (46.16)$$

т. е. плотность ионного тока в случае $\alpha \ll 1$ будет также зависеть от температуры по закону Саха — Ленгмюра.

Если учесть температурную зависимость работы выхода металла

$$\Phi(T) = \Phi(T_0) + a(T - T_0),$$

то

$$\alpha = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{ea}{k} \right] \exp \left[\frac{e(\Phi - V_i)}{kT} \right], \quad (46.17)$$

где $\Phi = [\Phi(T_0) - aT_0]$ — ричардсоновская работа выхода металла. Обозначая $\frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{ea}{k} \right]$ через C , подставляя значение e , k и выражая Φ и V_i в вольтах, можем переписать уравнение (46.17) в виде

$$\alpha = C \cdot 10^{\frac{5049}{T} (\Phi - V_i)}. \quad (46.18)$$

2. Статистический вывод уравнения Саха — Ленгмюра. Рассмотрим теперь статистическую теорию поверхностной ионизации. Пусть с поверхности раскаленного до температуры T металла испаряются адатомы. Ограничим пока рассмотрение случаем атомов щелочных металлов. Адатом, лишенный валентного электрона, будем называть атомным остовом. Если время существования в адсорбированном состоянии достаточно велико, то независимо от предыдущей своей истории атомные остовы будут покидать поверхность металла с максвелловским распределением скоростей, соответствующим температуре T [раскаленного металла. Уходя с поверхности металла, атомный остов может захватить электрон и испариться в виде нейтрального атома либо оставить электрон в металле и удалиться в виде иона. При этом, конечно, лишь те атомы смогут испариться, атомные остовы которых при уходе с поверхности получили кинетическую энергию, не меньшую, чем работа удаления атома l_a . Условием испарения иона будет наличие у соответствующего атомного остова, в момент ухода с поверхности, кинетической энергии, не меньшей работы удаления иона l_p .

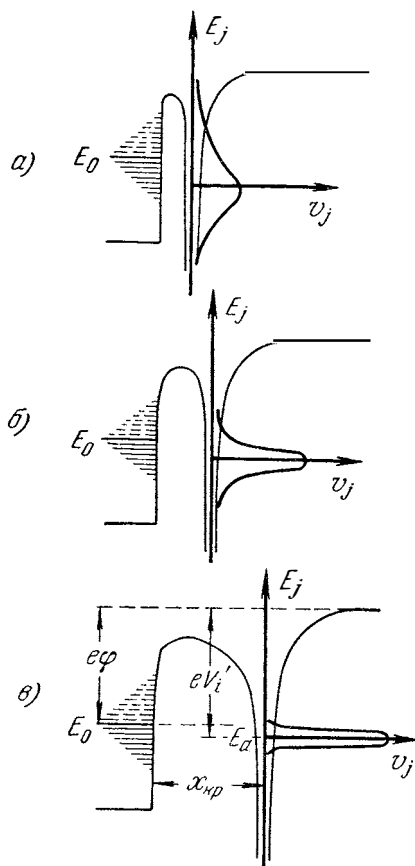


Рис. 241.

ривали в § 28. Плотность электронных облаков в такой системе для состояний, соответствующих почти сплошному спектру энергий E , отлична от нуля как внутри металла, так и в области адатома. Кривая, проведенная жирной линией в координатах (v_j, E_j) на рис. 241, а, аналогична кривой рис. 123. Она изображает зависимость $v_j = \int_{ад} \rho_j d\tau$ (т. е. доли электронного облака,

будем называть атомным остовом. Если время существования в адсорбированном состоянии достаточно велико, то независимо от предыдущей своей истории атомные остовы будут покидать поверхность металла с максвелловским распределением скоростей, соответствующим температуре T [раскаленного металла. Уходя с поверхности металла, атомный остов может захватить электрон и испариться в виде нейтрального атома либо оставить электрон в металле и удалиться в виде иона. При этом, конечно, лишь те атомы смогут испариться, атомные остовы которых при уходе с поверхности получили кинетическую энергию, не меньшую, чем работа удаления атома l_a . Условием испарения иона будет наличие у соответствующего атомного остова, в момент ухода с поверхности, кинетической энергии, не меньшей работы удаления иона l_p .

Оценим сначала вероятности превращения адатома в ион или в нейтральный атом. Состояния электронов в системе металл — адатом мы рассмат-

соответствующего некоторому состоянию электрона в системе металл — адатом, локализованной в объеме адатома) от энергии E_j этого состояния. В области адатома создается отрицательный заряд, который мы записали ранее в виде:

$$q^- = \sum_j e v_j(E_j) = e \sum_j \int_{\text{ад}} \rho_j d\tau,$$

где суммирование производится по всем состояниям j , соответствующим занятым электронами уровням распределения Ферми, а интегрирование производится по объему адатома. Как было указано, эта сумма может быть как больше e , так и меньше e , причем заряд адатома может и не равняться $\pm e$ (состояние частичной ионизации по Герни). Естественно, что такое состояние может иметь место лишь в случае, если энергетический уровень электрона в атомном остове, находящемся вблизи металла, расположен против зоны проводимости тела. Если же, например, этот уровень будет расположен ниже дна зоны проводимости металла, то никакого расширения его не произойдет, и он останется дискретным на всех расстояниях атомного остова от металла. При этом изоэнергетический уход электрона в металл невозможен, и поэтому адатом, возникший в результате адсорбции нейтрального атома, будет также нейтрален (либо заряжен отрицательно, если учесть сродство электрона к атому; см. § 48).

При удалении адатома от поверхности металла кривая, характеризующая зависимость величины $v_j = \int_{\text{ад}} \rho_j d\tau$ от энергии E_j , меняется. А именно, по мере возрастания расстояния x электронные облака для всех значений E_j стягиваются внутрь металла, уменьшая $v_j(E_j)$, и лишь электронное облако, соответствующее дискретному уровню энергии $E_a = -eV'_i$ электрона в адсорбированном атоме, наоборот, будет стягиваться в область адатома так, что $v_a(E_a)$ будет стремиться к единице, т. е. кривая $v_j(E_j)$ сужается и возрастает около $E = E_a$ (рис. 241, б). Действительно, ведь при $x \rightarrow \infty$ металл и атом будут представлять собой независимые системы, каждая со своими решениями уравнений Шредингера, и соответствующие электронные облака будут локализованы лишь в пределах отдельной системы. При этом электрон в невозбужденном атоме будет в состоянии, которому соответствует наименьшая энергия:

$$E_{a\infty} = -eV_i.$$

Практически $v_j(E_j)$ превращается в острый и узкий пик, соответствующий энергии $E = E_a$, когда атом окажется на некотором критическом расстоянии от металла $x = x_{\text{кр}}$ (критическое расстояние перезарядки металл — адатом). При дальнейшем росте x

величина $v_j(E_j)$, равная единице при $E = E_a$ и равная нулю для всех прочих E_j (рис. 241, в), уже меняться не будет, а обмен электронами делается невозможным из-за широкого потенциального барьера между металлом и адатомом; произойдет распад системы электронов на две отдельные подсистемы: электроны металла и электрон адатома. При бесконечно медленном удалении адатома от поверхности металла (строго адиабатический процесс) с математической точки зрения, конечно, при всех расстояниях обмен будет иметь место, хотя бы и бесконечно медленный. Однако при конечных (например, тепловых) скоростях движения атомного остова можно говорить о том, что обмен прекратится на некотором конечном расстоянии $x_{кр}$. Таким образом, введенное критическое расстояние перезарядки $x_{кр}$ отражает нестрогую адиабатичность реальных процессов испарения адатомов с поверхности металла. При $x = x_{кр}$ состояние электрона в адатоме отличается от состояния, соответствующего $x = \infty$, а значение энергии E_a не совпадает с $E_{a\infty} = -eV_i$. Заряд адатома при $x > x_{кр}$ либо нуль, если состояние с энергией $E = E_a$ будет занято электроном, т. е. этот электрон полностью локализован в адатоме и нейтрализует положительный заряд атомного остова, либо заряд адатома будет равен $+e$, если это состояние с $E = E_a$ не будет занято электроном. Но по статистике Ферми вероятность того, что уровень $E = E_a$ занят электроном, равна

$$w(E_a) = \left\{ 1 + \exp \left[\frac{E_a - E_0}{kT} \right] \right\}^{-1}, \quad (46.19)$$

где E_0 — уровень электрохимического потенциала. Вероятность того, что этот уровень не занят,

$$1 - w(E_a) = \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{E_a - E_0}{kT} \right] \right\}^{-1}. \quad (46.20)$$

Следовательно, отношение вероятностей того, что адатом пройдет критическое расстояние $x_{кр}$ в виде иона или в виде нейтрального атома, пропорционально отношению написанных выше вероятностей:

$$\left(\frac{w}{w_a} \right)_{x_{кр}} = \left(\frac{n}{n_a} \right)_{x_{кр}} = A \exp \left[\frac{E_a - E_0}{kT} \right], \quad (46.21)$$

где A равно отношению статистических весов ионного и атомного состояний g_p/g_a . В случае одновалентных атомов это отношение равно $1/2$. Действительно, в этом случае могут осуществляться три состояния: либо атомный остаток без электрона (ион); либо атомный остаток с электроном, спин которого ориентирован в одну сторону (одно атомное состояние); либо атомный остаток

с электроном, спин которого ориентирован в другую сторону (второе атомное состояние), т. е. атомное состояние реализуется двумя способами, ионное же — одним.

Из рис. 241, в видно, что

$$E_a - E_0 = e(\varphi - V_i'),$$

где V_i' — ионизационный потенциал адатома, находящегося на расстоянии $x_{кр}$ от поверхности металла.

Отсюда

$$\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{кр}} = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x_{кр}} = A \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i')}{kT} \right]. \quad (46.22)$$

Ионизационный потенциал атома $V_i'(x)$ на расстоянии x от поверхности определяется из следующего кругового процесса (рис. 242). При удалении нейтрального адатома с расстояния x до $x = \infty$ необходимо затратить работу удаления нейтрального атома $+l_a(x)$; при ионизации его на расстоянии $x = \infty$ требуется работа $+eV_i$; при переводе иона из бесконечности на расстояние x расходуется отрицательная работа удаления иона $-l_p(x)$, и наконец, при нейтрализации его там необходимо затратить отрицательную работу ионизации атома $-eV_i'(x)$, т. е.

$$l_a(x) + eV_i - l_p(x) - eV_i'(x) = 0$$

или

$$V_i'(x) = V_i + \frac{1}{e} [l_a(x) - l_p(x)]. \quad (46.23)$$

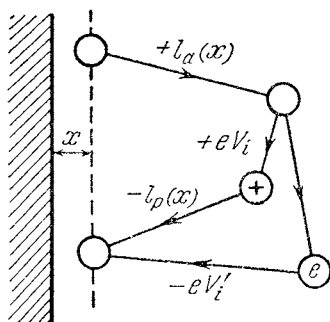


Рис. 242.

Справедливость этих рассуждений сохраняется до таких расстояний x , на которых величина потенциала ионизации атома $V_i'(x)$ имеет определенное значение. Согласно предыдущему, это справедливо, следовательно, и для $x = x_{кр}$, т. е.

$$V_i'(x_{кр}) = V_i + \frac{1}{e} [l_a(x_{кр}) - l_p(x_{кр})]. \quad (46.24)$$

Для расстояний $x < x_{кр}$ имеет место интенсивный обмен электронами, делающий невозможным различие атомного и ионного состояний адатома. Путь от равновесного расстояния x_0 адатома на адсорбенте до $x_{кр}$ адатом проходит в одинаковых состояниях частичной ионизации независимо от того, испарится ли он затем в виде атома или в виде иона. Поэтому на пути от x_0 до $x_{кр}$

величина разности работ испарения атома и иона $l_a - l_p$ уже не изменится, т. е.

$$l_a - l_p = l_a(x_0) - l_p(x_0) = l_a(x_{кр}) - l_p(x_{кр}) = e[V'_i(x_{кр}) - V_i]. \quad (46.25)$$

Подставляя в выражение для $\left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x_{кр}}$ значение $V'_i(x_{кр})$, можно написать

$$\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{кр}} = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x_{кр}} = A \exp \left[\frac{e(\Phi - V_i) + l_p - l_a}{kT} \right]. \quad (46.26)$$

Это выражение и определяет отношение вероятностей превращения на критическом расстоянии $x_{кр}$ атома в ион или в нейтральный атом.

Для того чтобы ион мог испариться, атомный остов должен при уходе с поверхности металла обладать кинетической энергией, связанной с нормальной к поверхности компонентой скорости, большей, чем работа испарения l_p .

Для максвелловского распределения, соответствующего температуре T металла, вероятность w_{x_0, l_p} того, что эта кинетическая энергия превышает заданное значение l_p , как известно, равна

$$w_{x_0, l_p} = \exp \left[-\frac{l_p}{kT} \right].$$

Для испарения в виде атома аналогично имеем

$$w_{x_0, l_a} = \exp \left[-\frac{l_a}{kT} \right].$$

Вероятность $w_{a, \infty}$ того, что атомный остаток испарится в виде атома, будет, очевидно, равна произведению вероятности $w_{a, x_{кр}}$ превращения его на критическом расстоянии в атом и вероятности w_{x_0, l_a} ухода с поверхности с достаточной для испарения энергией, т. е.

$$w_{a, \infty} = w_{x_0, l_a} w_{a, x_{кр}}.$$

Аналогично для иона имеем

$$w_{p, \infty} = w_{x_0, l_p} w_{p, x_{кр}}.$$

Поэтому отношение вероятностей испарения в виде иона или в виде атома оказывается равным

$$\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{\infty} = \left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{кр}} \left(\frac{w_{l_p}}{w_{l_a}}\right)_{x_0}.$$

Это отношение будет равно отношению $\left(\frac{n_p}{n_a}\right)_\infty$ потока адатомов, испаряющихся в виде ионов, к потоку испаряющихся атомов. Подставляя в выражение для $\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_\infty$ значение $\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{кр}}$ и значения w_{x_0, l_p} и w_{x_0, l_a} , получим

$$\alpha = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x=\infty} = A \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i)}{kT} \right], \quad (46.27)$$

т. е. имеет место уравнение (46.8).

Рассмотренная картина поверхностной ионизации показывает, что состав частиц (ионов и атомов), наблюдаемых при поверхностной ионизации, не совпадает с их составом на критическом расстоянии и не отражает их состояний на поверхности металла.

Однако если все отлетающие от поверхности металла атомы и ионы имеют скорости, достаточные для испарения, то

$$\left(\frac{n_p}{n_a}\right)_\infty = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x=x_{кр}},$$

т. е.

$$\alpha = A \exp \left[\frac{e \{ \varphi - V'_i(x_{кр}) \}}{kT} \right]. \quad (46.28)$$

Подобный случай, как упомянуто выше, может иметь место, например, при нейтрализации достаточно быстрых ионов на поверхности металла, когда вследствие того, что коэффициент аккомодации меньше единицы, практически все частицы сохраняют энергии, достаточные для испарения, независимо от температуры металла.

Из (46.28) следует, что частицы потока положительных ионов, падающих на поверхность металла, не все отразятся в виде нейтральных атомов, но часть их отлетит, не изменив своего зарядового состояния — произойдет частичная нейтрализация ионов. Это явление не принято включать в поверхностную ионизацию, под которой обычно подразумевают лишь явление частичной ионизации при «отражении» потока нейтральных атомов, падающих на поверхность эмиттера с тепловыми скоростями. Однако мы хотим подчеркнуть, что основной процесс, определяющий зарядовое состояние удаляющейся от поверхности тела частицы, при не очень больших скоростях отлетающих частиц (но не только тепловых скоростях) — обмен электронами между металлом и атомным остовом на пути до $x_{кр}$ — один и тот же как при частичной ионизации, так и при частичной нейтрализации. Поэтому при одинаковых скоростях быстрых падающих частиц относительная доля ионов $\frac{n_p}{n_a}$ в потоке, идущем от поверхности, будет одинакова и при поверхностной ионизации и при нейтрализации.

При выводе формулы (46.8) мы учитывали испарение адатома в состоянии невозбужденного атома либо невозбужденного иона, т. е. игнорировали возможность испарения атома и иона в возбужденных состояниях. Если принять во внимание и эти дополнительные возможности, то вывод, аналогичный рассмотренному нами, приводит к выражению для степени ионизации следующего вида:

$$\alpha = \left(\frac{n_p}{n_a} \right) = \frac{Q_p}{Q_a} \exp \left[\frac{e(\Phi - V_i)}{kT} \right], \quad (46.29)$$

где

$$Q_p = g_p + \sum_s g_p^{(s)} \exp \left[-\frac{\Delta E_p^{(s)}}{kT} \right],$$

$$Q_a = g_a + \sum_s g_a^{(s)} \exp \left[-\frac{\Delta E_a^{(s)}}{kT} \right],$$

причем $g_p^{(s)}$ и $g_a^{(s)}$ обозначают статистические веса s -х возбужденных состояний иона и атома, а $\Delta E_p^{(s)}$ и $\Delta E_a^{(s)}$ — энергии возбуждения этих состояний по отношению к энергии невозбужденных ионов и атомов. Очевидно, что если энергия возбуждения ближайших энергетических состояний ионов и атомов $\Delta E^{(s)}$ значительно больше kT , то суммы, отличающие статистические веса невозбужденных состояний ионов и атомов от обобщенных статистических весов ионных и атомных состояний Q_p и Q_a , исчезающе малы по сравнению с g_p и g_a , и формула (46.29) переходит в уравнение (46.8). В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением лишь этого случая.

Установленные выше закономерности относятся не только к испарению адатомов, пришедших на поверхность извне, но и к испарению чужеродных атомов, приходящих вследствие диффузии их изнутри эмиттера. Испускание ионов за счет поверхностной ионизации примесей к основному веществу эмиттера обычно называется термоионной эмиссией.

Все эти рассуждения применимы не только к испарению чужеродных атомов с поверхности металла, но и к испарению атомов самого металла и объясняют ионную эмиссию чистых металлов, наблюдаемую при высокой температуре. Однако температурная зависимость ионного тока в этом случае будет иная. Действительно,

$$\frac{n_p}{n_a} = A \exp \left[\frac{e(\Phi - V_i)}{kT} \right],$$

но число атомов металла n_a , испаряющихся в единицу времени, будет расти с температурой металла по закону

$$n_a = BT^{1/2} \exp \left[-\frac{l_a}{kT} \right],$$

следовательно,

$$n_p = ABT^{1/2} \exp \left[-\frac{e(V_i - \Phi) + l_a}{kT} \right]. \quad (46.30)$$

3. Экспериментальные исследования поверхностной ионизации с образованием положительных ионов. К настоящему времени экспериментально явление положительной поверхностной ионизации изучено для многих элементов (все щелочные и щелочно-земельные металлы, некоторые редкоземельные элементы, а также Cu, Ag, In, Tl, Th и др.) и для ряда солей и окислов. Методом поверхностной ионизации получены положительные ионы свыше пятидесяти элементов или их соединений. Поверхностная ионизация изучалась на различных поверхностях (W, Mo, Ta, Pt, Re, торированный и окисленный вольфрам, некоторые карбиды и бориды и др.).

В работах по исследованию поверхностной ионизации используются в основном два способа подачи атомов или молекул на поверхность раскаленного металла: либо эти молекулы падают на металл из атмосферы паров, окружающих раскаленный металл, либо подаются на него в виде молекулярного или атомного пучка. Ионы, образовавшиеся в результате поверхностной ионизации, можно собрать электрическим полем на какой-нибудь коллектор, и по силе тока судить об их количестве. Часто, в особенности в ранних исследованиях, раскаленный металл представлял собой проволоку, нагреваемую током накала, а коллектор — цилиндрический электрод, ее окружающий. Впоследствии при изучении поверхностной ионизации ионный ток анализировался с помощью масс-спектрометров и измерялся некоторым приемником ионов на выходе масс-спектрометра. Хотя доля образовавшихся на эмиттере ионов, попадающих в приемник, естественно, при этом уменьшалась, однако применение техники измерения слабых токов, в особенности использование в качестве приемника ионов электронных умножителей с последующим усилением, позволило вести исследования при ионных токах 10^{-17} а. Но главным преимуществом масс-спектрометрической методики является возможность отделять ионный ток исследуемого сорта частиц от ионов других сортов, например, исследовать поверхностную ионизацию трудно ионизуемых элементов при наличии паразитных токов, создаваемых более легко ионизуемыми. Все это расширило возможности

измерения и позволило изучать поверхностную ионизацию при очень малых степенях α .

Исследования поверхностной ионизации велись по следующим направлениям. С целью проверки правильности уравнения Саха-Ленгмюра изучались температурные зависимости степени поверхностной ионизации атомов элементов и молекул солей. Изучалась зависимость поверхностной ионизации от напряженности электрического поля у поверхности металла (см. § 47). Исследовались энергетические спектры эмитируемых ионов. Подробно изучена поверхностная ионизация на неоднородных поверхностях. Исследовались температурные пороги поверхностной ионизации (см. ниже). Изучалась собственная термоионная эмиссия металлов. Разработаны экспериментальные методики определения потенциалов ионизации, основывающиеся на явлении поверхностной ионизации.

При рассмотрении температурных зависимостей поверхностной ионизации целесообразно, как это легко видеть из формулы (46.8), выделить три случая:

1) $(V_i - \varphi)e \ll kT$ (например, Cs на W); 2) $V_i < \varphi$, но $(\varphi - V_i)e \sim kT$ (например, K на W) и 3) $(V_i - \varphi)e \gg kT$ (например, Na на W). Как указывалось выше, для атомов, имеющих один валентный электрон, величина g_p/g_a равна $1/2$, т. е. для всех указанных выше случаев (Cs, K и Na на W) для степени ионизации имеем

$$\alpha = \frac{1}{2} \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i)}{kT} \right], \quad (46.31)$$

или, аналогично (46.18),

$$\alpha = \frac{1}{2} 10^{\frac{5040}{T} (\varphi - V_i)}. \quad (46.31a)$$

Для иллюстрации в таблице 6 приведены величины α и β , вычисленные по (46.31) и (46.5) для поверхностной ионизации цезия, калия и натрия на «вольфраме», ($\varphi = 4,52$ в) при четырех температурах последнего. Мы поставили слово «вольфрам» в кавычки потому, что для различных однородных кристаллографических граней вольфрама в (46.31) следует подставлять соответствующие φ_{ikl} ; для поликристаллического эмиттера, как показано в § 28, величина φ будет иметь некое усредненное значение по работам выхода разных граней микросталликов (см. ниже), выходящих на поверхность. Вообще говоря, это усреднение будет разным для различных V_i , т. е. неодинаковым для разных щелочных металлов. Данные табл. 6 относятся к некоему условному поликристаллическому вольфраму с усредненным по ионному току значением $\bar{\varphi}_p$, равным 4,52 в, которое для простоты принято одинаковым для всех щелочных элементов.

Т а б л и ц а 6

		T	1000° К	1500° К	2000° К	2500° К
Cs	$V_i = 3,88 \text{ в}$ $\varphi - V_i = +0,44 \text{ в}$	α β	790 99,9	72 98,5	19,9 95,0	9,8 91,0
K	$V_i = 4,32 \text{ в}$ $\varphi - V_i = +0,20 \text{ в}$	α β	6,3 0,87	2,2 0,68	1,6 0,61	1,3 0,56
Na	$V_i = 5,12 \text{ в}$ $\varphi - V_i = -0,60 \text{ в}$	α β	$5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$ $3,2 \cdot 10^{-2}$

Результаты измерений тока положительных ионов для Cs, K и Na в зависимости от температуры вольфрама в области достаточно высоких температур находятся в согласии с (46.7) и (46.27). На рис. 243 схематически изображены наблюдавшиеся на опыте температурные зависимости этих токов, получающихся в результате поверхностной ионизации на вольфраме цезия (рис. 243,а), калия (рис. 243,б) и натрия (рис. 243,в).

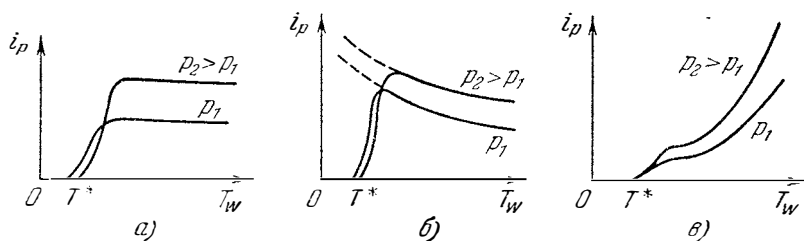


Рис. 243.

Как видно из приведенных в таблице цифр, для случая $(V_i - \varphi)e \ll kT$ (Cs на вольфраме) коэффициент ионизации во всем доступном исследованию интервале температур остается близким к 100 %, а следовательно, при постоянном потоке атомов на поверхность раскаленного металла сила ионного тока также остается практически неизменной. Действительно (см. рис. 243,а), в широком диапазоне температур сила ионного тока в парах цезия определенной упругости p оказывается почти постоянной и возрастающей при увеличении p (т. е. с возрастанием потока атомов, падающих на металл). В области низких температур T^* ионный ток довольно резко падает вследствие уменьшения работы выхода металла φ , вызываемого адсорбцией атомов цезия на вольфраме, рассмотренной в § 23.

В случае $V_i < \varphi$, когда, однако $(\varphi - V_i) e \sim kT$ (К на W), коэффициент ионизации падает с повышением температуры T . Экспериментальная проверка находится в согласии с (46.14). Температурная характеристика ионного тока с вольфрама в парах калия имеет вид, схематически представленный на рис. 243,б. В области температур T^* ток быстро возрастает с повышением температуры из-за десорбции калия и соответствующего этому увеличению работы выхода φ . При более высоких температурах, когда поверхность вольфрама делается чистой и работа выхода φ станет равной φ_W , ионный ток уменьшается с повышением температуры, в соответствии с нашими вычислениями.

В случае $(V_i - \varphi)e \gg kT$ (случай Na на W) коэффициент ионизации растет с повышением температуры вольфрама. Так как для Na на W имеем $\alpha \ll 1$, то

$$j_p = \frac{1}{2} en \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i)}{kT} \right],$$

т. е.

$$\lg j_p = \lg \left(\frac{1}{2} en \right) - \frac{5040}{T} (V_i - \varphi).$$

Следовательно, $\lg j_p$ должен линейно изменяться с $\frac{5040}{T}$, причем наклон прямой должен равняться $(V_i - \varphi)$. Этот вывод находится в качественном согласии с результатами опытов различных исследователей в области достаточно высоких температур вольфрама. Схематически зависимость $i_p = f(T_W)$ приведена на рис. 243,в. Наблюдающиеся в этой области температур отклонения объясняются поликристалличностью использовавшихся эмиттеров, имевших неоднородности по работе выхода поверхности. В области низких температур, при которых начинается адсорбция атомов Na на вольфраме, т. е. вблизи порога поверхностной ионизации, на кривой $\lg i_p = f(1/T)$ наблюдался максимум [378, 379], за которым следовал довольно быстрый спад тока с понижением температуры. Подобное отступление от закона (46.15) в области сравнительно низких температур наблюдалось также для лития ($V_i = 5,39$ в, $V_i - \varphi = +0,58$ в) [380]. Предлагалось объяснение [378] этого возрастания степени ионизации при температурах, при которых на вольфраме имеется малое покрытие атомами натрия (или лития), повышением работы выхода вольфрама при малых покрытиях его атомами натрия (а также лития), в отличие от случая атомов калия, рубидия и цезия, которые при всех покрытиях ведут к понижению работы выхода вольфрама. При больших покрытиях ($\theta \rightarrow 1$), когда работа выхода поверхности φ_{WNa} будет приближаться к работе выхода сплошного куска натрия ($\varphi_{Na} < \varphi_W$),

φ_{WNa} будет делаться меньше φ_W . Указание на особые свойства слоя натрия по сравнению со свойствами слоев других щелочных металлов (K, Rb, Cs) можно найти и в исследованиях фотоэлектрических свойств таких слоев [381]. В работе [380] наличие максимума объяснялось повышением работы выхода вольфрама под влиянием адсорбции кислорода остаточных газов в приборе, происходящей при сравнительно низких температурах вольфрама. В ряде более поздних работ исследовался вопрос о влиянии адсорбированного Na (а также Li) на работу выхода W [382, 383]; нам кажется, однако, что полной ясности в этот вопрос они еще не внесли.

Как указывалось выше, лишь в области высоких температур металла покрытие его адатомами ионизируемого вещества очень мало, работа выхода практически не изменена наличием слоя адатомов, а поверхностная ионизация следует уравнению Саха — Ленгмюра, со значением работы выхода, равным работе выхода чистой подложки. Однако при понижении температуры металла покрытие его адатомами увеличивается; если при этом работа выхода металла понижается, то ионный ток довольно резко падает. Та температура T^* , при которой по этой причине начинается заметный спад ионного тока, и называется температурным порогом поверхностной ионизации.

Уже в ранних работах указывалось, что T^* зависит от плотности потока n атомов на поверхность металла, а именно, растет с увеличением n . Вопрос об этой зависимости рассмотрен, например, в работе [552].

В некоторых случаях кривая зависимости ионного тока от температуры эмиттера в припороговой области обнаруживает гистерезис — при уменьшении температуры эмиттера спад ионного тока происходит при более низких значениях температуры, чем его возрастание при повышении температуры (рис. 244). Ширина петли гистерезиса уменьшается при увеличении плотности потока атомов, падающих на поверхность эмиттера. Причиной гистерезиса является зависимость теплоты испарения ионов от степени покрытия поверхности эмиттера атомами, ионизация которых исследуется. Рассмотрение закономерностей поверхностной ионизации в припороговой области температур, в частности, объяснение гистерезисных явлений, даны в работах [384].

При изучении поверхностной ионизации солей (исследовалась, главным образом, ионизация щелочно-галогидных соединений на

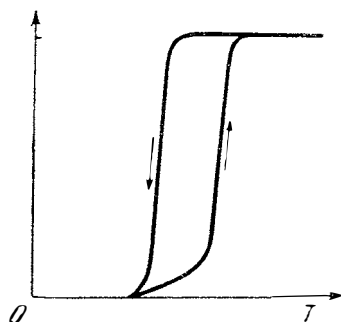


Рис. 244.

вольфраме) было показано, что молекулы солей на поверхности раскаленного вольфрама диссоциируют на атомы, а последние, испаряясь с металла, оказываются ионизованными почти так же, как если бы они падали на вольфрам в виде атомов. Некоторые различия в температурных характеристиках ионного тока можно, по-видимому, объяснить наличием на вольфраме адсорбированных атомов галогенов, приводящим к повышению работы выхода. На рис. 245 приведены кривые зависимости тока ионов калия от температуры (ток отнесен к максимальному току), измеренные при ионизации паров калия, йодистого калия и бромистого калия на вольфраме [385]. Аналогично происходит поверхностная ионизация солей на молибдене и тантале, хотя число работ с этими металлами невелико.

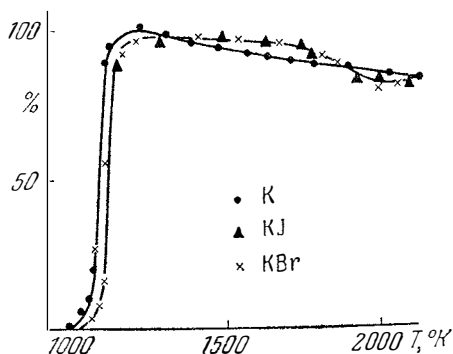


Рис. 245.

подставить V_i щелочного металла и принять значение ϕ для Pt. Это отличие можно объяснить предположением о слабой степени диссоциации молекул соли на поверхности платины за время жизни их в адсорбированном состоянии. Десорбция же молекул по (46.8) должна происходить преимущественно в нейтральном состоянии вследствие высоких значений их потенциалов ионизации V_i . Значительный вклад в понимание поверхностной ионизации солей внесла работа Э. Я. Зандберг и А. Я. Тонтегоде [387]. В ней в одинаковых условиях исследовалась ионизация атомов щелочных металлов и их хлористых солей, а также совместная поверхностная ионизация на одной и той же поверхности атомов металлов и молекул солей или молекул двух солей в широком интервале температур при одновременном измерении работы выхода.

В качестве металла, на котором изучалась ионизация, удачно был выбран рений, располагающийся в периодической системе между вольфрамом и платиной. Интересным результатом опытов является установление факта различия температурных порогов поверхностной ионизации атомов щелочных металлов и их солей; пороги ионизации солей T_{MX}^* выше, чем пороги чистых металлов T_M^* . При этом сдвиг порога $\Delta T^* = T_{MX}^* - T_M^*$ возрастает от

цезия к литию ($\Delta T_{Cs}^* = 0$; $\Delta T_K^* \approx 100^\circ \text{ K}$; $\Delta T_{Na}^* \approx 250 - 300^\circ \text{ K}$ и $\Delta T_{Li}^* \approx 450 - 500^\circ \text{ K}$). Из приведенных опытов следует, что температурные пороги ионизации солей на рении обусловлены не снижением работы выхода подложки адсорбированным веществом, как в случае поверхностной ионизации атомов щелочных металлов, а изменением соотношения между скоростью слетания молекул с поверхности рения и скоростью диссоциации их на поверхности.

Собственная термоионная эмиссия рения, вольфрама, тантала и молибдена наиболее обстоятельно исследована в работе [388].

Распределение по скоростям ионов, образующихся при поверхностной ионизации, впервые исследовано Н. И. Ионовым [389]. Молекулярный пучок атомов калия или молекул галоидных солей попадал на вольфрамовую нить II (рис. 246). Ионы, получающиеся в результате ионизации, сначала ускорялись разностью потенциалов V между нитью и цилиндрическим электродом a , проходили через узкую щель в этом электроде и попадали в поле между электродами a и b . Между последними прикладывалась задерживающая разность потенциалов $V + \Delta V$. В том же приборе можно было исследовать распределение по скоростям также и термоэлектронов с нити и сравнить его с распределением ионов. Измерение зависимости силы ионного тока на коллектор b от ΔV приводит к выводу, что ионы имеют максвелловское распределение скоростей с температурой, равной температуре нити, независимо от того, образуются ли они из атомов калия или из молекул солей.

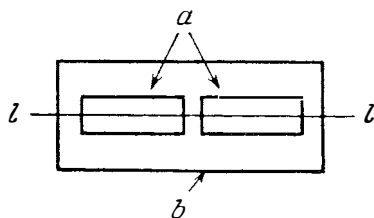


Рис. 246.

Особенности поверхностной ионизации на неоднородных по работе выхода поверхностях впервые исследованы в работе [390]. Как было выше рассмотрено (см. § 28), электронная эмиссия сложного катода, например, торированного вольфрама, идет в основном с областей катода, обладающих наименьшей работой выхода $\phi = \phi_{\min}$. При небольших внешних электрических полях поле пятен несколько выравнивает эмиссию, так как создает над областями с $\phi = \phi_{\min}$ дополнительный потенциальный порог ΔV_n , уменьшение которого с возрастанием внешнего электрического поля объясняет аномальный эффект Шоттки. При поверхностной ионизации на сложной поверхности степень ионизации наибольшая на тех частях поверхности металла, где работа выхода наибольшая: $\phi = \phi_{\max}$, но поле пятен над этими областями является задерживающим для положительно заряженных ионов и

уменьшающим долю ионного тока, идущего с этих областей в общем ионном токе. При возрастании внешнего поля $\mathcal{E}$, ускоряющего ионы от поверхности металла, это поле будет постепенно компенсировать поле пятен и отпирать ионный ток (ионный аномальный эффект Шоттки).

При внешнем электрическом поле, всюду компенсирующем поле пятен, т. е. $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{кр}$, в случае, например, Na на торированном вольфраме, почти весь ионный ток будет идти с областей, где

$\varphi = \varphi_{max}$, поэтому степень ионизации с достаточной точностью будет равна

$$\alpha = SA \exp \left[\frac{e(\varphi_{max} - V_i)}{kT} \right], \quad (46.32)$$

где S — относительная площадь этих областей. Поэтому, как мы указывали выше (§ 28), поверхностная ионизация может быть использована для исследования областей поверхности с наибольшей работой выхода φ_{max} , которые в электронной эмиссии практически не участвуют. Действительно, температурные характеристики ионного тока с торированного вольфрама в парах натрия

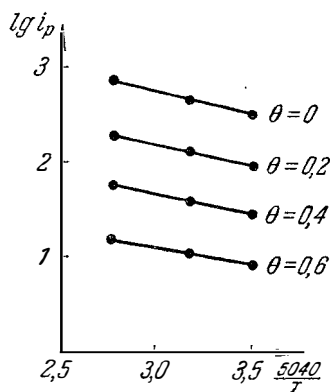


Рис. 247.

при $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{кр}$ для всех исследованных степеней покрытия θ имели одинаковый наклон, соответствующий ионизации на чистом вольфраме, хотя сами ионные токи уменьшались по мере возрастания покрытия вольфрама торием (рис. 247). Следовательно, при $\theta < 1$ на поверхности торированного вольфрама остаются области, не покрытые атомами Th, области наибольшей работы выхода с $\varphi = \varphi_{W}$, и на них-то и образуется основная часть ионов натрия; уменьшение силы ионного тока показывает, что площадь этих областей чистого вольфрама уменьшается с ростом θ .

Подавляющее большинство исследований поверхностной ионизации проведено с поликристаллическими эмиттерами. Поверхность таких эмиттеров неоднородна по работе выхода. Хотя контрастность по работе выхода $\Delta\varphi = (\varphi_{max} - \varphi_{min})$ в этом случае и меньше, чем в случае торированного вольфрама, ее необходимо учитывать при интерпретации опытных данных. Этот вопрос обстоятельно рассмотрен в работе [374].

Лишь в последние годы появилось небольшое число работ по поверхностной ионизации на отдельных гранях монокристаллов. Исследовалась ионизация натрия на грани (110) вольфрама [553], изучалась ионизация натрия и бария на гранях (110) и (100) моно-

кристалла вольфрама [554]. Поверхностная ионизация стронция и кальция на гранях (110) и (111) W исследовалась в работе [555]. Изучалась ионизация натрия и калия на текстурированных лентах платины, на поверхность которой выходили преимущественно грани с одними и теми же индексами [556]. Поверхностная ионизация цезия, калия, натрия, лития и индия на грани (111) кремния исследовалась в работе [557]. Изучалась ионизация гадолиния, европия и иттербия на грани (112) вольфрама [558].

Рассмотрим использование явления поверхностной ионизации для определения ионизационных потенциалов атомов V_i . Наиболее точные значения V_i дают оптические методы исследования. Однако их использование требует расшифровки спектров атомов. Для некоторых многоэлектронных атомов распределение линий спектров в сериях неизвестно и определение V_i по спектрам невозможно. В этих случаях может помочь исследование поверхностной ионизации атомов (метод Н. И. Ионова, И. Н. Бакулиной и М. А. Митцева [391]).

Пусть происходит одновременная ионизация пучков двух веществ на одной и той же поверхности S нити. Схематически устройство прибора показано на рис. 248. На нить S падают пучки двух веществ из источников H_1 и H_2 через щели $\mathcal{U}_1$ и $\mathcal{U}_2$. Доступ пучков на нить регулируется заслонками. Ионные пучки вытягиваются через щель $\mathcal{U}$ в масс анализатор. Пусть для обоих веществ выполняется неравенство

$$(V_i - \varphi) e \gg kT,$$

т. е.

$$\beta \simeq \alpha.$$

Тогда для ионных токов имеем

$$i_{p1} = S n_1 A_1 \exp \left[\frac{e}{kT} (\bar{\varphi} - V_{i1}) \right],$$

$$i_{p2} = S n_2 A_2 \exp \left[\frac{e}{kT} (\bar{\varphi} - V_{i2}) \right],$$

откуда

$$\frac{i_{p1}}{i_{p2}} = \frac{n_1 A_1}{n_2 A_2} \exp \left[\frac{e}{kT} (V_{i2} - V_{i1}) \right],$$

т. е.

$$\ln \frac{i_{p1}}{i_{p2}} = \ln \frac{n_1 A_1}{n_2 A_2} + \frac{e}{kT} (V_{i2} - V_{i1}) \quad (46.33)$$

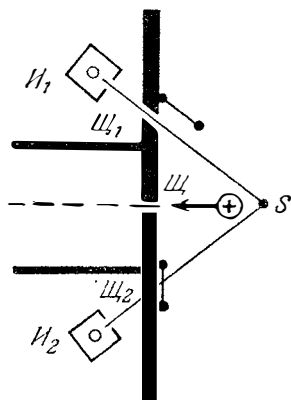


Рис. 248.

или

$$\lg \frac{i_{p1}}{i_{p2}} = C + \frac{5040}{T} (V_{i2} - V_{i1}), \quad (46.34)$$

где C — постоянная величина, если во время опыта потоки атомов n_1 и n_2 на нить поддерживаются постоянными (если учесть (46.29), то C будет зависеть от температуры).

Отношение ионных токов исследуемых веществ i_{p1}/i_{p2} измеряется масс-анализатором. Определяя i_{p1}/i_{p2} для ряда температур T эмиттера и построив график $\lg i_{p1}/i_{p2} = f\left(\frac{5040}{T}\right)$, получим согласно (46.34) прямую линию, из наклона которой можно определить $(V_{i2} - V_{i1})$. Если значение V_i для одного из веществ известно, то отсюда находим V_i для другого вещества.

Явление поверхностной ионизации получило практические применения: компенсация объемного заряда электронов ионами, образующимися при поверхностной ионизации, источники ионов в масс-спектрокопии, детектирование молекулярных пучков, ионные двигатели и др.

§ 47. Влияние электрического поля на поверхностную ионизацию

Первые исследования влияния электрического поля на степень положительной поверхностной ионизации α на металлах относятся к 1934—1936 гг. [392]. Они показали, что внешнее электрическое поле $\mathcal{E}$, тянущее ионы от поверхности, увеличивает α , т. е.

$$\frac{d\alpha}{d\mathcal{E}} > 0.$$

Тогда же были выдвинуты два объяснения этого влияния. Одно из них, предложенное Н. Д. Моргулисом, объясняло это влияние повышением энергетического уровня E_a электрона в атомном остове на величину $e\mathcal{E}_0 x_{кр}$ ($x_{кр}$ — критическое расстояние перезарядки, $\mathcal{E}_0$ — напряженность электрического поля у поверхности эмиттера) и снижением по этой причине вероятности захвата электрона на этот уровень, т. е. повышением вероятности ухода атомного остова в виде иона. Из этого объяснения вытекала следующая зависимость α от $\mathcal{E}_0$:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{ex_{кр}}{kT} \mathcal{E}_0 \right], \quad (47.1)$$

где α_0 — степень ионизации при $\mathcal{E}_0 = 0$. Другое объяснение, данное Л. Н. Добрецовым, исходило из уменьшения работы испа-

рения иона с однородной поверхности l_p в тянущем ионы поле по Шоттки:

$$l_p = l_{p0} - e^{3/2} \mathcal{E}_0^{1/2},$$

где l_{p0} — работа испарения иона в отсутствие поля. Это соотношение приводит к зависимости степени ионизации от $\mathcal{E}_0$ вида

$$\alpha(\mathcal{E}_0) = \alpha_0 \exp \left[\frac{e^{3/2} \mathcal{E}_0^{1/2}}{kT} \right]. \quad (47.2)$$

Вопрос о влиянии поля на поверхностную ионизацию с учетом обоих факторов был рассмотрен в работах [394], однако в этих работах были допущены неточности.

Выведем выражение для $\alpha(\mathcal{E}_0)$ согласно [393]. Из (46.2) следует, что отношение вероятности $w_p, x_{кр}$ прохождения критического расстояния $x_{кр}(\mathcal{E}_0)$ в виде иона к вероятности $w_a, x_{кр}$ прохождения его в виде атома равно

$$\left(\frac{w_p}{w_a} \right)_{x_{кр}} = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{E_a(\mathcal{E}_0, x_{кр}) - E_0}{kT} \right], \quad (47.3)$$

где $E_a(\mathcal{E}_0, x_{кр})$ — уровень энергии электрона атомного остова в электрическом поле $\mathcal{E}_0$, на расстоянии $x_{кр}(\mathcal{E}_0)$ от поверхности металла, а E_0 — уровень электрохимического потенциала электронов в металле (так как $x_{кр}$ может зависеть от $\mathcal{E}_0$, то мы пишем $x_{кр}(\mathcal{E}_0)$). Если работы против сил притяжения к поверхности, которые должны совершить ион

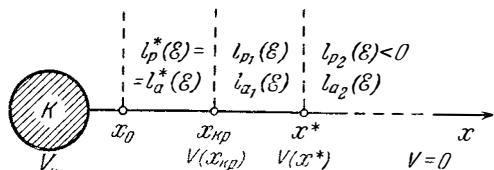


Рис. 249.

и атом, чтобы уйти с критического расстояния $x_{кр}$ при наличии электрического поля, равны $l_p'(\mathcal{E})$ и $l_a'(\mathcal{E})$, то рассуждения, аналогичные тем, которые привели к (46.27), дают

$$\alpha(\mathcal{E}) = \left(\frac{w_p}{w_a} \right)_{x_{кр}} \left(\frac{w_{l_p'}}{w_{l_a'}} \right)_{x_{кр}} = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{E_a(\mathcal{E}, x_{кр}) - E_0 + l_a'(\mathcal{E}) - l_p'(\mathcal{E})}{kT} \right]. \quad (47.4)$$

Пусть напряженность электрического поля $\mathcal{E}(x)$ убывает по мере удаления от поверхности эмиттера K и делается равной нулю при $x = \infty$ (рис. 249). Примем $V_{x=\infty} = 0$, а энергию будем отсчитывать от энергии покоящегося электрона при $x = \infty$; тогда $E_0 = -e(V_K + \phi)$, где V_K — потенциал поверхности металла; уровень $E_a(\mathcal{E}_0, x_{кр})$, отсчитанный от того же нуля, будет равен $-eV_i$, где eV_i есть работа ионизации атома, находящегося на расстоянии $x_{кр}(\mathcal{E}_0)$ в электрическом поле $\mathcal{E}(x)$. Тогда (47.4) можно

переписать в виде

$$\alpha(\mathcal{E}_0) = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(V_K + \Phi) - eV'_i + l'_a(\mathcal{E}) - l'_p(\mathcal{E})}{kT} \right]. \quad (47.5)$$

Разобьем работу удаления атомного остова с равновесного расстояния x_0 на бесконечность на три части: работу удаления на пути от x_0 до $x_{кр}$, равную $l_p^*(\mathcal{E})$ для иона и $l_a^*(\mathcal{E})$ для атома (очевидно, что $l_p^* = l_a^*$), работу удаления $l_{p1}(\mathcal{E})$ для иона и $l_{a1}(\mathcal{E})$ для атома с $x_{кр}$ до такого расстояния x^* , где сила внешнего поля $e\mathcal{E}(x^*)$, действующая на ион, уравнивает силы $F(x^*)$, действующие на ион со стороны эмиттера и направленные к поверхности эмиттера, и работу удаления $l_{p2}(\mathcal{E})$ для иона и $l_{a2}(\mathcal{E})$ для атома на пути от x^* до $x = \infty$ (рис. 249). Входящие в выражение (47.5) работы $l'_a(\mathcal{E})$ и $l'_p(\mathcal{E})$ равны соответственно $[l_a^*(\mathcal{E}) + l_{p1}(\mathcal{E}) + l_{a2}(\mathcal{E})]$ и $[l_p^*(\mathcal{E}) + l_{p1}(\mathcal{E})]$ (работа $l_{p2}(\mathcal{E})$ в выражении для $l'_p(\mathcal{E})$ не входит, так как $l_{p2}(\mathcal{E}) < 0$); тогда

$$\alpha(\mathcal{E}) = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(V_K + \Phi) - eV'_i + l_{a1}(\mathcal{E}) + l_{a2}(\mathcal{E}) - l_{p1}(\mathcal{E})}{kT} \right]. \quad (47.6)$$

Для определения величины eV'_i в атомном остове, находящемся перед поверхностью металла на расстоянии $x_{кр}$, при наличии электрического поля $\mathcal{E}(x)$ рассмотрим следующий цикл, аналогичный циклу, описанному в § 46. Если удалить электрон из атома, находящегося на критическом расстоянии $x_{кр}(\mathcal{E})$, затратив работу eV'_i , затем удалить получившийся ион на бесконечность, затратив работу $[l_{p1}(\mathcal{E}) + l_{p2}(\mathcal{E})]$, нейтрализовать при $x = \infty$ ион, затратив работу $-eV_i$ (так как при $x = \infty$ $\mathcal{E}(x) = 0$) и привести атом на критическое расстояние, затратив работу $-[l_{a1}(\mathcal{E}) + l_{a2}(\mathcal{E})]$, то цикл окажется замкнутым и поэтому алгебраическая сумма всех затраченных работ будет равна нулю:

$$eV'_i + l_{p1}(\mathcal{E}) + l_{p2}(\mathcal{E}) - eV_i - l_{a1}(\mathcal{E}) - l_{a2}(\mathcal{E}) = 0. \quad (47.7)$$

Определяя отсюда eV'_i и подставляя в (47.6), найдем

$$\alpha(\mathcal{E}) = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(\Phi - V_i) + eV_a - l_{p2}(\mathcal{E})}{kT} \right]. \quad (47.8)$$

Если поле $\mathcal{E}(x)$ таково, что при $x \geq x^*$ на ион действуют лишь силы внешнего поля $e\mathcal{E}(x)$, силы электрического изображения $\frac{e^2}{4x^2}$ и поляризационные силы $a_i \mathcal{E}(x) \frac{d\mathcal{E}}{dx}$ (a_i — коэффициент поляризуемости иона), то $l_{p2}(\mathcal{E})$ будет равно:

$$\begin{aligned} l_{p2}(\mathcal{E}) &= \int_{x^*}^{\infty} \frac{e^2}{4x^2} dx - \int_{x^*}^{\infty} a_i \mathcal{E}(x) \frac{d\mathcal{E}}{dx} dx - \int_{x^*}^{\infty} e\mathcal{E}(x) dx = \\ &= \frac{e^2}{4x^*} + \frac{1}{2} a_i \mathcal{E}^2(x^*) - eV(x^*), \end{aligned} \quad (47.9)$$

а величина x^* определится из соотношения

$$\frac{e^2}{4(x^*)^2} + a_i \mathcal{E}(x^*) \left| \frac{d\mathcal{E}}{dx} \right|_{x^*} - e \mathcal{E}(x^*) = 0,$$

т. е.

$$x^* = \frac{e^{1/2}}{2\mathcal{E}^{1/2}(x^*)} \frac{1}{\left[1 - \frac{a_i}{2e} \left| \frac{d\mathcal{E}}{dx} \right|_{x^*} \right]^{1/2}}. \quad (47.10)$$

Последний член в знаменателе (47.10) $\beta = \frac{a_i}{2e} \left| \frac{d\mathcal{E}}{dx} \right|_{x^*}$, равный отношению поляризационной силы к силе электрического изображения, при всех используемых в опытах полях $\mathcal{E}(x)$ значительно меньше единицы. Подставляя l_{p2} из (47.9) в (47.8) и учитывая, что $e[V_K - V(x^*)] = e\mathcal{E}x^*$, получим

$$\alpha(\mathcal{E}) = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i) + e\mathcal{E}x^* + \frac{e^2}{4x^*} + \frac{1}{2} a_i \mathcal{E}^2(x^*)}{kT} \right]. \quad (47.11)$$

Наконец, полагая, что $x^* \ll R$, где R — радиус кривизны эмиттера, и что поэтому $\mathcal{E}(x) = \text{const} = \mathcal{E}_0$ при $x \leq x^*$, подставляя значение x^* по (47.10) с точностью до величины $\frac{1}{8} \beta^2$ в числителе экспоненты имеем:

$$\begin{aligned} \alpha(\mathcal{E}) &= \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i) + e^{3/2} \mathcal{E}_0^{1/2} + \frac{1}{2} a_i \mathcal{E}_0^2}{kT} \right] = \\ &= \alpha_0 \exp \left[\frac{e^{3/2} \mathcal{E}_0^{1/2} + \frac{1}{2} a_i \mathcal{E}_0^2}{kT} \right]. \end{aligned} \quad (47.12)$$

Полученный результат нельзя, конечно, объяснить тем, что единственное изменение, вызываемое внешним полем в процессе поверхностной ионизации, есть лишь уменьшение работы удаления иона. Помимо этого уменьшения электрическое поле изменяет и положение уровня $E_a(x_{кр})$ электрона в атоме относительно уровня электрохимического потенциала E_0 , изменяет работу удаления нейтрального атома l_0 , возможно, меняет и критическое расстояние перезарядки $x_{кр}$. Однако влияния этих различных изменений на степень поверхностной ионизации комбинируются таким образом, что количественной характеристикой их суммарного воздействия оказывается лишь изменение работы удаления иона электрическим полем.

В приведенных выше рассуждениях и расчетах предполагалось, что $x^* \geq x_{кр}$. В очень сильных полях может оказаться, что при всех $x \geq x_{кр}$ силы, действующие на ион, направлены от

поверхности металла. Повторив для этого случая рассуждения, изложенные выше, нетрудно убедиться, что формула (47.8) остается справедливой. Различие будет лишь в том, что l_{p2} теперь будет работой удаления иона с расстояния $x = x_{кр}$, поэтому будет выражаться формулой вида (47.9), но вместо x^* , определяемого по (47.10), в нее войдет $x_{кр}$, т. е. $l_{p2} = -\frac{e^2}{4x_{кр}} + \frac{1}{2} a_i \mathcal{E}_0^2 (x_{кр}) - eV(x_{кр})$. Поэтому вместо (47.12) получим

$$\alpha(\mathcal{E}) = \frac{g_p}{g_a} \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i) + e\mathcal{E}_0 x_{кр} + \frac{e^2}{4x_{кр}} + \frac{1}{2} a_i \mathcal{E}_0^2}{kT} \right] = \\ = \alpha_0 \exp \left[\frac{e\mathcal{E}_0 x_{кр} + \frac{e^2}{4x_{кр}} + \frac{1}{2} a_i \mathcal{E}_0^2}{kT} \right]. \quad (47.13)$$

Если поле $\mathcal{E}_0$ таково, что $x^* = x_{кр}$, то соотношение (47.13), естественно, переходит в (47.12). Заметим, что (47.13) не дает явной зависимости $\alpha(\mathcal{E})$, так как величина $x_{кр}$, как упомянуто выше, может зависеть от $\mathcal{E}_0$.

Второй член в числителе показателя экспоненты в (47.12) при всех полях $\mathcal{E}_0$, использовавшихся на опыте, мал по сравнению с первым. Так, например, при $\mathcal{E} = 10^7$ в.с.м⁻¹ $e^{3/2} \mathcal{E}_0^{1/2} = 1,20$ эв, и даже для сильно поляризуемого цезия ($a_{Cs} \approx 5 \cdot 10^{-23}$ см³) величина второго слагаемого равна $\frac{1}{2} a \mathcal{E}_0^2 = 0,017$ эв. Поэтому, пренебрегая этим слагаемым, можем (47.12) записать в виде

$$\alpha(\mathcal{E}) = \alpha_0 \exp \left[\frac{e^{3/2} \mathcal{E}_0^{1/2}}{kT} \right], \quad (47.14)$$

т. е. в полях $\mathcal{E}$, при которых $x^* > x_{кр}$, зависимость $\alpha(\mathcal{E})$ представляется формулой Шоттки.

Однако при рассмотрении некоторых вопросов поляризационными силами пренебрегать нельзя. Поляризованные молекулы газа в неоднородном электрическом поле около нити или острия притягиваются к эмиттеру. В результате этого процесса поток их n на поверхность эмиттера делается больше, чем вычисляемый по формуле кинетической теории $n_0 = \frac{1}{4} N \bar{v} S$ (здесь N — плотность молекул в газе, $\bar{v}$ — их средняя тепловая скорость и S — площадь поверхности эмиттера), т. е. $n(\mathcal{E}_0) = n_0 \gamma(\mathcal{E}_0)$, где $\gamma(\mathcal{E}_0) > 1$. Для сферического эмиттера и для молекул, не имеющих собственного дипольного момента, в работе [394] показано, что

$$\gamma(\mathcal{E}_0) = 1 + \frac{a \mathcal{E}_0^2}{2kT}. \quad (47.15)$$

Так, например, для атомов цезия при $\mathcal{E}_0 = 10^7$ в. см⁻¹ коэффициент γ равен 1,7; для слабо поляризующихся атомов гелия ($a_{\text{He}} = 2 \cdot 10^{-25}$ см³) γ достигает того же значения при $\mathcal{E}_0 = 5 \cdot 10^8$ в. см⁻¹.

Экспериментальную проверку уравнения (47.14) удобно производить для случая $e(V_i - \varphi) \gg kT$, так как при этом условии

$$j_p = \beta n e \approx e n \alpha = e n \alpha_0 \exp \left[\frac{e^{3/2} \mathcal{E}_0^{1/2}}{kT} \right],$$

т. е. при $n = \text{const}$ непосредственно измеряемый на опыте ионный ток i_p должен изменяться по уравнению Шоттки. Для случая $e(\varphi - V_i) \gg kT$ имеем $\beta \neq \alpha$ и, хотя α определяется тем же уравнением (47.14), но ток i_p будет лишь слабо увеличиваться с ростом $\mathcal{E}_0$. Например, для Cs на W при $T = 2000^\circ \text{K}$ $\alpha_0 = 20$, т. е. $\beta_0 = 0,95$, а при $\alpha = 40$ $\beta = 0,97$, т. е. изменение i_p равно лишь двум процентам.

Как упоминалось выше, уже в тридцатых годах для поверхностной ионизации Na на W было обнаружено влияние поля на ионный ток, находившееся в качественном согласии с (47.14). Однако эти опыты не могут считаться количественной проверкой формулы (47.14). Хорошая количественная проверка этого уравнения была проведена в опытах Э. Я. Зандберг [395]. В них были приняты меры против вторичной ионно-электронной эмиссии с коллектора, осложнявшей измерение i_p , учтена роль поликристалличности нити, на которой происходила поверхностная ионизация, удачно выбраны объекты, для которых на всей поверхности нити выполнялось условие $e[V_i - \varphi(y, z)] \gg kT$ (In и Li на вольфраме), проверено отсутствие заметного поляризационного затягивания. В результате проведения опытов было убедительно показано, что $\lg i_p$ вплоть до напряженностей поля $\mathcal{E}_0 = 2 \cdot 10^6$ в. см⁻¹ линейно зависит от $\mathcal{E}_0^{1/2}$, и наклон прямой равен теоретическому наклону (рис. 250).

Изящный метод проверки уменьшения работы удаления ионов электрическим полем по Шоттки для случая $e(\varphi - V_i) \gg kT$ (а следовательно, проверки (47.14) и для этого случая) был

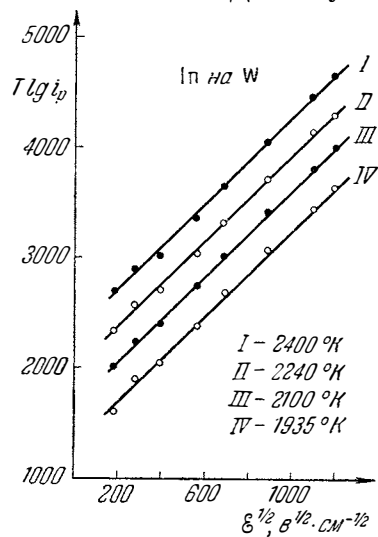


Рис. 250.

предложен и осуществлен Н. И. Ионовым, а также Э. Я. Зандберг [396]. Он основывается на смещении температурных порогов T^* поверхностной ионизации с изменением напряженности поля $\mathcal{E}$ над поверхностью металла (десорбция полем [394]). Сущность этого метода состоит в следующем. Для случая $e(\varphi - V_i) \gg kT$ пороговая температура T^* должна заметно зависеть также и от напряженности поля над поверхностью металла. Действительно, при $e(\varphi - V_i) \gg kT\beta \approx 1$, т. е. почти все десорбирующиеся адатомы улетают в виде ионов, а поэтому условием равновесия слоя на металле будет

$$n \approx n_p = NC \exp \left[-\frac{l_p(\mathcal{E}_0)}{kT} \right],$$

где N — число адатомов на 1 см^2 поверхности, C — величина, слабо зависящая от температуры, и $l_p(\mathcal{E}_0)$ — теплота испарения ионов при поле $\mathcal{E}_0$, определяемая уравнением

$$l_p(\mathcal{E}_0) = l_{p0} - e^{3/2} \mathcal{E}_0^{1/2}.$$

Условие равновесия примет вид

$$n = NC \exp \left[-\frac{l_{p0} - e^{3/2} \mathcal{E}_0^{1/2}}{kT} \right].$$

При пороговой температуре T^* данному n соответствует некоторое $N_{\min}$, т. е.

$$\frac{l_{p0} - e^{3/2} \mathcal{E}_0^{1/2}}{kT^*} = \ln \frac{N_{\min} C}{n} \approx \text{const.}$$

Таким образом, увеличение $\mathcal{E}_0$ при $n = \text{const}$ должно сопровождаться уменьшением T^* . Действительно, Н. И. Ионов на опыте обнаружил смещение порога поверхностной ионизации с увеличением $\mathcal{E}_0$, а Э. Я. Зандберг доказала, что в интервале полей $3 \cdot 10^4 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1} \leq \mathcal{E}_0 \leq 7 \cdot 10^6 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$ (при $e(\varphi - V_i) \gg kT$) T^* линейно зависит от $\mathcal{E}_0^{1/2}$. При этом снижение температурного порога поверхностной ионизации T^* может достигать больших величин. Например, при ионизации CsCl на вольфраме при $\mathcal{E} = 7 \cdot 10^6 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$ порог смещается из области температур $800 - 1000^\circ \text{ K}$ в область $350 - 400^\circ \text{ K}$.

Режимы, соответствующие формуле (47.13), реализуются, по-видимому, в полях напряженностью порядка $10^8 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$, имеющих место в ионных проекторах (см. ниже). При таких полях может быть получена заметная поверхностная ионизация даже в случае $(V_i - \varphi) \gg kT$, например, для атомов, энергетический уровень в атомных остовах которых E_a на равновесном расстоянии $x = x_0$ от поверхности металла лежит ниже дна зоны проводимости последнего. Рассмотрим этот случай более подробно.

Такой адатом, находящийся на равновесном расстоянии от поверхности, как указано в § 46, будет находиться в нейтральном состоянии. При движении его от поверхности в электрическом поле $\mathcal{E}_0$ энергетический уровень электрона будет повышаться, причем повышение $\Delta E(x) = E_a(x) - E_a(x_0) \approx e\mathcal{E}_0 x$, и $E_a(x)$ может подняться выше дна зоны проводимости и даже выше уровня электрохимического потенциала E_0 металла. Если этот уровень $E_a(x)$ поднимается до величин, близких к E_0 , при расстояниях $x \leq x_{кр}(\mathcal{E})$, то на этих расстояниях движущийся адатом окажется в состоянии частичной ионизации и с немалой вероятностью пройдет $x_{кр}$ в ионном состоянии; так как в сильных полях сила, действующая на ион, направлена от поверхности, то такой адатом испарится в виде иона. Так, например, если напряженность поля $\mathcal{E} = \mathcal{E}^*$ такова, что $E_a = E_0$ достигается при $x = x_{кр}$, то $\left(\frac{wp}{wa}\right)_{x_{кр}} = \frac{g_p}{g_a}$; при $\mathcal{E} < \mathcal{E}^*$ $\beta(\mathcal{E})$ будет быстро убывать с уменьшением $\mathcal{E}$, а при $\mathcal{E} > \mathcal{E}^*$ — быстро возрастать; при этом $\beta(\mathcal{E})$ будет стремиться к единице. График зависимости $\beta(\mathcal{E})$ схематически изображен на рис. 251.

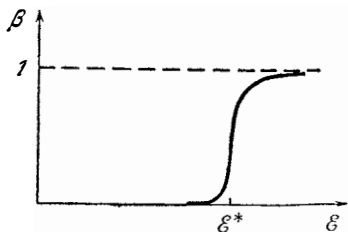


Рис. 251.

Рассмотрим влияние геометрического рельефа поверхности металла на поверхностную ионизацию атомов при $eV_i \gg e\varphi$ в сильном электрическом поле. Напряженность электрического поля у поверхности такого эмиттера $\mathcal{E}_0$ будет различна в разных точках r_s этой поверхности: $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_0(r_s)$. Она будет наибольшая над выступами и наименьшая над углублениями. Поэтому и те расстояния x от поверхности, на которых энергетический уровень $E_a(x)$ поднимется на некоторую величину ΔE и достигнет заданного значения, например, значения E_0 , будут различными в разных точках r_s ; например, для $\Delta E_0 = E_a(x_0) - E_0$ имеем $x^{(0)}(r_s) = \frac{\Delta E_0}{e\mathcal{E}_0(r_s)}$. Расстояние $x^{(0)}$ будет наименьшим над выступами и наибольшим над углублениями; на рис. 252 сплошная кривая соединяет точки $x^{(0)}(r_s)$ над поверхностью эмиттера K при некотором значении среднего поля $\bar{\mathcal{E}}_0$. Пунктирная кривая на том же рис. 252 изображает линию, соединяющую точки с $x = x_{кр}$ над той же поверхностью (для простоты принято, что $x_{кр} = \text{const}$). Из рис. 252 видно, что в изображенном на нем случае над гладкой частью поверхности $x^{(0)} \approx x_{кр}$ и здесь $\left(\frac{wp}{wa}\right)_{x_{кр}} \approx \frac{g_p}{g_a}$; над углублением $x_{кр} < x^{(0)}$, т. е. при $x = x_{кр}$ $E_a(x_{кр}, r_s) < E_0$, и

поэтому $\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{кр}} \ll \frac{g_p}{g_a}$, а над выступом $x_{кр} > x^{(e)}$, т. е. при $x = x_{кр}$ $E_a(x_{кр}, r_s) > E_0$, $\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{кр}} \gg \frac{g_p}{g_a}$ и $\beta(r_s) \rightarrow 1$. Вследствие этого и плотности ионных токов j_p будут различны в разных точках поверхности $j_p = j_p(r_s)$; они будут наибольшие с выступов и наименьшие — с углублений. Случай, изображенный на рис. 252, соответствует полю $\mathcal{E}_0$, примерно оптимальному для выявления зависимости $j_p(r_s)$. При меньших полях $\mathcal{E}_0$ сплошная кривая, соответствующая $x^{(0)}$, отодвинется от поверхности металла, т. е. значения $E_a(\mathcal{E}, x_{кр})$ будут меньше E_0 и токи j_p резко упадут.

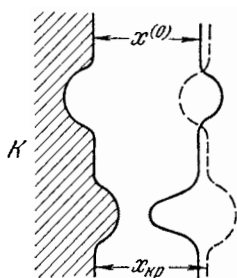


Рис. 252.

При больших $\mathcal{E}_0$ кривая $x^{(0)}(r_s)$ приблизится к поверхности и может вся оказаться левее пунктирной линии; степень ионизации $\alpha(r_s)$ всюду возрастет, но $\beta(r_s)$ при этом делается всюду близким к единице, т. е. $\beta(r_s) \approx \text{const}$ (см. рис. 252), и поэтому плотности токов $j_p(r_s)$ также станут почти одинаковы при всех r_s .

Нам кажется, что рассмотренные здесь закономерности ионизации в сильном электрическом поле у поверхности, имеющей рельеф, могут качественно объяснить получение изображений в так называемом ион-

ном проекторе. Заметим, что оно несколько отлично от объяснения, даваемого изобретателем ионного проектора Э. Мюллером.

Если электрод A есть острие проектора, устроенного аналогично электронному проектору, описанному в § 42, то и распределение яркости свечения люминофора на экране отразит распределение $j_p(r_s)$ с линейным увеличением R/r , таким же, как в электронном проекторе. Естественно, что для получения ионов проектор в этом случае надо наполнить газом (при малом давлении, чтобы не происходил газовый разряд), атомы которого и будут ионизоваться на острие; такой прибор, в котором картина рельефа острия проектируется на экране ионными лучами, называется ионным проектором. Ионный проектор с водородным наполнением впервые осуществлен Э. Мюллером в 1951 г. [313]; им же осуществлен и наиболее совершенный в настоящее время ионный проектор с гелием, в котором острие охлаждается до температур жидкого водорода или жидкого гелия. Преимуществом ионного проектора перед электронным является значительно более высокая разрешающая способность из-за гораздо меньшего размера кружка рассеяния, вызываемого разбросом тангенциальных составляющих начальных скоростей эмитированных частиц (см. § 42). Эти составляющие для атомных частиц распределены по Максвеллу и соответ-

ствуют кинетическим энергиям, которые значительно меньше, чем энергии электронов при автоэлектронной эмиссии, в особенности при очень низких температурах острия. Понижение температуры острия, кроме того, повышает контрастность ионного изображения при том же рельефе. Действительно, по (47.13)

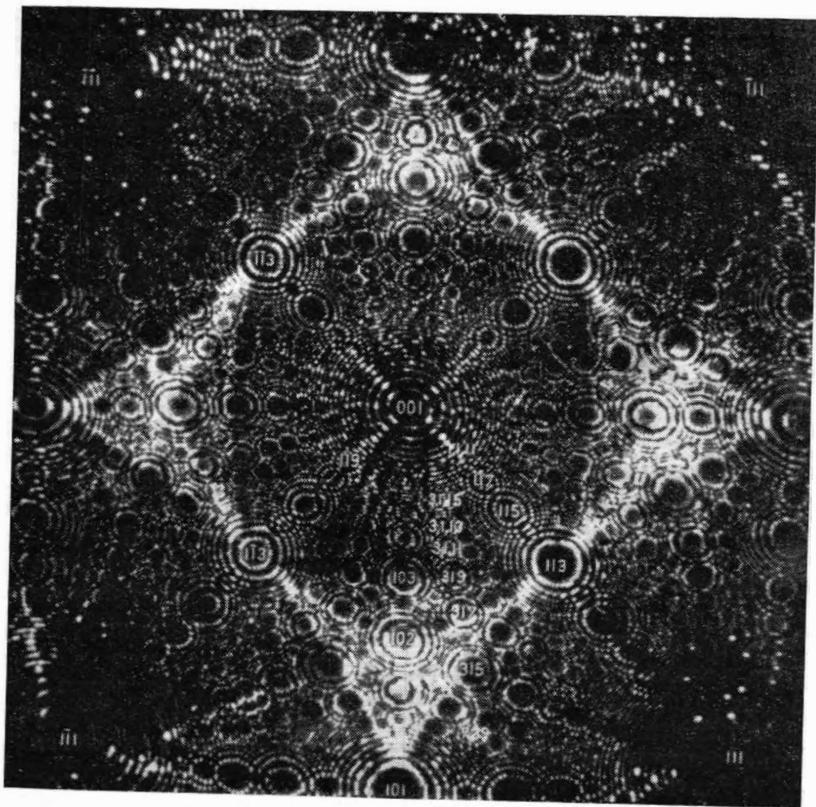


Рис. 253.

отношение значений $\alpha(r_s)$ в двух точках поверхности острия, r_{s1} и r_{s2} , равно

$$\frac{\alpha(r_{s1})}{\alpha(r_{s2})} = \exp \left[\frac{ex_{\text{кр}} \{ \mathcal{E}_0(r_{s1}) - \mathcal{E}_0(r_{s2}) \} + \frac{1}{2} a_i \{ \mathcal{E}_0^2(r_{s1}) - \mathcal{E}_0^2(r_{s2}) \}}{kT} \right],$$

т. е. при данных $\mathcal{E}_0(r_{s1})$ и $\mathcal{E}_0(r_{s2})$ тем больше, чем меньше температура T . Э. Мюллер показал, что в гелиевом ионном проекторе при глубоком охлаждении острия на экране можно видеть картины,

отражающие рельеф поверхности, обусловленный атомистической структурой этой поверхности, т. е. увидеть изображение строения поверхности из отдельных атомов. На рис. 253 приведена одна из фотографий картины, полученной Э. Мюллером [313].

Проведенное выше рассмотрение влияния электрического поля на поверхностную ионизацию в сильных полях может дать лишь качественное описание явлений в ионном проекторе, но недостаточно для количественного анализа. Причинами этого являются отсутствие данных о зависимости $x_{кр}(\mathcal{E}_0)$ и само определение $\mathcal{E}_0$ на расстояниях порядка атомных. Кроме того адиабатическое приближение, вероятно, уже недостаточное при движении атомных остовов даже с тепловыми скоростями в столь сильных полях, как $\mathcal{E}_0 \approx 10^8 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$, когда скорости изменения поля в области адатома достигают значений $\frac{d\mathcal{E}_0}{dt} \approx 10^{15} - 10^{16} \text{ в} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

§ 48. Поверхностная ионизация с образованием отрицательных ионов

Многие атомы (а также многие молекулы и радикалы) могут присоединять к себе электрон и превращаться в отрицательный ион. При этом отрицательный ион оказывается энергетически устойчивым и для удаления «лишнего» электрона требуется затрата работы на ионизацию отрицательного иона. Эта работа называется сродством электрона к атому eS и, очевидно, характеризует энергетический уровень «лишнего» электрона в отрицательном ионе. Теоретический расчет сродства выполнен только для атома водорода ($eS_{\text{H}} = 0,754 \text{ эв}$). Поэтому сродство электрона атома оценивали, например, из рассмотрения ионизационных потенциалов изоэлектронных атомных систем, т. е. атомов и ионов, имеющих одинаковые электронные оболочки [397]. Так, например, отрицательный атомный ион водорода H^- , атом гелия He , однократно ионизованный атом лития Li^+ , двукратно ионизованный атом бериллия Be^{++} состоят каждый из ядра и двух электронов, т. е. представляют изоэлектронные системы. Такими же системами будут, например, Na^- , Mg , Al^+ , Si^{++} и др.

Измеряя на опыте потенциалы ионизации He , Li^+ (т. е. работу, необходимую для превращения Li^+ в Li^{++}), Be^{++} , мы получим три точки зависимости ионизационного потенциала изоэлектронных систем с двумя электронами от меняющегося в них заряда ядра: $z_{\text{He}} = 2$, $z_{\text{Li}^+} = 3$, $z_{\text{Be}^{++}} = 4$. Экстраполируя эту зависимость плавной кривой к $z = 1$, можем оценить ионизационный потенциал H^- , т. е. сродство электрона к атому водорода. Подобным образом можно определить сродство электрона к натрию из ряда Na^- , Mg , Al^+ , Si^{++} и др.

Найденные таким способом значения сродства для нескольких элементов (в эв) приведены в таблице 7.

Заметим, что полученные такой экстраполяцией значения S никоим образом нельзя рассматривать как результат «теоретического расчета», и действительные значения S могут значительно отличаться от приведенных в табл. 7. Возможны и другие приемы такого сорта вычислений для оценки значений сродства электрона к атому [398].

Т а б л и ц а 7

	H	He	Li	Be	B	C	N
S	+0,76	-0,53	+0,34	-0,57	+0,12	+1,37	+0,04
	O	F	Ne	Na	Mg	Al	
S	+3,8	+3,9	-1,2	+0,08	-0,87	-0,16	

Заметным сродством к электрону обладают атомы галогенов, кислорода, серы и некоторых других элементов. Экспериментальным доказательством сродства к электрону у атомов данного сорта может служить сам факт обнаружения соответствующих отрицательных ионов. Многие из них получены в работах В. М. Дукельского и его сотрудников (отрицательные ионы всех элементов первой группы, Al^- , Ga^- , In^- , Tl^- , Si^- , Ge^- , Sn^- , Pb^- , As^- , Sb^- , Bi^- , S^- , Se^- , Te^- , Fe^- , Co^- , Ni^-). Обзор этих и других работ по отрицательным ионам дан в работе [399].

Наличие электронного сродства у атомов некоторых элементов обуславливает также и явление отрицательной поверхностной ионизации этих элементов. Если нейтральный атом, обладающий сродством к электрону, адсорбированный на поверхности металла, будет испаряться с этой поверхности, то на критическом расстоянии перезарядки уровню сродства S будет соответствовать состояние электрона в системе металл — адатом для некоторого $v_s = \int \rho_s d\tau = 1$ (интегрирование по объему адатома). Если этот уровень энергии в системе металл — адатом занят электроном, то адатом на критическом расстоянии будет представлять собой отрицательный ион с зарядом $-e$, если же уровень не занят — нейтральный атом. Поэтому часть адатомов испарится в виде нейтральных атомов, часть — в виде отрицательных ионов: произойдет отрицательная поверхностная ионизация. Очевидно, что рассуждения, приведшие нас к уравнению Саха—Ленгмюра для положительной поверхностной ионизации, применимы и

к этому случаю, с той только разницей, что случаю наличия в системе электрона с энергией $-eS'$ (значком S' обозначено сродство электрона к атому на расстоянии $x_{кр}$, аналогично V_i для потенциала ионизации) будет соответствовать не нейтральное, а ионное состояние атома, а отсутствию электрона с этой энергией — нейтральное. Поэтому для степени ионизации можно написать уравнение, аналогичное уравнению Саха—Ленгмюра:

$$\alpha_n = \frac{n_n}{n_a} = A \exp \left[\frac{e(S - \varphi)}{kT} \right], \quad (48.1)$$

где n_n и n_a — плотности потоков отрицательных ионов и нейтральных атомов соответственно и A — отношение статистических весов состояния отрицательного иона g_n и состояния нейтрального атома g_a , т. е. $A = \frac{g_n}{g_a}$. Для коэффициента же отрицательной поверхностной ионизации при $e(\varphi - S) \gg kT$ имеем $n_a \gg n_n$, т. е. $n_a \simeq n_a + n_n = n$, поэтому

$$\beta_n = \frac{n_n}{n} = \frac{g_n}{g_a} \exp \left[\frac{e(S - \varphi)}{kT} \right]. \quad (48.2)$$

Из (48. 2) следует, что чем меньше φ , тем больше β_n ; поэтому на поверхностях, неоднородных по работе выхода, отрицательная поверхностная ионизация будет происходить преимущественно на областях, где $\varphi = \varphi_{\min}$.

Если в процессе опыта $n = \text{const}$, для плотности отрицательного ионного тока j_n получим

$$j_n = en\beta_n = en \frac{g_n}{g_a} \exp \left[\frac{e(S - \varphi)}{kT} \right], \quad (48.3)$$

т. е. так же как и при положительной поверхностной ионизации, ионный ток в случае $\alpha_n \ll 1$ подчиняется закону, подобному закону Саха—Ленгмюра.

Экспериментальное изучение отрицательной поверхностной ионизации велось, во-первых, с целью проверки выводов теории и, во-вторых, с целью определения такой важной физико-химической характеристики атомов как электронное сродство S . Постановка опытов по исследованию отрицательной поверхностной ионизации сопряжена с рядом трудностей. При высокой температуре металла, необходимой для получения чистой его поверхности, появляется термоэлектронная эмиссия с этой поверхности. При этом электрическое поле, создаваемое в приборе у нити для вытягивания отрицательных ионов на коллектор, ускоряет также и электроны, которые, попадая на коллектор, создают в его цепи паразитный ток, обычно значительно превосходящий измеряемый ионный ток. Кроме того, электроны, эмитируемые катодом, могут присоеди-

няться к атомам или молекулам не на поверхности, а в объеме, создавая отрицательные ионы не за счет поверхностной ионизации. В некоторых работах [400] исследователи эти трудности пытались преодолеть, переходя к таким накалам нити, при которых электронная эмиссия исчезающе мала по сравнению с ионной. Однако в таком случае поверхность, на которой происходит ионизация, не будет чистой поверхностью металла, и работа выхода ϕ будет изменена адсорбированными атомами.

В других работах использовалось запирающее электронного тока магнитное поле [401]. С этой целью употреблялся, например, прибор, разрез которого схематически показан на рис. 254. Нить, с которой идут ионный и электронный токи, окружена «сеткой» из радиальных пластин и цилиндрическим электродом—коллектором. Магнитное поле, перпендикулярное к плоскости чертежа, сильно искривляет траектории электронов; почти все они попадают на пластины «сетки» и не доходят до цилиндрического электрода. Величину магнитного поля подбирают такой, чтобы более тяжелые отрицательные ионы при этом свободно проходили между пластинами «сетки» и создавали ток на цилиндрический электрод.

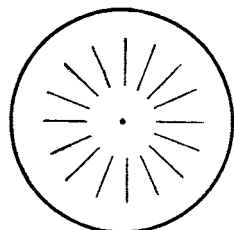


Рис. 254.

Однако только лишь применение масс-спектрометрической методики для выделения соответствующих ионов (впервые этот метод был использован в работе [402]) позволило получить достаточно надежные данные по отрицательной поверхностной ионизации. Была изучена ионизация атомов серы, водорода, галогенов, меди, серебра и др. Установлено, что в области достаточно высоких температур эмиттера характер кривых зависимости $i_n(T)$ соответствует уравнению (48.3) для отрицательной ионизации.

Во многих работах по изучению отрицательной поверхностной ионизации галогенов на поверхности металлов (в основном использовался W) атомы подавались на поверхность не в виде пара исследуемого вещества, а в виде молекул щелочно-галогенидных солей [402]. Молекулы диссоциировали на поверхности раскаленного вольфрама на атомы щелочных металлов и атомы галогенов. Продукты диссоциации испарялись и ионизовались, как указано в § 46, независимо друг от друга, т. е. отрицательная поверхностная ионизация галогенов шла так же, как при подаче только этих атомов на поверхность вольфрама.

Помимо обычно исследуемых щелочно-галогенидных солей, Н. И. Ионову удалось исследовать образование отрицательных ионов галогенов из молекул иного типа, а именно — шестихлористого вольфрама WCl_6 и четыреххлористого тория $ThCl_4$.

При изучении ионизации ThCl_4 были обнаружены не только атомные ионы хлора Cl^- , но и молекулярные отрицательные ионы Cl_2^- . Опыты с четыреххлористым торием интересны еще и в том отношении, что диссоциация ThCl_4 на вольфраме позволяет получить непрерывно возобновляющееся торием покрытие и изучать отрицательную ионизацию галогенов на торированном вольфраме, работа выхода которого значительно ниже, чем чистого вольфрама.

В работе [403] показано, что распределение по скоростям отрицательных ионов, образующихся в результате поверхностной ионизации, соответствует закону Максвелла.

Рассмотрим кратко различные конкретные варианты экспериментального определения электронного сродства методом отрицательной поверхностной ионизации.

Один из первых методов, использовавшихся уже в ранних работах [401], сводится к одновременному измерению температурных зависимостей тока эмиссии электронов i_e и тока отрицательных ионов i_n с одной и той же поверхности. Этот метод применим при $e(\phi - S) \gg kT$, когда ионный ток, обусловленный отрицательной поверхностной ионизацией, подчиняется формуле (48.3). Тогда, исходя из (48.3), а также известного выражения (15.5) для термоэмиссионного тока (полагая в нем $\bar{D} = 1$), получим

$$\frac{i_e}{i_n T^2} = \frac{A_0}{en} \exp \left[-\frac{eS}{kT} \right]. \quad (48.4)$$

Из (48.4) следует, что график зависимости $\lg \left(\frac{i_e}{i_n T^2} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ при $n = \text{const}$ должен изображаться прямой линией с наклоном, который определяется величиной электронного сродства S . На рис. 255 приведены в качестве иллюстрации изложенного метода результаты измерений [404], полученные при ионизации йода на поверхности вольфрама при двух давлениях паров йода.

Отметим, что для надежного построения графиков $\lg \left(\frac{i_e}{i_n T^2} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ требуется очень точное определение температуры поверхности металла, что обычно представляет значительные трудности. Необходимым условием получения правильных результатов явля-

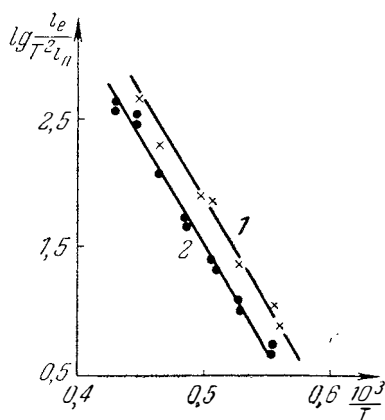


Рис. 255.

ется также наличие однородной поверхности металла. В случае неоднородной поверхности, несмотря на то, что и термоэмиссия, и ионный ток будут идти главным образом с участков поверхности эмиттера с наименьшими работами выхода, средние работы выхода $\bar{\varphi}_e$ по термоэлектронному току и $\bar{\varphi}_n$ — по ионному току не равны друг другу ($\bar{\varphi}_e < \bar{\varphi}_n$) [374], и это неравенство $\bar{\varphi}_e$ и $\bar{\varphi}_n$ будет служить источником ошибок при определении электронного сродства.

В другом методе определения S , впервые использованном в работе [405], наряду с током отрицательных ионов измеряется ток положительных ионов. Этот метод применим, во-первых, когда исследуемое вещество способно давать как положительные, так и отрицательные ионы (например, в случае Cu, Ag на W [406]). Во-вторых, когда атомы исследуемого вещества входят в состав молекулы, содержащей также атомы, дающие положительные ионы при поверхностной ионизации. Молекулы диссоциируют на атомы, и при уходе с поверхности они ионизуются. При этом атомы исследуемого элемента ионизуются отрицательно, тогда как атомы другого элемента ионизуются положительно. Такая картина явления имеет место, например, при падении на поверхность раскаленного металла молекул щелочно-галогидных соединений. Пусть на единицу поверхности металла за 1 сек падает n молекул вещества MA , из них $n' = nf(T)$ диссоциирует и испаряется в виде атомов и ионов M , M^+ и A , A^- . Очевидно, что общее число положительных ионов и атомов металла, равное общему количеству отрицательных ионов и атомов галогена, испаряющихся с 1 см² за 1 сек, будет при этом также равно n' . Обозначим количества положительных и отрицательных ионов (M^+ и A^-), эмиттируемых единицей поверхности металла за 1 сек, через n_p и n_n . Тогда согласно (46.1) и (48.1) будем иметь

$$\frac{n_p}{n'} = \frac{1}{1 + \frac{g_a}{g_p} \exp \left[\frac{e(V_i - \varphi)}{kT} \right]} \quad (48.5)$$

и

$$\frac{n_n}{n'} = \frac{1}{1 + \frac{g_a}{g_n} \exp \left[\frac{e(\varphi - S)}{kT} \right]}. \quad (48.6)$$

Отсюда

$$\frac{i_p}{i_n} = \frac{n_p}{n_n} = \frac{1 + \frac{g_a}{g_n} \exp \left[\frac{e(\varphi - S)}{kT} \right]}{1 + \frac{g_a}{g_p} \exp \left[\frac{e(V_i - \varphi)}{kT} \right]}. \quad (48.7)$$

Из (48. 7) следует, что для однородного эмиттера отношение токов отрицательных и положительных ионов при заданной темпера-

туре будет определяться только величинами φ , V_i и S . Поэтому если φ и V_i известны, то из (48.7) можно найти S . В случае, когда ионизация происходит на поликристаллической поверхности, положение существенно усложняется. На поликристаллическом эмиттере отрицательная поверхностная ионизация будет происходить преимущественно на участках с наименьшей работой выхода, т. е. при $\varphi = \varphi_{\min}$, положительная же поверхностная ионизация — преимущественно на участках с наибольшей работой выхода, т. е. при $\varphi = \varphi_{\max}$. Поэтому величины φ , входящие в числитель и знаменатель (48.7), не равны друг другу и для определения S требуется знание обеих работ выхода $\varphi_{\min}$ и $\varphi_{\max}$. Отметим, что при $e(\varphi_{\min} - S) \gg kT$ и $e(V_i - \varphi_{\max}) \gg kT$ выражение (48.7) (учитывая (48.3) и (46.8)) упрощается и принимает вид

$$\frac{i_p}{i_n} = \frac{n_p}{n_n} = \frac{g_a}{g_n} \exp \left[\frac{e(\varphi_{\min} - S)}{kT} \right] \cdot \frac{g_a}{g_p} \exp \left[\frac{e(V_i - \varphi_{\max})}{kT} \right].$$

Оба рассмотренные выше способа измерения сродства электронов к атомам при использовании поликристаллических эмиттеров фактически являются оценочными методами определения S . Достаточно точный метод измерения разностей значений электронного сродства двух элементов ($S_1 - S_2$), для которого несущественна неоднородность по работе выхода, предложен в работе [407].

Этот метод состоит в следующем. Если на поверхность раскаленной нити направлять одновременно потоки n_1 и n_2 молекул солей одного щелочного металла, но двух различных галогенов, то отрицательные ионы обоих галогенов будут образовываться на одних и тех же участках поверхности с одним и тем же значением $\varphi_{\min}$.

Плотности токов отрицательных ионов первого и второго галогенов будут равны

$$j_{n1} = e\beta_{n1}n_1 = en_1 \frac{1}{1 + \frac{g_{a1}}{g_{n1}} \exp \left[\frac{e(\varphi_{\min} - S_1)}{kT} \right]}$$

и

$$j_{n2} = e\beta_{n2}n_2 = en_2 \frac{1}{1 + \frac{g_{a2}}{g_{n2}} \exp \left[\frac{e(\varphi_{\min} - S_2)}{kT} \right]}$$

соответственно. Поэтому отношение токов i_{n1} и i_{n2} обоих отрицательных ионов будет равно

$$\frac{i_{n1}}{i_{n2}} = \frac{n_1}{n_2} \frac{1 + \frac{g_{a2}}{g_{n2}} \exp \left[\frac{e(\varphi_{\min} - S_2)}{kT} \right]}{1 + \frac{g_{a1}}{g_{n1}} \exp \left[\frac{e(\varphi_{\min} - S_1)}{kT} \right]}. \quad (48.8)$$

Одинаковость атомов щелочных металлов позволяет установить равенство плотностей потоков молекул обоих сортов: $n_1 = n_2$. Действительно, если воспользоваться, например, калиевыми солями галогенов, то молекулярные пучки одинаковой плотности получим, уравнив токи положительных ионов калия. Отношения статистических весов атомного и ионного состояний для всех галогенов одинаково:

$$\frac{g_{a1}}{g_{n1}} = \frac{g_{a2}}{g_{n2}}.$$

Если $\varphi_{\min} > S$, как это, например, имеет место в случае всех галогенов и чистого вольфрама, то единицей в числителе и знаменателе можно пренебречь, и формула (48.8) приобретет следующий простой вид:

$$\frac{i_{n1}}{i_{n2}} = \exp \left[\frac{e(S_1 - S_2)}{kT} \right]. \quad (48.9)$$

В этом случае отношение токов отрицательных ионов сравниваемых галогенов определяется только значением разности энергий электронного сродства ($S_1 - S_2$) и температурой вольфрамовой нити T и не зависит от величины работы выхода ϕ . Абсолютное значение энергии электронного сродства атомов данного галогена можно получить, если достаточно точно известно значение энергии электронного сродства атомов другого галогена. Точность метода тем выше, чем меньше разность значений ($S_1 - S_2$) исследуемых элементов.

В табл. 8 приведены значения сродства некоторых элементов, определенные методом поверхностной ионизации [407—409].

Т а б л и ц а 8

Элемент	F	Cl	Br	J	Cu	Ag	Au	S	H
$S, \text{ эв}$	3,4	3,6	3,3	3,1	1,5	2,0	2,8	2,1	0,8

Отметим, что полученное в работе [408] значение электронного сродства атома водорода хорошо согласуется с вычисленным теоретическим значением $eS = 0,745 \text{ эв}$.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА [410, 411]

§ 49. Методы исследования явлений, происходящих при взаимодействии ионов с поверхностью тел

Явление испускания заряженных частиц при взаимодействии ионов с поверхностями твердых и жидких тел открыто еще в 1899 г. (Виллард [412]). Однако основные закономерности явлений, происходящих при этом взаимодействии, выяснены в исследованиях, проведенных за последние 10—15 лет. Изучение этих явлений получило особое развитие в последние годы, так как выяснилась их важность для ряда разделов техники физического эксперимента и областей новой техники (детекторы пучков ионов и быстрых нейтральных атомов, ионные двигатели, проблемы движения тел в ионосфере, некоторые вопросы осуществления управляемых термоядерных реакций и др.). Одной из причин отставания развития этой области эмиссионной электроники была трудность экспериментального изучения явлений. Во-первых, все эти явления оказались весьма чувствительными к состоянию поверхности мишеней и лишь успехи вакуумной техники, позволившие получать почти атомно-чистые поверхности, сделали возможным получение результатов, позволяющих подойти к выяснению механизма явлений. Во-вторых, эти явления сложны, имеет место наложение нескольких одновременно происходящих процессов и их разделение оказалось не простым делом.

В большинстве исследований использовались ионы щелочных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ либо ионы инертных газов He^+ , Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ и Xe^+ , а также ионы ртути Hg^+ и водорода H^+ , H_2^+ , H_3^+ . В последние годы арсенал используемых ионов расширен: используются ионы Mg^+ , Ca^+ , Sr^+ , Ba^+ , Zn^+ , Cd^+ , N^+ , N_2^+ [413] и др. Для получения ионов служат ионные источники, работающие на использовании различных явлений (поверхностная ионизация,

термоионная эмиссия, ионизация пучком электронов, газовый разряд и др.). Для выделения ионов одного сорта пучок ионов, вытягиваемый из источника, можно сепарировать с помощью масс-монокроматора. Пучки быстрых нейтральных атомов получают путем резонансной перезарядки, пропуская пучок ионов, ускоренных в электрическом поле, через камеру перезарядки, наполненную разреженным газом или паром того же элемента, что и используемые ионы.

В качестве материалов мишеней в большинстве работ употреблялись тугоплавкие металлы (W, Mo, Ta, Ni) и тонкие пленки солей (NaCl, KCl). В последние годы исследовались полупроводники Ge и Si [414] и начато изучение массивных диэлектрических мишеней (стекло, монокристаллы солей [415]).

Для очистки поверхности металлических мишеней их длительно прогревают в вакууме при возможно более высокой температуре; использовалась также очистка катодным распылением в тлеющем разряде в инертных газах или путем бомбардировки ионным пучком (обычно в комбинации с прогревом), обновление поверхности жидких мишеней (Sn, Hg) сливанием. Однако атомно-чистые поверхности холодных мишеней даже в вакууме сохраняются лишь короткое время; например, время образования мономолекулярного слоя при полном прилипании падающих молекул в вакууме 10^{-8} *тор* составляет примерно несколько сотен секунд. Помимо загрязнения поверхности за счет адсорбции остаточных газов происходит ее загрязнение и самим ионным пучком — нейтрализовавшиеся ионы внедряются в приповерхностный слой мишени и адсорбируются на ее поверхности, изменяя свойства исследуемой мишени. Эти обстоятельства заставляют либо работать в сверхвысоком вакууме, либо вести исследования при высоких температурах мишени. В последнем случае на изучаемые явления накладывается термоэлектронная эмиссия. Разработаны измерительные схемы, позволяющие выделить токи исследуемых явлений на фоне тока термоэлектронной эмиссии, превосходящего их даже на несколько порядков [416]. Чтобы снизить загрязнение мишени пучком, а также уменьшить разрушение поверхности самой мишени, работают с ионными пучками очень малой плотности либо используют импульсные методы измерений (см. § 35). Стремление иметь дело с чистыми, неизменяющимися во время производства измерений мишенями, привело к использованию автоматики, позволяющей сильно сократить время измерений, по сравнению со временем снятия интересующей исследователя кривой по точкам. Так, например, для быстрого снятия кривой задержки тока с мишени, бомбардируемой ионами, используются установки с пилообразно меняющейся со временем разностью потенциалов мишеней — коллектор и фотографирование этой кривой, рисуемой электронным

лучом на экране осциллографа. Схема такой установки приведена на рис. 256, а. Пучок первичных ионов из источника ионов *ИИ* падает на мишень *М*, создавая поток вторичных заряженных частиц, попадающих на коллектор *К*. Генератор пилообразных

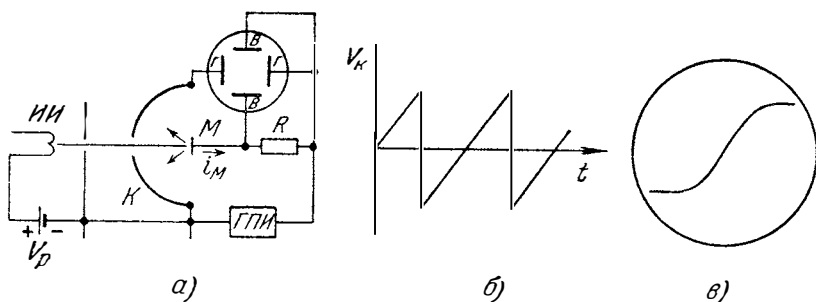


Рис. 256.

импульсов *ГПИ* создает между мишенью *М* и коллектором *К* разность потенциалов, меняющуюся со временем, как показано на рис. 256, б. Сигнал с сопротивления *R*, равный $Ri_M(t)$, подается на вертикально отклоняющие пластины *B* осциллографа. На горизонтально отклоняющие пластины *Г* подается то же пилообразное

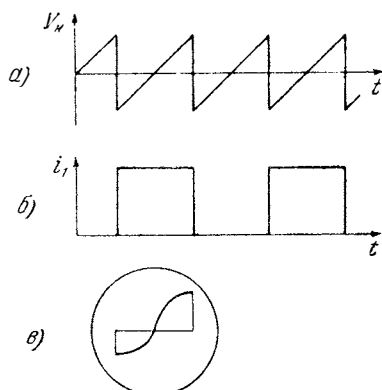


Рис. 257.

напряжение (или его часть). Электронный луч осциллографа нарисует кривую, ординаты которой пропорциональны мгновенным значениям коллекторного тока, а абсциссы — разностям потенциалов мишень — коллектор в те же моменты времени $V_K(t)$, т. е. кривую задержки (рис. 256, в). Некоторым неудобством при обработке фотографий кривых задержки, полученных в этой установке, является отсутствие на ней нулевой линии $i_M = 0$. Для ее получения надо после снятия кривой $i_M(V_K)$, разорвав цепь ми-

шень — коллектор, записать эту нулевую линию $i_M = 0$. Удобнее получать фотографии кривой задержки сразу с нулевой линией, используя метод двойной модуляции, т. е. модулируя и коллекторное напряжение V_K , и ток первичного ионного пучка i_1 , как показано на рис. 257, а и б. В промежутки времени, когда $i_1 \neq 0$, луч будет писать кривые задержки, а в промежутки времени,

когда $i_m = 0$ — нулевую линию. Еще удобнее оказался метод двойной модуляции в варианте, в котором первичный ток подается кратковременными импульсами длительностью t' , меньшей периода пилообразного напряжения τ , разделенными интервалами длительностью $t_1 \ll \tau$, как показано на рис. 258, б [417]. Кривая на экране осциллографа, будет иметь вид, показанный на рис. 258, в, т. е. осциллограмма будет содержать и кривую задержки, и нулевую линию, только нарисованные штрихами. Одним из существенных преимуществ этого варианта устройства является возможность разделения безынерционных и инерционных явлений, происходящих на мишени. Действительно, если коллекторные токи не содержат инерционной составляющей, то в промежутки времени, когда $i_1 = 0$, также и $i_m = 0$, т. е. штрихи, соответствующие этим промежуткам, будут лежать полностью на нулевой линии. Если же имеется составляющая тока на коллектор, исчезающая не одновременно с прекращением импульса первичного тока, то во время пауз i_m не сразу спадает до нуля.

Применение модуляции позволило сократить время получения кривых задержки до долей секунды.

Как указано выше, при бомбардировке поверхностимишени ионами, на ней, вообще говоря, одновременно протекают несколько различных процессов, в результате которых от мишени отлетают частицы различных энергий и различной природы (электроны, положительные и отрицательные ионы различных элементов и соединений, нейтральные атомы как в основном, так и в возбужденном состоянии, фотоны). Необходимо раздельное изучение потоков разных частиц. Регистрация потока заряженных частиц раздельно от потока нейтральных, очевидно, не представляет трудностей, так как в электрическом токе последние не участвуют. Подавая на коллектор достаточный отрицательный потенциал, т. е. задерживая все вторичные электроны и отрицательные ионы, вытягивая все положительные ионы, можно измерить коэффициент положительной ионно-ионной эмиссии k_+ . В отсутствие отрицательных ионов при подаче достаточного положительного потенциала V_k аналогично можно измерять коэффициент ионно-электронной эмиссии γ . Однако при

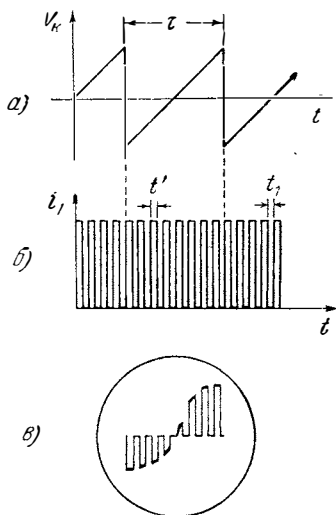


Рис. 258.

этом из кривой $i_m(V_k)$ нельзя получить в отдельности распределения электронов и ионов по энергиям, так как коллекторный ток $i(V_k)$ складывается, вообще говоря, из алгебраической суммы токов ионов $i_p(V_k)$ и электронов $i_e(V_k)$. Можно запереть электронный ток магнитным полем, перпендикулярным к электрическому, и таким образом измерить k_- . Укажем также на возможность разделения вторичных частиц по различию их времен пролета от мишени до коллектора, использованную в работе [415]. Для раздельного исследования эмиссии ионов одинакового знака, но различной природы применяется масс-спектроскопическая сепарация их.

§ 50. Потенциальная ионно-электронная эмиссия

Как было указано в § 12, при взаимодействии ионов с поверхностью тела наблюдается эмиссия электронов, характеризуемая коэффициентом ионно-электронной эмиссии, равным отношению числа эмитированных электронов n_e к числу попавших за то же время на ту же поверхность мишени ионов n_p , т. е. $\gamma = \frac{n_e}{n_p}$. Для однозарядных ионов $\gamma = \frac{n_e}{n_p} = \frac{en_e}{en_p} = \frac{i_e}{i_p}$, где i_e и i_p — сила тока электронов, идущих от эмиттера, и сила тока ионов, падающих на эмиттер. В случае эмиссии под воздействием ионов с зарядом $z'e$, очевидно, $\gamma = \frac{n_e}{n_p} = z' \frac{i_e}{i_p}$. В том же § 12 упомянуто, что эмитруемые электроны возникают в результате двух различных процессов: процесса, связанного с возбуждением электронов тела за счет кинетической энергии падающего иона, и процесса, обусловленного возбуждением электронов тела за счет потенциальной энергии электронов эмиттера в поле иона. Первый вид эмиссии мы будем называть кинетической, а второй — потенциальной ионно-электронной эмиссией и характеризовать каждую из них своими коэффициентами кинетической и потенциальной эмиссии γ_k и γ_n соответственно. При наличии обоих типов эмиссии измеряемый на опыте полный коэффициент γ равен их сумме: $\gamma = \gamma_k + \gamma_n$. В этом параграфе мы рассмотрим основные закономерности и механизм потенциальной ионно-электронной эмиссии.

Это явление было открыто в 1928 г. Пеннингом [418]. Исследуя зависимость γ от энергии падающих ионов E_p , он обнаружил, что для некоторых сортов ионов и типов мишеней ординаты кривой $\gamma(E_p)$ при приближении E_p к нулю стремятся не к нулю, но к некоторому конечному значению γ_{n0} (рис. 259,а). Это показало, что существует испускание электронов, не связанное с кинетической энергией падающих ионов. Так, например, при взаимодействии

ионов He^+ с никелевой мишенью $\gamma_{n0} = 0,09$. Эта величина и есть, очевидно, $\gamma_n(E_p = 0)$. (Заметим, что сильное возрастание γ с увеличением E_p и малые значения γ_n , полученные в этой работе, обусловлены недостаточной чистотой поверхности исследуемой мишени.) Обстоятельное исследование потенциальной ионно-электронной эмиссии с достаточно чистых мишеней ведется примерно с 1953 г. (работы Хегструма [419, 559], а также других исследователей [420]). На рис. 259, б приведены зависимости $\gamma_n(E_p)$ для W, полученные при бомбардировке его ионами, указанными на рисунке, по данным этих более поздних работ, в которых поверхность мишени была достаточно чистой.

Еще в ранних работах было установлено, что потенциальная ионно-электрон-

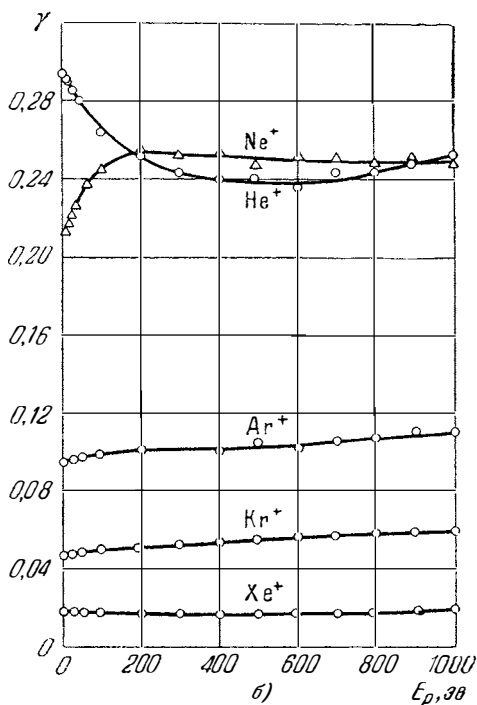
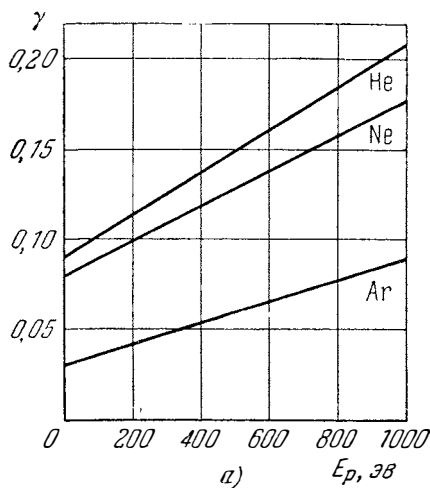


Рис. 259.

ная эмиссия имеет место лишь для ионов таких элементов и таких мишеней, для которых выполняется соотношение

$$V_i \geq 2\phi, \quad (50.1)$$

где V_i — ионизационный потенциал атома, а ϕ — работа выхода мишени. Не рассматривая детальный механизм процесса, соотношение (50.1) легко получить из закона сохранения энергии. Действительно, до процесса эмиссии некоторая пара электронов внутри эмиттера обладала энергиями $E' < 0$ и $E'' < 0$. После

эмиссии один из них, нейтрализовавший ион, оказался в состоянии с энергией $-eV_i$, а второй, вылетевший из эмиттера, — с энергией $\frac{1}{2}mv^2 > 0$. По закону сохранения энергии должно выполняться равенство

$$E' + E'' = -eV_i + \frac{1}{2}mv^2. \quad (50.2)$$

Так как $\frac{1}{2}mv^2 \geq 0$, то

$$E' + E'' \geq -eV_i.$$

Но при достаточно низкой температуре в теле имеются электроны с энергиями, лишь меньшими уровня электрохимического потенциала $E_0 = -e\phi$, т. е.

$$E' \leq -e\phi \quad \text{и} \quad E'' \leq -e\phi.$$

Поэтому

$$E' + E'' \leq -2e\phi.$$

Отсюда

$$-2e\phi \geq -eV_i \quad \text{или} \quad V_i \geq 2\phi.$$

Заметим, что этот вывод не совсем точен; в нем молчаливо предполагалось, что кинетические энергии иона до нейтрализации и атома после нейтрализации равны. Однако силы, действующие на ион, приближающийся к металлу, и на атом, удаляющийся от него, неодинаковы. Поэтому кинетические энергии атомной частицы до и после процесса потенциальной ионно-электронной эмиссии не будут в точности равны и это, очевидно, следует учитывать в балансе энергии по (50.2).

Наибольшими ионизационными потенциалами обладают атомы инертных газов. Поэтому в подавляющем большинстве работ потенциальная ионно-электронная эмиссия исследовалась для ионов этих элементов. Было показано наличие этого вида эмиссии и для ионов металлов Zn^+ и Cd^+ , имеющих большие потенциалы ионизации [413]. Ионы щелочных металлов, ионизационные потенциалы которых относительно невелики, почти для всех мишеней не дают потенциальной ионно-электронной эмиссии. Это дает возможность изучать кинетическую ионно-электронную эмиссию, не осложненную потенциальной.

Из (50.2) следует, что наибольшее значение $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max}$ получают электроны, возникающие в результате процесса перехода двух электронов с наибольшими энергиями E' и E'' , т. е. пренебрегая тепловым возбуждением, при $E' = E'' = -e\phi$, поэтому

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = e(V_i - 2\phi). \quad (50.3)$$

Действительно, опыт показывает, что энергетический спектр эмитированных электронов — сплошной, и при $E_p \leq \sim 40$ эв ограничен максимальной энергией, удовлетворительно согласующейся с (50.3), т. е.

$$0 \leq \frac{1}{2}mv^2 \leq e(V_i - 2\varphi)$$

(при больших E_p обнаруживаются и электроны с несколько большими энергиями: объяснение этому дано в теории Хегструма).

Опыт показал, что для различных пар мишень — ион γ_p тем больше, чем больше величина $(V_i - 2\varphi)$ для них. На рис. 260 иллюстрируется эта зависимость, составленная автором [421] по данным разных исследователей. С этим обстоятельством связан и тот факт, что γ_p тем больше, чем больше заряд иона (кратность ионизации) [422], т. е.

$$\gamma_p(A^+) < \gamma_p(A^{++}) < \gamma_p(A^{+++}).$$

Для мишеней, поверхность которых достаточно чистая, γ_p почти не зависит от энергии падающих

ионов E_p , т. е. $\frac{d\gamma_p}{dE_p} \approx 0$. Величина γ_p при $(V_i - 2\varphi)e \gg kT$ не

зависит от температуры мишени,

если изменение ее не вызывает изменения состояния поверхности. При малых значениях разности $e(V_i - 2\varphi)$ коэффициент γ_p возрастает с повышением температуры [423]. Ионы изотопов одного и того же элемента при одинаковых E_p для данной мишени дают одинаковые γ_p [422].

Потенциальная эмиссия наблюдается не только при взаимодействии с поверхностью мишени ионов, но и метастабильных нейтральных атомов, если выполняется соотношение

$$eV_r \geq e\varphi, \quad (50.4)$$

аналогичное (50.1), где eV_r — уровень электрона в метастабильном состоянии. Эмиссия электронов при взаимодействии метастабильных атомов ртути с поверхностью никеля обнаружена даже раньше (Уэбб, 1924 г. [424]), чем потенциальная ионно-электронная эмиссия.

До последнего времени исследовалась потенциальная ионно-электронная эмиссия лишь металлических мишеней. В 1959 г.

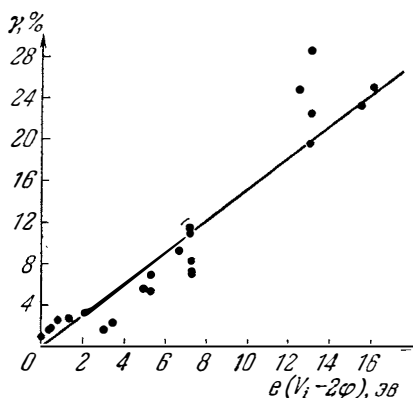


Рис. 260.

Г. М. Батановым [415] было обнаружено наличие этого явления и для диэлектрических мишеней (стекло № 46) при взаимодействии с ними ионов с достаточно высоким V_i (например, ионы гелия He^+ вызывали потенциальную эмиссию, а ионы аргона Ar^+ с меньшим, чем у He ионизационным потенциалом, не вызывали ее). Наблюдалась также потенциальная эмиссия с германия, кремния, арсенида галлия [560] и со щелочно-галогидных монокристаллов [561]. В отличие от металлов, для полупроводников

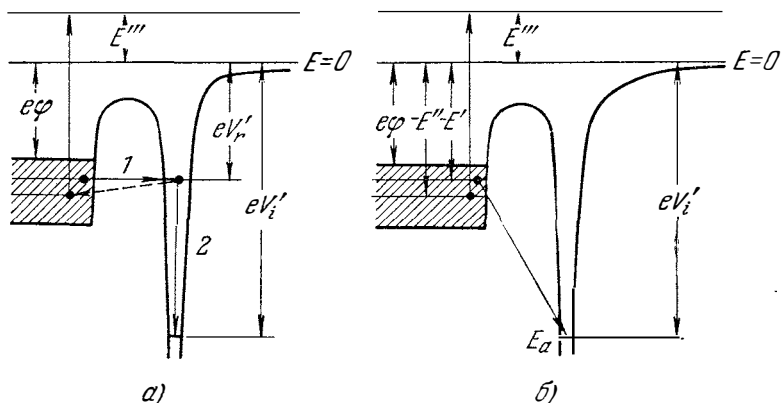


Рис. 261.

и диэлектриков в случае, если в процессе потенциальной эмиссии принимают участие только электроны основной зоны, соотношение (50.1) заменяется следующим:

$$V_i \geq 2 \frac{\Delta E_z + \chi_{\text{ср}}}{e}. \quad (50.5)$$

Первое объяснение механизма возбуждения электронов металла при потенциальной ионно-электронной эмиссии предложено Муном и Олифантом в 1930 г. [425]. Эти авторы полагали, что процесс возбуждения идет в два этапа. На первом этапе электрон из зоны проводимости металла изоэнергетически переходит в ион на некоторый резонансный уровень, соответствующий возбужденному состоянию атома (рис. 261, а). На втором этапе электрон атома может переходить на основной уровень с испусканием фотона либо передавая избыток энергии электрону проводимости металла. Подсчеты авторов привели их к выводу о том, что преобладает второй процесс. Если энергия возбужденных таким способом электронов будет больше нуля, $E > 0$, то они могут выходить через поверхность металла. Нетрудно заметить, что условие возможности этого процесса приводит к соотношению (50.1). Расчет

вероятности процесса по Муну и Олифанту на основе квантовой механики провел Месси [426]. Однако ряд упрощающих предположений, содержащихся в этих расчетах, делает результаты их очень грубыми (например, для γ_n Месси получил значение, равное единице). Слабым местом механизма Муна и Олифанта является предположение о наличии в атоме резонансного уровня; во многих случаях такое предположение не оправдывается, а потенциальная ионно-электронная эмиссия все же наблюдается.

Принятая ныне картина возбуждения электронов предложена в 1937 г. Ш. Ш. Шехтером [427]. По Шехтеру, электрон зоны проводимости металла переходит не на резонансный уровень в атоме, а сразу на уровень основного состояния с изменением его энергии на $(E' - E_a)$ (рис. 261, б). Освобождающаяся энергия может быть испущена в виде фотона. Однако с вероятностью на несколько порядков большей эта энергия может быть оже-процессом передана без испускания фотона другому электрону металла. Произойдет одноэлектронный изознергетический процесс перехода двух электронов проводимости металла из состояний с энергиями E' и E'' в новые состояния с энергиями $-eV_i$ и E''' , причем $E' + E'' = -eV_i + E'''$ (оже-нейтрализация [419]). Если $E''' > 0$, то такой электрон может выйти из мишени. Для зоммерфельдовской модели металла со свободными электронами Шехтер провел квантовомеханические расчеты и показал, что этот механизм в состоянии объяснить значения γ_n порядка десятков процентов. Очевидно, что такие переходы пары электронов могут происходить при любых соотношениях V_i и ϕ , если $V_i > \phi$. Однако при

$$\phi < V_i < 2\phi$$

энергия $E''' < 0$, и поэтому процесс перехода не сопровождается появлением эмитированного из мишени электрона.

Рассмотренный выше процесс возбуждения одного из электронов в состояния с $E''' > 0$ не требует наличия в атоме резонансных уровней, лежащих в области энергий, соответствующей заполненной части зоны проводимости. Конечно, если такой резонансный уровень имеется, то процесс может идти и в два этапа: переход электрона из металла на резонансный уровень и затем переход его на уровень основного состояния. Но и при этом выделяющаяся энергия с гораздо большей вероятностью будет передана оже-процессом другому электрону проводимости, чем испущена в виде фотона. (По Хегструму, на уровень основного состояния переходит электрон проводимости металла, передавая оже-процессом энергию электрону, перешедшему на резонансный уровень (оже-релаксация [419]).)

Следует указать, что и в этом рассмотрении имеется неточность. Уровень электронов в невозбужденном атоме, находя-

щемся вблизи поверхности металла, как указано в § 46, не равен $-eV_i$, где V_i — ионизационный потенциал свободного атома, но равен $-eV'_i$.

В дальнейшем теория Шехтера была усовершенствована и детализирована Хегструмом (в частности, им учтен указанный выше сдвиг уровня) и оказалась в состоянии объяснить почти все закономерности, полученные в опытах по изучению потенциальной ионно-электронной эмиссии металлов. Таким образом, потенциальная ионно-электронная эмиссия чистых металлических поверхностей имеет вполне удовлетворительную теорию. Однако многие стороны этого явления для металлических поверхностей, покрытых пленками адсорбированных газов, еще не получили объяснения: по-видимому, влияние пленок не сводится лишь к изменению работы выхода металлов. Имеются лишь первые попытки построения теории потенциальной ионно-электронной эмиссии полупроводников [428].

§ 51. Кинетическая ионно-электронная эмиссия

Как уже было сказано выше, закономерности ионно-электронной эмиссии существенно меняются в зависимости от состояния поверхности мишени, а именно, коэффициент γ уменьшается при очистке поверхности металла от загрязнений и адсорбированных атомов. Эту зависимость обнаружили еще в 1917 г. [429], и хотя в ряде последующих исследований стремились работать с чистыми поверхностями мишеней, но уровень техники эксперимента примерно до пятидесятих годов не позволял получить поверхности, близкие к атомно-чистым. Поэтому данные работ, выполненных до 1950 г., были противоречивы и не представляют значительной ценности для понимания механизма явления; в особенности это относится к кинетической ионно-электронной эмиссии при энергии ионов $E_p < 100$ кэв. При $E_p > 100-1000$ кэв ионно-электронная эмиссия, по-видимому, уже слабо зависит от состояния поверхности мишени. Впервые удалось исследовать кинетическую ионно-электронную эмиссию с металлов, имевших поверхность, достаточно близкую к атомно-чистой, М. А. Еремееву и его сотрудникам в 1951 г. [430]. Коэффициент γ_k при этом оказался в пределах точности измерений равным нулю в том диапазоне энергий E_p первичных ионов (до 1 кэв), в котором проводились исследования. Последующие работы как М. А. Еремеева и его сотрудников, так и других авторов подтвердили этот результат. При расширении диапазона E_p до значений в несколько кэв было обнаружено, однако, что $\gamma_k \approx 0$ лишь при значениях E_p , меньших некоторого порогового значения $(E_p)_{гр}$, зависящего от природы ионов и материала мишени (энергетиче-

ский порог кинетической ионно-электронной эмиссии). Значения скоростей ионов, соответствующие $(E_p)_{гр}$, лежат в интервале $10^6—10^7$ см·сек⁻¹.

Для иллюстрации на рис. 262 [431] показаны результаты измерений коэффициента γ для ионов калия, бомбардирующих вольфрам. Как видно, при $E_p < \sim 1500$ эв $\gamma = 0$, а затем в диапазоне $1500 \text{ эв} \leq E_p \leq 6000 \text{ эв}$ линейно возрастает с увеличением E_p ; таким образом, для этой системы $(E_p)_{гр} = 1500$ эв. На том же рис. 262 приведены результаты измерений γ для системы $(Ar^+ - W)$, в которой происходит и потенциальная ионно-электронная эмиссия. Здесь γ аддитивно складывается из γ_n , практически не зависящего от E_p , и $\gamma_k(E_p)$; отметим, что и энергетический порог кинетической эмиссии, и скорость роста γ_k с увеличением E_p для системы $(Ar^+ - W)$ те же, что и для системы $(K^+ - W)$.

Было показано, что и для кинетической ионно-электронной эмиссии с диэлектрических мишеней также имеется пороговая энергия $(E_p)_{гр}$ [415]. Для мишеней с не атомно-чи-

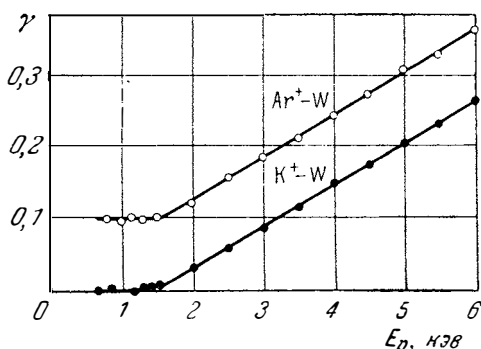


Рис. 262.

стыми поверхностями $\gamma_k \neq 0$ и при малых значениях E_p . Не вполне ясно, приводит ли наличие адсорбированных атомов чужеродных веществ к значительному снижению $(E_p)_{гр}$ или к исчезновению порога кинетической ионно-электронной эмиссии для них?

Зависимость γ_k от энергии падающих ионов E_p наиболее полно изучена для металлических мишеней. Как видно из рис. 262, начиная с $E_p = (E_p)_{гр}$, γ_k возрастает при увеличении E_p сначала линейно, т. е.

$$\gamma_k = a [E_p - (E_p)_{гр}].$$

Однако при дальнейшем увеличении E_p коэффициент γ_k возрастает более медленно, приблизительно пропорционально скорости иона v_p (т. е. $\sim E_p^{1/2}$), достигает наибольшего значения и затем падает при дальнейшем возрастании E_p . Для иллюстрации на рис. 263 приведена зависимость коэффициента γ_k при бомбардировке мишени ионами H^+ от скорости ионов [411].

Из вида кривой $\gamma_k(E_p)$ следует, что в качестве количественных характеристик явления кинетической ионно-электронной эмиссии для данной пары ион — мишень, по крайней мере для

области линейной зависимости $\gamma_K(E_p)$, рационально выбрать величины $(E_p)_{гр}$ и $\frac{d\gamma_K}{dE_p}$, а не значения γ_K , соответствующие некоторым фиксированным значениям E_p .

Спад $\gamma_K(E_p)$ в области больших E_p может вызываться или изменением механизма возбуждения электронов мишени при скоростях иона v_p , превышающих скорости движения электронов в атомах, или за счет большей глубины внедрения ионов в вещество мишени.

Для полупроводников и диэлектриков характер зависимости $\gamma_K(E_p)$ тот же, но значения γ_K и величины $\frac{d\gamma_K}{dE_p}$ значительно больше,

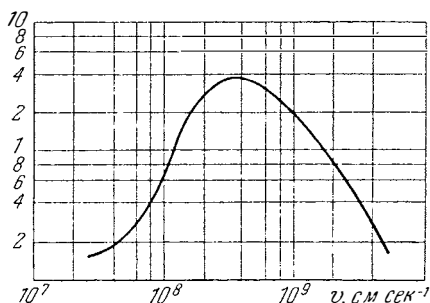


Рис. 263.

чем для металлов. Так, для

металлов $\frac{d\gamma_K}{dE_p}$ меняется от 0,135 электронов на $\kappa эв$ ($эл \cdot \kappa эв^{-1}$) (для ионов N^+ и N_2^+) до 0,03 $эл \cdot \kappa эв^{-1}$ (для ионов Cs^+), а, например, для монокристалла KCl и ионов K^+ $\frac{d\gamma_K}{dE_p} = 2,4 \text{ } эл \cdot \kappa эв^{-1}$ [415].

Лишь для германия и кремния, по данным работы [414],

величины γ_K и $\frac{d\gamma_K}{dE_p}$ того же

порядка, что и для металлов. Сравнительно высокие значения γ_K для эффективных эмиттеров вторичных электронов (сплавные катоды AgMg и CuBe в активированном состоянии [432]) обусловлены наличием полупроводниковой пленки окислов щелочноземельных металлов на их поверхности. Величина γ_K , так же как и γ_n , при $e(V_i - \phi) \gg kT$ не зависит от температуры T мишени, если изменение T не сопровождается изменением свойств поверхности.

Коэффициент γ_K зависит от природы ионов. Для металлических мишеней и ионов щелочных металлов γ_K и $\frac{d\gamma_K}{dE_p}$ убывают от Li^+ к Cs^+ [410]. Для германия по данным работы [414], однако, $\frac{d\gamma_K}{dE_p}(Li^+) < \frac{d\gamma_K}{dE_p}(K^+)$. Для ионов инертных газов $\frac{d\gamma_K}{dE_p}$ также убывает от иона He^+ к иону Xe^+ . Для данной мишени и частиц данного изотопа определенного элемента γ_K практически не зависит от зарядового состояния частицы при заданной энергии, т. е.

$$\gamma_K(A) = \gamma_K(A^+) = \gamma_K(A^{++}) = \dots$$

Лишь для необезгаженных мишеней, как впервые обнаружено в работе [433], коэффициент γ_k для отрицательных ионов J^- и Na^- оказался примерно в четыре раза больше, чем для одноименных положительных ионов J^+ и Na^+ . Это обстоятельство объясняется авторами разрушением отрицательных ионов при ударе о поверхность мишени и освобождением слабосвязанных электронов с уровней сродства $-eS$. Этот факт подтвержден для ряда отрицательных ионов [458]; в этой же работе показано, что при обезгаживании поверхностей γ_k уменьшается и для отрицательных ионов, и для положительных. При этом величины γ_k для ионов обоих знаков делаются в пределах точности измерений одинаковыми.

Важным результатом является установление того факта, что γ_k для положительных ионов щелочных металлов и соседних с ними благородных газов, при равной энергии E_p , одинаковы [421, 410] (см. рис. 262):

$$\gamma_k(Na^+) = \gamma_k(Ne^+); \quad \gamma_k(K^+) = \gamma_k(Ar^+); \quad \gamma_k(Cs^+) = \gamma_k(Xe^+).$$

По У. А. Арифову [410], это обстоятельство связано лишь с примерным равенством масс соответствующих ионов Na^+ и Ne^+ , K^+ и Ar^+ , Cs^+ и Xe^+ . По Н. Н. Петрову [413], причиной этого является не только равенство масс. Если ионы благородных газов при приближении к поверхности мишени успевают нейтрализоваться, то электронные оболочки Na^+ и Ne , K^+ и Ar , Cs^+ и Xe в момент соударения оказываются одинаковыми. Равенство γ_k есть следствие не только равенства масс ударяющихся частиц, но и одинаковости строения электронных оболочек их в момент соударения с поверхностью мишени. Веским подтверждением этого положения являются результаты опытов [413] по измерению γ_k для K^+ , Ar^+ и Ca^+ , показавшие, что $\gamma_k(K^+) = \gamma_k(Ar^+)$, но

$$\gamma_k^+(Ca^+) \neq \gamma_k^-(K^+) \quad \text{и} \quad \gamma_k(Ar^+).$$

Хотя массы атомов K , Ar и Ca достаточно близки друг к другу, но структуры электронных оболочек Ca^+ и, например, K^+ , различны. По-видимому, этим же объясняется зарядовая независимость γ_k . Независимо от того, в каком зарядовом состоянии находился ион вдали от поверхности, он приходит к ней в одном и том же состоянии, с одинаковым строением электронных оболочек.

Величины γ_k для ионов разных изотопов данного элемента достаточно близки друг к другу, по-видимому, при одинаковых скоростях v_p бомбардирующих ионов (а не при одинаковых E_p).

При бомбардировке мишеней молекулярными ионами $(AB)^+$ наблюдается кинетическая ионно-электронная эмиссия

с коэффициентом $\gamma_K(AB)^+$, равным сумме коэффициентов $\gamma_K(A^+)$ и $\gamma_K(B^+)$:

$$\gamma_K(AB)^+ = \gamma_K(A^+) + \gamma_K(B^+),$$

где $\gamma_K(A^+)$ и $\gamma_K(B^+)$ — значения этих коэффициентов при скоростях атомных ионов $v_p(A^+)$ и $v_p(B^+)$, равных скоростям молекулярного иона $v_p(AB)^+$. Например, по данным работ [413] и [434],

$$\gamma_K(H^+) : \gamma_K(H_2^+) : \gamma_K(H_3^+) = 1 : 2 : 3$$

и

$$\gamma_K(N^+) : \gamma_K(N_2^+) = 1 : 2,$$

где все γ_K соответствуют одинаковым скоростям ионов H^+ , H_2^+ , H_3^+ или ионов N^+ , N_2^+ . Эти закономерности легко объясняются,

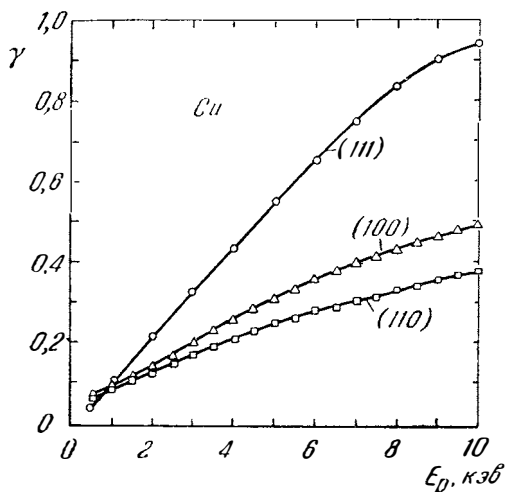


Рис. 264.

если исходить из предположения о том, что молекулярные ионы при ударе диссоциируют на атомные частицы, движущиеся с той же скоростью, что и молекулярный ион, и эти частицы вызывают кинетическую ионно-электронную эмиссию каждая сама по себе. Но, например, при диссоциации H_2^+ образуются H^+ и H , а не $2H^+$. Очевидно, $\gamma_K(H_2^+) = 2\gamma_K(H^+)$ лишь при зарядовой независимости γ_K . Такие простые закономерности, однако, имеют место, по-видимому, лишь для молекулярных ионов, состоя-

щих из небольшого числа атомов. Например, при бомбардировке активированной медно-бериллиевой мишени ионами $(C_{14}H_{10})^+$ с $E_p = 9$ кэВ наблюдалась электронная эмиссия с коэффициентом γ_K , всего лишь в два раза большим, чем при бомбардировке атомными ионами Hf^+ той же энергии и почти той же массы [435].

Подавляющее большинство исследований ионно-электронной эмиссии металлов выполнено с поликристаллическими мишенями. Лишь в последние годы явление изучалось на гранях монокристаллов. Так, в работе [436] измерены значения γ для граней (110), (100) и (111) меди, алюминия, серебра, никеля и молибдена при бомбардировке их однозарядными ионами инертных газов

(Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ и Xe^+) с энергиями от 1 до 10 кэв. Обнаружена зависимость γ от структуры грани, т. е. $\gamma = \gamma_{ihl}$, особенно резкая при больших E_p . На рис. 264 приведены кривые зависимости $\gamma_{ihl}(E_p)$ для меди при бомбардировке ее ионами аргона.

Коэффициент γ для поликристаллических металлических мишеней при малых E_p , когда глубина внедрения ионов, по-видимому, меньше, чем возможная глубина выхода возбужденных электронов, не зависит от угла падения ионного пучка на мишень. При больших значениях E_p для таких мишеней обнаруживается монотонное возрастание γ при увеличении угла α падения пучка ионов: $\frac{d\gamma}{d\alpha} > 0$.

В последние годы исследована угловая зависимость $\gamma(\alpha)$ для монокристаллов; в работе [437] эта зависимость исследовалась для граней металлов Cu, Ni и Zn при бомбардировке ионами инертных газов, атомного и молекулярного азота, атомного и молекулярного водорода при энергиях $E_p = 15-25$ кэв, а в работе [438] для германия при бомбардировке ионами щелочных металлов при $E_p = 3 \div 7$ кэв. Эти исследования обнаружили немонотонность зависимости $\gamma(\alpha)$; зависимость изображается кривой с максимумами и минимумами. На рис. 265 для примера приведен график $\gamma(\alpha)$, полученный для образца монокристаллического германия, вырезанного так, что нормаль к поверхности мишени лежала в плоскости (110) и составляла угол 11° с направлением (111), бомбардируемого ионами калия при $E_p = 6$ кэв и температуре мишени $T = 750^\circ \text{C}$ [438]. Строго говоря, в работе [438], как и в работе [437], измерялась угловая зависимость тока не только электронов, но и быстрых отраженных ионов; однако анализ, проведенный в работе [438], показывает, что характер зависимости только электронного тока тот же, что и на приведенных в работах графиках. Положение минимумов на кривых $\gamma(\alpha)$ соответствует направлениям пучка падающих ионов, совпадающим с кристаллографическими направлениями в монокристаллах с малыми индексами Миллера (ikl); в этих направлениях кристалл наиболее «прозрачен», и ионы могут легче проникать в глубь монокристалла, не испытывая столкновений с узлами кристаллической решетки. В работе [437] показано, что при повы-

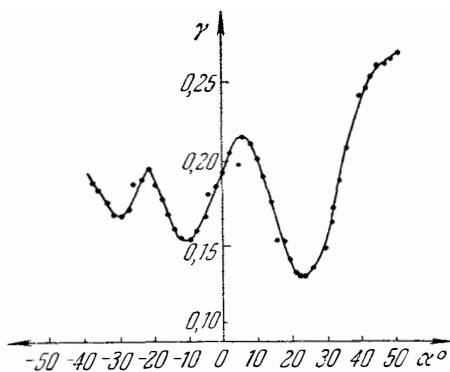


Рис. 265.

шении температуры кристалла и, следовательно, амплитуды тепловых колебаний его узлов, кривая $\gamma(\alpha)$ несколько сглаживается.

Распределение эмитированных электронов по направлениям вылета для поликристаллических мишеней следует закону косинуса.

Энергетический спектр электронов ионно-электронной эмиссии — сплошной, похожий на максвелловское распределение, простирающийся от энергии, равной нулю, до энергии в 20—30 эв; средняя энергия эмитированных электронов равна нескольким эв. Форма кривой распределения меняется в зависимости от состояния поверхности и других условий опыта (например, природы иона). Но существенно то, что в данных условиях этот спектр практически не зависит от E_p .

Статистика ионно-электронной эмиссии исследована в работе [439]; показано, что вероятности $p(n)$ освобождения данного числа n электронов при попадании на мишень единичных ионов выражаются формулой Пуассона:

$$p(n) = \frac{\gamma^n}{n!} \exp[-\gamma].$$

Перейдем к рассмотрению физического механизма кинетической ионно-электронной эмиссии.

Первая из теорий кинетической ионно-электронной эмиссии была предложена в 1923 г. П. Л. Капицей [440]. Согласно этой теории удар иона о мишень приводит к кратковременному локальному разогреву небольшой области вблизи поверхности мишени до высокой температуры. Эта область испускает кратковременный импульс термоэлектронного тока, наблюдаемый нами как акт кинетической ионно-электронной эмиссии (термическая теория). Однако последующие расчеты [441] показали, что если удар иона и может разогреть некую область решетки мишени, то из-за неблагоприятного для обмена энергией между ионами решетки и электронами в ней соотношения масс иона M_i и электрона m_e ($\frac{M_i}{m_e} \gg 1$) за короткое время существования высокой температуры решетки электронный газ не успеет сколько-нибудь заметно повысить свою температуру. По той же причине, очевидно, невозможно и непосредственное нагревание электронного газа путем соударений электронов с движущимся ионом. Но ведь термоэмиссия определяется, естественно, именно мгновенным значением не температуры решетки, а температуры электронного газа в ней. Поэтому токи термоэмиссии будут исчезающе малы. Теория П. Л. Капицы оказалась не в состоянии объяснить наблюдавшиеся на опыте значения γ_k . Были предложены и другие варианты термической теории (Н. Д. Моргулис, С. В. Измай-

лов [442]), но все они оставлены по той же причине, что и теория П. Л. Капицы.

П. Л. Капица указывал и на другой возможный механизм возбуждения электронов тела, а именно, ударную ионизацию атомов или ионов решетки (ударно-ионизационная гипотеза). Ее развивали К. Зоммермейер [441], Н. Д. Моргулис, М. Е. Гуртовой [443]. Эта гипотеза, однако, не была развита в теорию, допускающую сравнение с опытом.

Я. И. Френкель [444] предложил теорию, которую можно назвать механической. По этой теории ядро быстрого иона, сталкиваясь с ядром атома мишени, резко тормозится и «стряхивает» свои электронные оболочки. Поток «стряхнутых» электронов и проявляется как кинетическая ионно-электронная эмиссия. Расчеты показали, однако, что даже если все соударения будут центральные и все «стряхнутые» электроны выйдут из мишени, то величины γ_k , определяемые этим механизмом, оказываются много меньшими, чем γ_k , наблюдаемые на опыте. Так, например, для $E_p = 10^4$ эв теория Я. И. Френкеля дает $\gamma_k \approx 3 \cdot 10^{-3}$ вместо наблюдаемых на опыте значений γ_k порядка нескольких десятых.

Г. М. Авакьянц [445] предложил, по-существу, вариант теории «стряхивания» электронов при резком ускорении ядер сталкивающихся частиц, видоизменив механизм «стряхивания». По Г. М. Авакьянцу, ядро иона при торможении и ядро атома при ускорении испускают «псевдокванты», т. е. фотоны, которые, однако, не выходя за пределы атома и иона, испытывают внутреннюю конверсию на их электронах, возбуждая последние. Однако и эта (радиационная) теория для $E_p = 1$ кэв приводит к значениям $\gamma_k \sim 10^{-3}$.

Помимо малых значений γ_k , вытекающих из теорий «стряхивания», против этих теорий С. В. Измайлов [446] выдвигает следующее возражение. Теория «стряхивания» основывается на расчетах А. Б. Мигдала [447] ускорения ядра атома при ударе о него нейтрона, который не оказывает воздействия на электронные оболочки атома. При соударении атомных частиц происходит в первую очередь взаимодействие их электронных оболочек, их взаимное торможение. «Столкновение» ядер происходит не только в результате их взаимодействия друг с другом, но и с заторможенными электронными оболочками. Поэтому расчеты А. Б. Мигдала вообще не могут применяться к столкновению атомных частиц.

В соответствии с этим С. В. Измайлов развил свою радиационную теорию, рассматривающую возбуждение свободных электронов металла квантами и квазиквантами тормозного поля иона при его мгновенном торможении. Недостатком теории С. В. Измайлова является неспособность ее объяснить значения γ_k в

основной области энергий E_p и противоречие выводов теории с экспериментально обнаруженной независимостью γ_k от зарядового состояния бомбардирующей частицы.

Современные представления о механизме кинетической ионно-электронной эмиссии металлов высказаны в работе Н. Н. Петрова [449] и в работе Э. С. Парилиса и Л. М. Кишиневского [450]. В обеих работах процесс рассматривается как двухэтапный. Сначала идет процесс превращения части кинетической энергии иона в энергию возбуждения электронов заполненных зон за счет взаимодействия электронных оболочек сталкивающихся частиц. При этом в соответствующей зоне образуется дырка. Затем происходит рекомбинация дырки и электрона проводимости металла с передачей выделяющейся энергии оже-процессом еще одному электрону проводимости, который и эмитируется из мишени. В работе [449] содержится лишь качественная картина явления и нет указания на механизм возбуждения электронов при соударении. В работе [450] проведены расчеты, дело доведено до состояния теории. В качестве механизма превращения части кинетической энергии сталкивающихся частиц в энергию возбуждения электронов принимается механизм, предложенный О. Б. Фирсовым [451] при рассмотрении соударений атомных частиц. При сближении ядер сталкивающихся частиц происходит деформация и перекрытие их электронных оболочек, и частицы образуют на время соударения как бы квазимолекулу. При этом кинетическая энергия соударяющихся частиц превращается в потенциальную энергию их сил отталкивания вследствие возрастания полной энергии электронов системы. Так как скорости движения ядер малы по сравнению со скоростями электронов (критерий Бора), то изменение электронной конфигурации, а следовательно, и изменение потенциальной энергии сил отталкивания, происходит почти адиабатически, т. е. эта конфигурация, энергия и силы отталкивания почти однозначно определяются в любой момент времени лишь природой частиц и мгновенным значением радиус-вектора $R(t)$, соединяющего ядра сталкивающихся частиц. Если бы указанные изменения происходили совершенно адиабатически, то соударение было бы совершенно упругим, так как после столкновения конфигурации электронных оболочек частиц стали бы такими же, как и до столкновения. Поэтому и энергии электронов остались бы неизменными, и суммы кинетических энергий частиц до и после столкновения были бы одинаковыми. Силы отталкивания во время сближения частиц направлены против относительных скоростей их, уменьшая эти скорости. Во время разлета частиц силы направлены в сторону относительных скоростей, увеличивая их. Никакого превращения части кинетической энергии во внутреннюю энергию возбуждения электронов

в результате удара не произошло бы, соударение было бы совершенно упругим.

В работе [451] указана следующая причина не полной адиабатичности при соударении. Сталкивающиеся частицы обмениваются электронами. При этом электрон первой частицы, уходя из нее во вторую, уносит средний импульс $\overline{mv}_1$, где $\overline{v}_1 = V_1$ — скорость движения этой первой частицы. Попадая в электронное облако второй частицы, он приобретает средний импульс $\overline{mv}_2 = mV_2$, т. е. обмен сопровождается передачей импульса $m(V_1 - V_2) = m\dot{R}(t)$ электронному облаку второй частицы, а вследствие связи ее электронов с ядром и всей частице в целом. При этом передаваемый (в среднем) импульс уже зависит не только от $R(t)$, но и от $\dot{R}(t)$. Но передача импульса от одной частицы к другой этим механизмом приводит к существованию сил взаимодействия, уже не «конфигурационного» типа, т. е. сил, зависящих не только от $R(t)$, но и сил, аналогичных силам трения, зависящим от $\dot{R}(t)$.

Существенно указать на то, что эти силы все время направлены против относительных скоростей частиц и на протяжении всего процесса соударения уменьшают скорости. Эти силы и делают соударение не совершенно адиабатическим, приводят к превращению части механической энергии сталкивающихся частиц во внутреннюю энергию их, к разогреву электронов системы за счет превращения части кинетической энергии в энергию разогрева. Используя статистическую модель атомных частиц по Томасу — Ферми, О. Б. Фирсов смог рассчитать кинетическую энергию, превращающуюся за время одного столкновения в энергию возбуждения электронов ΔE , как функцию суммы зарядов ядер сталкивающихся частиц $e(Z_1 + Z_2)$, относительной скорости их v_0 , расстояния R_0 наибольшего сближения и параметра соударения (прицельного расстояния) b , т. е.

$$\Delta E(b) = \Delta E[e(Z_1 + Z_2), v_0, R_0].$$

Этот механизм будет действовать лишь для электронов, выравнивающих свою среднюю скорость со скоростью частицы, в которой он находится, т. е. для связанных с соударяющимися частицами электронов, а не для свободных электронов.

Хотя состояние электронов в атомных остовах узлов кристаллической решетки металла нельзя, строго говоря, рассматривать такими же, как и у изолированных атомов, однако для электронов, кроме электронов проводимости, различия невелики, и поэтому по [450] и процесс возбуждения электронов всех зон, кроме зоны проводимости, при столкновении иона с отдельным узлом решетки, можно рассчитывать по О. Б. Фирсову. Но связанные

электроны этих зон могут совершать лишь междузонные переходы. В результате столкновения некоторые электроны заполненных зон возбуждаются в зону проводимости, а в ранее заполненной зоне появляются дырки.

Отсюда непосредственно следует существование энергетического порога возбуждения электронов этим механизмом. Действительно, если передаваемая за время соударения энергия $\Delta E(\rho)$ даже при $\rho = 0$ (центральный удар) при некотором v_0 меньше, чем энергия, соответствующая разности уровня Ферми E_0 и верха основной зоны E_2 , то такое соударение не способно возбудить электроны этой зоны в зону проводимости. Лишь начиная с v_0 , которым соответствует $\Delta E_{\max} = E_0 - E_2$, ионы способны возбуждать электроны тела этим механизмом.

Расчеты показывают, что вероятность возбуждения в области малых v_0 с достаточной точностью пропорциональна v_0^3 , т. е. пропорциональна E_p , а в области больших v_0 ($v_0 > 3 \times 10^7$ см·сек⁻¹) — пропорциональна v_0 , т. е. $E_p^{1/2}$.

Вероятность соударения очевидно пропорциональна $2\pi\rho^2 d\rho$ (если ρ лежит в пределах от ρ до $\rho + d\rho$), т. е. наиболее вероятны столкновения с большими ρ , соответствующие малым $E(\rho)$. Поэтому и те соударения, для которых $\Delta E(\rho) \geq E_0 - E_2$, будут возбуждать электроны в зону проводимости, в основном на уровне, близкие к E_0 , т. е. создавать возбужденные электроны, не способные еще преодолеть барьер работы выхода и выйти из тела в качестве частиц ионно-электронной эмиссии.

Однако это не означает, что эмиссия будет отсутствовать. Действительно, в результате соударения в основной зоне образуется дырка, которая может рекомбинировать с электроном зоны проводимости. Освобождающаяся при этом энергия, как упомянуто выше, процессом Оже может быть передана еще одному электрону зоны проводимости, аналогично второму этапу процесса потенциального вырывания (см. § 50). Этот же возбужденный электрон и может участвовать в кинетической ионно-электронной эмиссии. Таким образом, вторые этапы процессов как потенциальной, так и кинетической ионно-электронной эмиссии одинаковы.

§ 52. Ионно-ионная эмиссия

Явление положительной ионно-ионной эмиссии было открыто в 1915 г. Кемпбеллом [452]. В полном ионном потоке, идущем от мишени, могут присутствовать ионы тройного происхождения. Во-первых, часть ионов первичного пучка рассеивается на поверхности мишени, причем некоторые из них рассеиваются в заряженном состоянии (рассеянные ионы). Во-вторых, первичный ионный пучок может вызывать катодное распыление как веще-

ства мишени, так и находящихся на ее поверхности чужеродных атомов различных загрязнений, в том числе и создаваемых первичным пучком. Часть атомов будет распыляться в виде ионов (распыленные ионы). Для чистых металлов при $E_p < \sim 10$ кэв распыление в виде ионов мало [466, 574], поэтому для чистых металлических мишеней эту компоненту эмиссии можно практически не учитывать. В-третьих, ионы первичного пучка могут внедряться в глубь мишени или адсорбироваться на ее поверхности, а внедренные или адсорбированные атомы могут испаряться. При этом по законам поверхностной ионизации часть их испарится в виде ионов (испаренные ионы). Эта часть ионной эмиссии инерционна, что позволяет отделить ее от других, безынерционных составляющих ионного потока, используя, например, импульсные методы исследования. Последняя группа ионов, впрочем, не относится к ионно-ионной эмиссии.

Ионно-ионная эмиссия, так же как и ионно-электронная эмиссия, очень чувствительна к состоянию поверхности мишени. Адсорбированные пленки, составляющие доли мономолекулярного

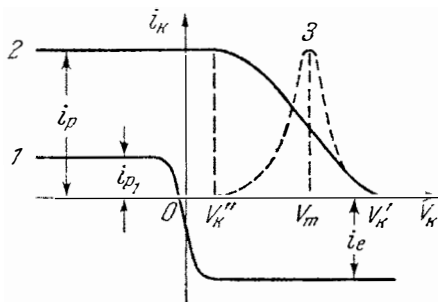


Рис. 266.

слоя, весьма резко сказываются на закономерностях отражения ионов. В связи с этим многочисленные работы, выполненные примерно до 1950 г., в которых не удавалось получить достаточную чистоту поверхности, были весьма противоречивы и ныне в большой мере утратили свое значение. Можно указать следующие основные закономерности рассеяния ионов на таких мишенях, покрытых тонкими пленками чужеродных атомов. (Большинство этих исследований произведено с ионами щелочных металлов.) Коэффициент ионно-ионной эмиссии k для всех ионов и мишеней примерно одинаков (около 0,1); при возрастании энергии ионов E_p наблюдается его небольшой рост, т. е. $\frac{dk}{dE_p} > 0$. Кривая задержки тока на коллектор имеет вид, представленный кривой 1 на рис. 266. При положительных потенциалах на коллекторе эта кривая выходит на плато при $V_K \approx 40$ в. Это значит, что в энергетическом спектре отраженных ионов присутствуют лишь сравнительно медленные ионы с энергиями, не превышающими ~ 40 эв.

При переходе к чистым металлическим мишеням, как впервые было показано в работах М. А. Еремеева и сотрудников [430],

характер кривой задержки меняется в трех отношениях (это схематически изображено кривой 2 рис. 266). Во-первых, в области отрицательных потенциалов ток i_p возрастает; это означает, что коэффициент ионно-ионной эмиссии увеличивается. Так, например, для ионов калия на чистом вольфраме он достигает 0,7. При достаточно больших E_p коэффициент k данной пары ион — мишень для чистых металлических поверхностей в диапазоне $1 \text{ кэВ} \leq E_p \leq 10 \text{ кэВ}$ практически не зависит от энергии первичных ионов E_p . Во-вторых, установившиеся значения электронного тока i_e в области больших положительных потенциалов коллектора V_K уменьшаются, стремясь к нулю, вследствие исчезнове-

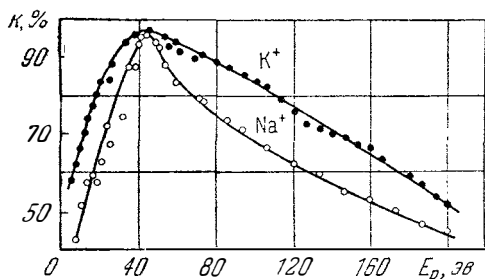


Рис. 267.

ния кинетической ионно-электронной эмиссии (если энергии первичных ионов были меньше пороговых значений, соответствующей появлению кинетической эмиссии). В-третьих, кривая задержки ионов начинает спадать при $V_K = V_K'' > 0$ и растягивается, заходя в область довольно больших задерживающих потенциалов. При этом предельные значения $E_{\text{пред}} = eV_K'$ оказываются пропорциональными энергии первичных ионов [453] (нахождение $E_{\text{пред}}$ несколько неопределенно из-за асимптотического приближения i_K к нулю). Это означает, что при очистке поверхности мишени энергетический спектр рассеянных ионов изменяется — он простирается от eV_K'' до eV_K' , т. е. исчезают медленные ионы и появляются быстрые рассеянные.

Кривая распределения рассеянных ионов по энергиям, получаемая дифференцированием кривой 2 рис. 266, схематически изображена пунктирной кривой 3 на том же рисунке 266. Энергия $E_m = eV_m$, соответствующая максимуму кривой 3, по данным многих работ пропорциональна энергии первичных ионов E_p .

Аналогичные результаты получены в работах У. А. Арифова с сотрудниками [410], а также у других авторов.

Исследование коэффициентов ионно-ионной эмиссии k показало, что k не зависит от E_p лишь при достаточно больших значениях E_p (но меньших $\sim 10 \text{ кэВ}$; см. ниже). При переходе к меньшим E_p наблюдается существенное возрастание k , в особенности для тех случаев, когда величины k при больших E_p малы. Эта зависимость $k(E_p)$ для ионов калия и натрия, рассеиваемых на вольфраме, изображена на рис. 267 [454]. В области

$E_p \sim 40 - 50$ эв наблюдается максимум кривой $k(E_p)$; при $E_p < 50$ эв обнаруживается убывание k с уменьшением E_p .

Направления скоростей рассеянных ионов даже для поликристаллической мишени при косых углах падения первичного пучка распределены в довольно широком диапазоне углов, лежащих вблизи некоторого направления около направления зеркального отражения. Коэффициент ионно-ионной эмиссии возрастает с увеличением угла падения первичного пучка.

При бомбардировке мишени молекулярными ионами $A_n B_m$ коэффициент k равен $(nk_A + mk_B)$, где k_A и k_B — значения коэффициентов ионно-ионной эмиссии для атомных ионов A и B , при тех же скоростях v_A и v_B , что и скорость молекулярного иона $v_{A_n B_m}$.

Интересные данные об ионно-ионной эмиссии для энергии ионов $E_p = 10 - 100$ кэв получены в работе [455]. В потоке ионов, идущем от мишени, были не только ионы бомбардирующего пучка, но и ионы вещества мишени. При этом как те, так и другие ионы, отлетающие от мишени, были не только однозарядными, но и двух-, трех- и более зарядными (до пятизарядных для больших E_p). Для атомов, обладающих сродством к электрону, наблюдались и отрицательные ионы в количествах того же порядка, что и положительные ионы. По данным этой работы, коэффициент k зависит от E_p , а именно, сначала возрастает с увеличением E_p , достигает максимума (это показано лишь для легких ионов H^+ , H_2^+ , H_3^+ и He^+) и затем падает. При этих энергиях, помимо механизма, обуславливающего рассеяние первичных ионов при меньших энергиях, имеет место еще и другой механизм (катодное распыление в виде ионов; см. § 53), т. е. k в этом случае характеризует некую совокупность явлений, а не только рассеяние ионов.

Рассеяние бомбардирующих мишень частиц может, как упоминалось выше, происходить либо без изменения зарядового состояния либо с изменением его. Так, отразившийся ион может захватить электрон из мишени и уйти в виде нейтральной частицы.

Казалось бы, согласно § 46, что при условии $(V_i - \phi) e \gg kT$, вероятность ухода отраженной частицы в ионном состоянии очень мала. Существовало мнение [457], что при этом условии отражение ионов отсутствует. Однако в работе [456] показано наличие отражения ионов Ca^+ от W, причем $k \sim 0,1$, хотя $V_i = 6,1$ в и $\phi = 4,5$ в. Можно указать несколько возможных причин неприменимости картины, рассмотренной в § 46, к вопросу о зарядовом состоянии рассеянных (или распыленных) ионов; в настоящее время, однако, этот вопрос нельзя решить однозначно. Возможно отражение и с изменением знака заряда ионов (конверсия ионов). Так. Э. Я. Зандберг [458] доказала конверсию

отрицательных ионов щелочных металлов Li^- , Na^- , K^- , Rb^- и Cs^- в положительные ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ , а также ионов Cl^+ в ионы Cl^- .

Очень интересные и важные результаты были получены при исследовании энергетических спектров ионов, рассеянных в определенном направлении, т. е. отклоненных на определенный угол α (рис. 268). В работе [430] изучен спектр ионов калия и лития при падении первичного пучка под углом 45° к нормали, рассеянных на чистой танталовой мишени также под углом 45° , т. е. отклоненных на угол $\alpha = 90^\circ$. Было показано, что энергия E_m , соответствующая максимуму в энергетическом спектре рассеянных под этим углом ионов, связана с энергией первичных ионов E_p и массами иона m_i и атома мишени m_a простым соотношением:

$$E_m = E_p \frac{m_a - m_i}{m_a + m_i}. \quad (52.1)$$

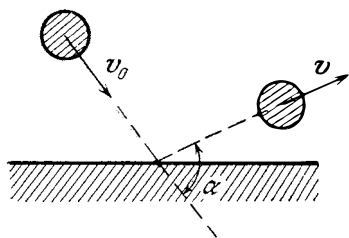


Рис. 268.

В работе [457] исследовались энергетические спектры ионов щелочных металлов, рассеянных мишенями из Ni, Ta, Mo и W при различных углах отклонения α . Было показано, что при увеличении угла α величина

E_m уменьшается, т. е. $E_m = f(E_p, m_i, m_a, \alpha)$. Следует отметить, что указанные выше закономерности наблюдались для таких пар ион — мишень, для которых имело место соотношение $m_i < m_a$.

Помимо рассеяния ионов металлическими мишенями, это явление было обнаружено и для мишеней диэлектрических [415].

Многие закономерности отражения ионов можно объяснить, если рассматривать элементарные взаимодействия ионов с мишенью как парные упругие соударения ионов с отдельными, не связанными друг с другом («свободными») атомами мишени. Почти упругий характер взаимодействия частично обсуждался нами в § 51. При скоростях движения v_i ионов в веществе, меньших скоростей орбитального движения электронов в атомах v_e , принято считать, что эти ионы почти не тратят свою энергию на возбуждение или ионизацию атомных электронов. Лишь при скоростях v_i , превышающих v_e , кулоновское поле движущегося иона возбуждает и ионизует атомы, мимо которых пролетает ион, подобно тому как это происходит при прохождении через вещество электронов (критерий Бора). При $v_i < v_e$ ион может взаимодействовать лишь с атомом в целом, сообщая ему кинетическую энергию, но почти не меняя его внутренней энергии, т. е. такое взаимодействие является почти упругим. Возможность

рассматривать атомы мишени как свободные оправдана лишь в области энергий ионов E_p , значительно больших энергии связи атомов в теле. (Возрастание коэффициента рассеяния в области малых E_p , на которое указано выше, по-видимому, и является результатом проявления связи бомбардируемого ионом атома мишени с соседними атомами.) Но тогда скоростями теплового движения атомов мишени, которыми они обладают до соударения, можно пренебречь по сравнению со скоростью ионов и рассматривать соударение иона как соударение с неподвижным атомом.

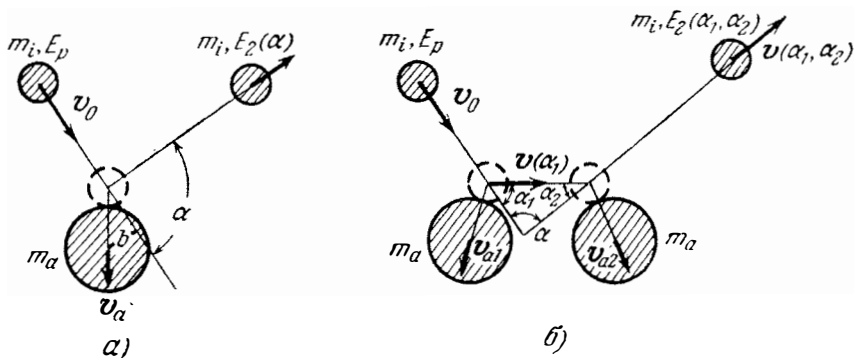


Рис. 269.

В первых работах взаимодействие иона с атомом рассматривалось на основе модели парного соударения упругих шаров. Пусть до соударения один из них, обладающий массой m_i , движется со скоростью v_0 , т. е. обладает энергией $E_p = \frac{1}{2} m v_0^2$ (ион), а другой, с массой m_a , покоится (атом решетки). Величины и направления скоростей шаров после соударения в такой системе зависят только от одного параметра удара — прицельного расстояния b (или выражаемого через него момента количества движения $m_i v_0 b$) (рис. 269, а). Найдя из уравнений механики выражения для скорости иона и энергии его E_2 после соударения через m_i , m_a , v_0 (или E_p) и b и выражение для угла отклонения вектора скорости иона α через те же величины, можно исключить из них параметр удара b и получить связь между E_2 , E_p и α :

$$E_2(\alpha) = E_p \frac{(m_a - m_i)^2}{m_i^2 \left\{ \cos \alpha - \left[\left(\frac{m_a}{m_i} \right)^2 - \sin^2 \alpha \right]^{1/2} \right\}^2}. \quad (52.2)$$

Выражения для величины скорости рассеянного иона и для угла рассеяния получаются, как известно, только из уравнений

законов сохранения энергии, импульса и момента количества движения. Поэтому они, а также вытекающее из них выражение (52.2), справедливы не только в модели упругих шаров, но и для рассеяния двух частиц, взаимодействующих по любому закону сил $F(R)$, если эти силы центральные и консервативные.

В частном случае $\alpha = 90^\circ$ формула (52.2), как нетрудно заметить, переходит в (52.1), т. е. дает объяснение закономерности, обнаруженной в работе [430]. Сравнение значений E_m , полученных в опытах по исследованию энергетических спектров рассеянных ионов с отклонением и на другие углы α , не равные 90° , со значениями, вытекающими из формулы (52.2), показало, что $E_{m,\alpha} = E_2(\alpha)$. Это совпадение доказывает, что значительная часть первичных ионов рассеивается, испытав единичное парное соударение с атомом решетки мишени, и что при энергии $E_p > 100$ эв из-за малого времени соударения силы связи атома в решетке не влияют заметно на динамику соударения, т. е. при этом атомы можно рассматривать как квазисвободные.

Если бы все ионы взаимодействовали с атомами мишени только таким образом, то энергетический спектр ионов, рассеянных в данном направлении, представлял бы собой узкий пик, соответствующий лишь ионам с энергией $E_m = E_2(\alpha)$, определяемой по (52.2). На опыте, однако, установлено наличие ионов как с энергиями $E_2 < E_2(\alpha)$, так и с энергиями $E_2 > E_2(\alpha)$. Наличие ионов с энергиями $E_2 < E_2(\alpha)$ легко качественно объяснить возможностью рассеяния иона, испытавшего не одно парное соударение, а несколько последовательных соударений с атомами решетки (рис. 269, б). Существование рассеянных ионов с $E_2 > E_2(\alpha)$ объяснялось двояко.

Во-первых, в ряде работ В. И. Векслера [459] рассматривалась возможность соударения иона не с одним, а с несколькими атомами решетки одновременно. При этом комплекс атомов, принимающих участие в соударении с ионом, будет эквивалентен атому (правда, уже не сферическому!) с некоторой эффективной массой, большей чем m_a . А тогда энергия рассеянного в данном направлении иона будет, очевидно, больше, чем по (52.2).

Во-вторых, как указали Э. С. Парилис и Н. Ю. Тураев [460], [461], наличие «хвоста» распределения в области $E_2 > E_2(\alpha)$ можно объяснить рассеянием иона в результате нескольких последовательных соударений с атомами мишени, т. е. так же, как и наличие ионов, рассеянных с $E_2 < E_2(\alpha)$. Расчеты показывают, например, что при рассеянии иона на угол α в результате двух отклонений на углы α_1 и α_2 так, что $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$, энергия рассеянного иона $E_2(\alpha_1, \alpha_2)$ может быть как меньше, так и больше, чем энергия $E_2(\alpha)$ по (52.2), уносимая после однократного соударения. Так, например, при однократном рассеянии на 90° ,

как указано выше, $E_2(90^\circ) = E_p \frac{m_a - m_i}{m_a + m_i}$, а при двухкратном на 45° каждое, как следует из (52.2),

$$E_2(45^\circ, 45^\circ) = E_p \frac{(m_a - m_i)^4}{m_i^4 \left\{ \cos 45^\circ \left[\left(\frac{m_a}{m_i} \right)^2 - \sin^2 45^\circ \right]^{1/2} \right\}^4};$$

если $\frac{m_a}{m_i}$, например, равно 10, то $E_2(90^\circ) = 0,815 E_p$, а $E_2(45^\circ, 45^\circ) = 0,895 E_p$. Таким образом, для объяснения энергетического спектра как в области $E_2 < E_2(\alpha)$ (возрастающая часть кривой распределения), так и при $E_2 > E_2(\alpha)$ (спадающая часть кривой) достаточно учесть лишь рассеяние после двух, трех и т. д. последовательных соударений и нет надобности в допущении двух разных механизмов соударений, дающих возрастающую и спадающую части кривой распределения [461].

Количественное рассмотрение второго объяснения дано в работе Э. С. Парилиса и Н. Ю. Тураева [460]. Расчет кривых распределения по энергиям для ионов, рассеянных с отклонением на данный угол α , представляет сложную задачу.

Переход частицы с данной энергией E_p и определенным направлением скорости v_0 в пучок с другим направлением скорости v^* (обычно ограничиваются рассмотрением случая рассеяния лишь в плоскости падения первичного пучка), образующим угол α с v_0 , в состояние с энергией, определяемой (52.2), вследствие единичного соударения возможен одним способом, при одном типе соударения. Такой переход в результате двух последовательных соударений с отклонениями α_1 и α_2 может осуществляться несколькими путями. Они соответствуют различным возможным парам значений α_1 и α_2 (но $\alpha_1 + \alpha_2 = \alpha$) и различным направлениям скорости в пространстве после первого соударения, т. е. соответствуют вторым столкновениям с различными соседями того атома, с которым произошло первое столкновение (рис. 269, б). При этом вектор скорости $v(\alpha_1)$ может и не лежать в плоскости, содержащей скорости v_0 и $v(\alpha_1, \alpha_2)$, как изображено на рис. 269, б. Переход вследствие трех последовательных соударений из состояния (E_p, v_0) в состояние $[E_2(\alpha), v^*]$ может осуществляться еще большим числом способов. При этом число путей перехода $(E_p, v_0) \rightarrow [E_2(\alpha), v^*]$ зависит от пространственного расположения атомов, т. е. от структуры кристаллической решетки, а для монокристаллической мишени еще и от индексов поверхностной грани. В соответствии с этим задача расчета функции распределения по энергиям E_2 ионов, рассеянных в данном направлении в пространстве, сводится к расчету по данным m_i , m_a , E_p и углу падения ионов φ для заданного угла рассеяния α суммы вероят-

ностей рассеяния с каждой данной энергией E_2 в результате целого ряда различных случаев: однократного столкновения, всех возможных в данной решетке двукратных столкновений, переводящих ион в пучок рассматриваемого направления с энергией E_2 , всевозможных трехкратных столкновений с переводом частицы в тот же рассматриваемый пучок и с той же энергией E_2 и т. д. Расчет требует, помимо соотношения (52.2), знания выражения эффективных сечений сталкивающихся частиц для рассеяния на различные углы α как функции энергии E иона перед очередным столкновением. В модели упругих шаров вероятность

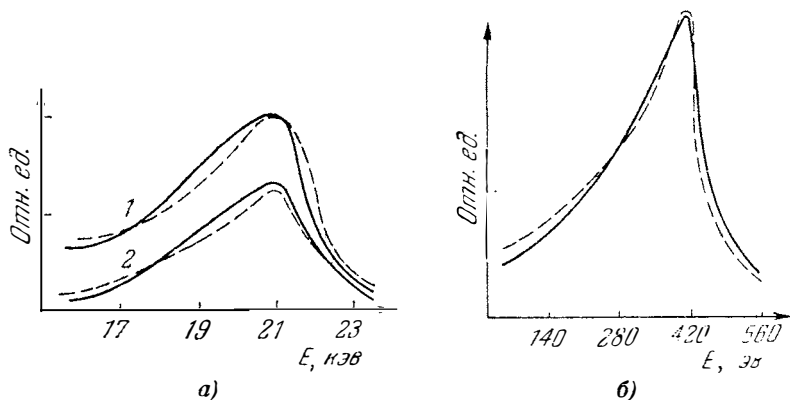


Рис. 270.

$dP_b = P_b db$ того, что прицельное расстояние сталкивающихся частиц b лежит в пределах от b до $b + db$, как легко получить, равна $dP_b = \frac{2b}{(r_i + r_a)^2} db$; отсюда, используя соотношение между b и α , можно получить вероятности рассеяния $dP_\alpha = P_\alpha d\alpha$ на углы, лежащие в пределах от α до $\alpha + d\alpha$, и сечения $d\sigma_\alpha = \sigma_\alpha d\alpha$ для такого рассеяния. Но выражения для сечений рассеяния на данные углы существенно зависят от закона сил $F(R)$, и формулы, полученные на основании модели упругих шаров, представляют собой лишь частный случай. В этой модели сечения рассеяния не зависят от начальной скорости v_0 (или от энергии E_p), а при других законах $F(R)$ зависимости сил от R эти сечения будут уменьшаться при возрастании E_p . В работе [461] показано, что использование сечений, вытекающих из модели упругих шаров, приводит к результатам, не согласующимся с опытом; поэтому для сечений используются выражения, полученные О. Б. Фирсовым [451], применяемые в теории медленных атомных столкновений и находящиеся в этой области явлений в хорошем согласии с опытом.

Расчеты кривых распределения были выполнены с помощью электронной счетной машины. В качестве иллюстрации на рис. 270, *а* приведены расчетные кривые [461] (сплошные линии) для энергетического распределения ионов аргона, рассеянных на медной мишени при $E_p = 25$ кэ и двух углах падения $\varphi_1 = 4^\circ$ (кривая 1) и $\varphi_2 = 10^\circ$ (кривая 2), и угле отклонения $\alpha = 150^\circ$, и кривые распределения для этих случаев, полученные на опыте [462] (пунктирные кривые); на рис. 270, *б* аналогичные кривые даны для ионов рубидия, рассеянных на тантале, при $E_p = 700$ эв, $\alpha = 120^\circ$ и $\varphi = 20^\circ$ (экспериментальная кривая — из работы [463]). Можно видеть, что согласие расчета и опыта очень хорошее, как в области $E_2 < E_m$, так и для $E_2 > E_m$.

Возможно, однако, что при меньших энергиях первичных ионов, когда сечение соударения больше, играют заметную роль и одновременные соударения с несколькими атомами мишени по [459] (опыты В. И. Векслера, которыми он подкрепляет свою точку зрения, выполнены при $E_p < 260$ эв).

Укажем на интересное применение явления ионно-ионной эмиссии для изучения гетерогенного катализа, использованное в ряде работ, выполненных под руководством Я. М. Фогеля [562].

§ 53. Катодное распыление [411]

Явление переноса вещества катода с его поверхности на окружающие стенки трубки при газовом разряде было обнаружено Грове в 1852 г. [464]. Оно проявлялось в изменении внешнего вида поверхности катода и в образовании налета распыленного вещества катода на стенках трубки. Явление получило название катодного распыления. Причина его состоит в бомбардировке поверхности катода положительными ионами, падающими из области газового разряда на поверхность катода. Распыление, естественно, происходит не только в газовом разряде, но и в любых случаях бомбардировки мишени ионами.

Долгое время это явление было довольно слабо изучено и не имело практического применения. В последние годы было выполнено много фундаментальных исследований катодного распыления как в связи с физически важной проблемой взаимодействия быстрых тяжелых частиц с твердым телом, так и в интересах техники (задача уменьшения катодного распыления в ряде приборов, получение тонких слоев различных веществ, ионное травление и ионная очистка поверхностей твердых образцов, некоторые вопросы ионных двигателей, приборов для осуществления термоядерных реакций, осуществление ионной откачки и др.).

Катодное распыление принято характеризовать коэффициентом катодного распыления N , равным отношению числа

распыленных атомов n_a к числу ионов n_p , упавших на поверхность мишени за то же время, т. е.

$$N = \frac{n_a}{n_p}. \quad (53.1)$$

Если масса распыленного вещества равна Δm , а масса его атома — μ , то

$$n_a = \frac{\Delta m}{\mu}.$$

Количество ионов n_p определяется величиной тока i_1 , создаваемого этими ионами, и временем t его протекания; для однозарядных ионов

$$n_p = \frac{i_1 t}{e}.$$

Тогда

$$N = \frac{n_a}{n_p} = \frac{\Delta m / \mu}{i_1 t / e}. \quad (53.1a)$$

Определение N по (53.1) предполагает, что коэффициент распыления выражен в атомах на ион. В ранних исследованиях, однако, коэффициент катодного распыления выражался в $g \cdot \kappa^{-1}$ (обозначим его через N') и определялся из эмпирически установленного соотношения

$$\Delta m = N' i_1 t.$$

Легко показать, что $N' = N \frac{\mu}{e}$.

1. Экспериментальное исследование катодного распыления. Определение N требует измерения n_p и n_a . Казалось бы, измерение n_p сводится лишь к измерению силы тока i_1 и длительности опыта. Однако n_p и $i_1 t$ не всегда так просто связаны, как указано выше. Действительно, например, при бомбардировке мишени — катода ионами из тлеющего разряда на нее падают не только n_{p1} однозарядных, но и некоторое число n_{p2} двухзарядных и других ионов (однако относительное число ионов с большими зарядами обычно очень мало и их можно не учитывать). Кроме того, падающие ионы вызывают ионно-электронную эмиссию. Поэтому, учитывая лишь однозарядные и двухзарядные ионы, имеем:

$$i_1 t = e n_{p1} + 2e n_{p2} + e (\gamma_1 n_{p1} + \gamma_2 n_{p2}),$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты ионно-электронной эмиссии, вызываемой одно- и двухзарядными ионами при тех энергиях E_{p1} и E_{p2} , с которыми они падают на мишень. Чтобы состав ионного потока был определенным, например, состоящим только из однозаряд-

ных ионов, следует обеспечить отсутствие многозарядных ионов в нем; тогда

$$i_1 t = e n_p (1 + \gamma_1),$$

откуда

$$n_p = \frac{i_1 t}{e(1 + \gamma_1)}. \quad (53.2)$$

Таким образом, и в этом случае надо либо знать γ_1 , либо запретить вторичные электроны, т. е. обеспечить $\gamma_1 = 0$.

Во многих работах по исследованию катодного распыления источником ионов служила плазма тлеющего разряда, в которую вводилась исследуемая мишень. Если мишень имеет потенциал V_K , отрицательный по отношению к потенциалу V_0 плазмы, то около границ мишени образуется слой

толщиной d , в котором сосредоточится падение потенциала $(V_0 - V_K)$, ускоряющее положительные ионы из плазмы к поверхности мишени (рис. 271); при этом на нее пойдет ток $e n_p$ ионов того газа, в котором идет разряд,

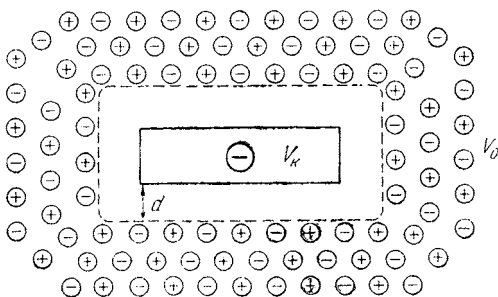


Рис. 271.

с энергиями $e(V_0 - V_K)$. Преимуществами этого источника являются его простота и возможность получения сравнительно больших плотностей ионного тока. К недостаткам его относятся, во-первых, указанный выше неоднородный состав потока ионов, во-вторых, невозможность независимого регулирования $(V_0 - V_K)$, i_1 и давления p газа в приборе, в-третьих, некоторая неопределенность состояния поверхности мишени, находящейся в атмосфере газа, содержащего к тому же не только атомы в нормальном состоянии, но и ионы, и возбужденные атомы и, в-четвертых, частичный возврат на мишень распыленных атомов из-за столкновений их с атомами газа. Чем выше давление газа, тем значительнее доля отброшенных на катод распыленных атомов, и тем меньше измеренное на опыте значение $N''(p)$. На рис. 272 показаны значения N'' для Ag, измеренные в тлеющем разряде в водороде при разных давлениях последнего. (Участок кривой, обозначенный штрихами, представляет интерполяцию экспериментальных данных.) Очевидно, что сам процесс распыления, не осложненный обратной диффузией на катод, характеризуется предельным значением N'' , равным N , т. е. $\lim_{p \rightarrow 0} N''(p) = N$

(практически $N'' = N$ при $p \leq 10^{-2}$ тор).

Указанные трудности можно в значительной степени устранить, если использовать электрический разряд в магнитном поле при пониженном давлении p . Удастся снизить p при том же i_1 примерно в 100 раз, а изменяя напряженность магнитного поля, независимо регулировать в некоторых пределах ($V_0 - V_K$), i_1 и p . Наличие магнитного поля приводит также к значительному уменьшению ухода электронов, выбитых ионами из мишени, т. е. установлению $\gamma_{эфф} \ll \gamma_1$ в формуле (53.2). Можно также снизить давление газа при том же токе на мишень, вытягивая па нее ионы из разряда со вспомогательным термокатодом.

Более совершенной является методика исследования катодного распыления, использующая для бомбардировки мишени пучки

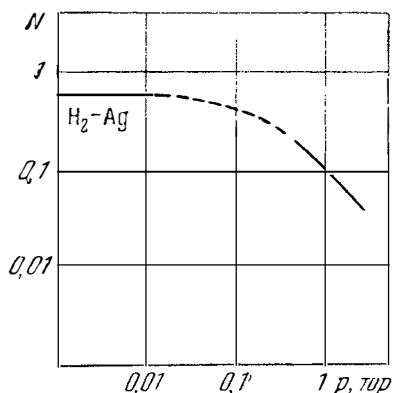


Рис. 272.

ионов, получаемых с помощью тех или иных ионных источников. Преимущества ее очевидны: более определенные условия на поверхности мишени, находящейся в высоком вакууме, определенность угла падения пучка на мишень, большая монокинетичность ионов в пучке. Если же первичные ионы сепарировать по массам, то можно обеспечить и строго определенный состав пучка. Недостатки этой методики связаны с трудностью получения пучков высокой плотности, в особенности для малых энергий первичных ионов E_p . Причиной этого является

электростатическое расталкивание частиц в пучке (влияние объемного заряда).

Выше упомянуто, что второй измеряемой величиной является $n_a = \frac{\Delta m}{\mu}$. Наиболее прямым методом измерения Δm будет определение потери веса мишени по взвешиванию ее до распыления и после распыления. Неудобство его в том, что при практически приемлемых i_1 и t величины Δm малы по сравнению с весом мишени m_1 до и m_2 после опыта и поэтому точность определения $\Delta m = m_1 - m_2$ невысока (в особенности при использовании ионных пучков). Вариантом метода, основанного на измерении потери вещества Δm по изменению свойств мишени, является определение Δm по дезактивации мишени вследствие катодного распыления вещества активатора (например, Th с поверхности W или Mo). Этим методом можно определить распыление количеств вещества, составляющих доли мономолекулярного слоя.

Во многих работах, выполненных в последние годы, Δm определялась не по потере вещества мишенью, а по изменению веса или других свойств коллектора, на котором собираются распыленные частицы. Такими способами были: взвешивание слоя на коллекторе, количественный химический анализ его, использование меченых атомов, измерение электропроводности напыленного слоя, измерение оптической прозрачности, применение активационного анализа и др. Общим слабым местом для всех этих способов является некоторая неопределенность коэффициентов прилипания распыленных атомов к тем или иным подложкам. В расчетах обычно принимают, что коэффициент прилипания равен единице.

Возможно также определить число распыленных частиц n_a , если превратить их во вторичные ионы и измерить ток i_2' , создаваемый этими ионами. Можно использовать различные системы для ионизации распыленных частиц. Если такая система превращает в ионы лишь β -ю часть частиц, а коллектор тока улавливает только α -ю их долю, то измеряемый на опыте ток i_2 равен

$$i_2 = \alpha\beta i_2'.$$

Коэффициент катодного распыления N при этом определяется следующим соотношением:

$$N = \frac{n_a}{n_p} = \frac{en_a}{en_p} = \frac{i_2'}{i_1} = \frac{i_2}{\alpha\beta i_1}. \quad (53.3)$$

Если $\alpha\beta$ можно вычислить или определить из вспомогательного опыта, то, измеряя i_2 и i_1 , найдем N . Использовались два способа ионизации распыленных частиц; во-первых, поверхностная ионизация на вспомогательной проволоке-ионизаторе и, во-вторых, ионизация атомного потока распыленных частиц потоком электронов. В последнем случае, регистрируя вторичные ионы и сепарируя их в масс-спектрометре, можно определять природу распыленных частиц; используя при этом в качестве детектора ионов электронный умножитель с открытым входом, можно исследовать катодное распыление, протекающее с достаточно малой скоростью.

Укажем также на спектроскопический метод определения скорости катодного распыления [465]. Исследуемые мишени помещаются в плазму газового разряда. Распыленные атомы возбуждаются в этой плазме. При этом спектр излучения плазмы состоит из наложения спектра излучения атомов газа и спектра излучения атомов распыленного вещества. Интенсивность спектральных линий последнего позволяет определить коэффициент распыления. Чувствительность метода очень высока и позволяет определять N порядка 10^{-4} атомов на ион.

В каком же состоянии покидают мишень частицы при катодном распылении? Опыт показывает, что распыляемые с поверхности чистых металлических мишеней частицы в подавляющем большинстве представляют собой нейтральные атомы материала мишени; ионы материала мишени встречаются лишь в относительно малом количестве (примерно 1%) [466]. В еще меньших количествах имеются, по данным той же работы, молекулярные ионы (например, при распылении серебра ионы Ag_2^+ и Ag_3^+). При наличии загрязнений поверхности, помимо атомов материала мишени,

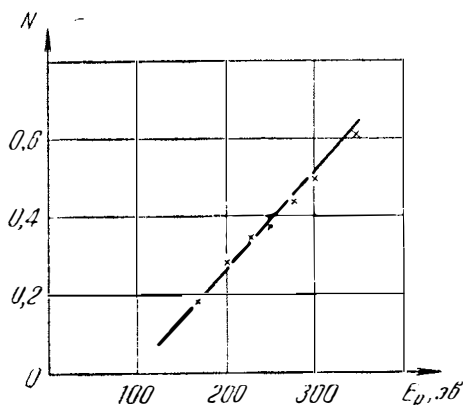


Рис. 273.

могут распыляться как положительные, так и отрицательные ионы веществ, входящих в состав загрязнений. При катодном распылении слоев солей распыление идет в виде ионов элементов, входящих в состав соли.

Коэффициент катодного распыления N зависит от природы и состояния поверхности мишени, от природы бомбардирующих ионов и их энергии E_p и от угла падения ионов на поверхность мишени. Рассмотрим сначала зависимость $N(E_p)$.

Из исследований, выполненных в сравнительно узком интервале E_p , делался вывод о линейной зависимости N от E_p (рис. 273), т. е.

$$N = C(E_p - E_p^{*'}); \quad (53.4)$$

при этом считалось, что $E_p^{*'}$ и есть та минимальная энергия ионов данного сорта, ниже которой эти ионы не вызывают катодного распыления мишени из данного материала (энергетический порог катодного распыления). Однако улучшение методики исследования, позволившее измерить все меньшие значения N , дало возможность обнаружить $N > 0$ при все меньших и меньших значениях E_p . Кривая зависимости $N(E_p)$ в области малых E_p подходит к оси абсцисс почти асимптотически. Возникло даже сомнение в реальном существовании этого порога как физической величины.

Исследования Венера, измерившего коэффициенты катодного распыления около тридцати элементов ионами ртути в диапазоне E_p до 400 эВ (при нормальном падении ионов на поверх-

ность мишени) [467], выяснили, что в области малых значений N зависимость от E_p не линейная, но значительно лучше соответствует уравнению

$$N = C' (E_p - E_p^*)^2, \quad (53.5)$$

т. е. порог катодного распыления, по Венеру, надо определять не из линейной экстраполяции по (53.4), а по (53.5), из «хвоста» кривой $N(E_p)$ вблизи порогового значения. На рис. 274 представлен график зависимости $N(E_p)$ для W, бомбардируемого ионами Hg^+ в этой области E_p [467]. Естественно, что E_p^* по (53.5) меньше, чем E_p^* по (53.4). Использовались и другие определения порогов катодного распыления.

Значения E_p^* по (53.5) для различных металлов лежат в пределах примерно 20—100 эв. Значения E_p^* , приводимые в более поздних работах, не выше 30 эв. Так, например, по последним данным Венера, значения порогов E_p^* для тантала при бомбардировке его ионами Ag^+ , Xe^+ и Hg^+ равны 26 эв, 30 эв и 30 эв соответственно. Имеются работы, в которых приводятся даже еще меньшие значения E_p^* . Так, Н. Д. Моргулис и В. Д. Тищенко [468], которые измеряли пороги распыления методом меченых атомов, получили для того же тантала в парах Hg^+ величину $E_p^* = 13,5$ эв, для Zn в парах Hg^+ по данным этой же работы $E_p^* = 3$ эв. Такие низкие значения, вероятно, связаны с большой чувствительностью примененного ими метода меченых атомов, позволяющего измерять очень малые N . Возможно, что при этом распыляются не атомы, входящие в плоскость кристаллической решетки мишени, а более слабо связанные атомы с углов или ступенек этой решетки. Не исключено также распыление двухзарядными ионами ртути Hg^{++} .

При расширении интервала измерений N в область больших значений E_p также было установлено отклонение зависимости $N(E_p)$ от линейной. Еще в начале тридцатых годов Гюнтершульце и Мейер [469] обнаружили уменьшение $\frac{dN}{dE_p}$ в области $E_p > \sim 1000$ эв. На рис. 275 приведены зависимости $N(E_p)$ для Ag и

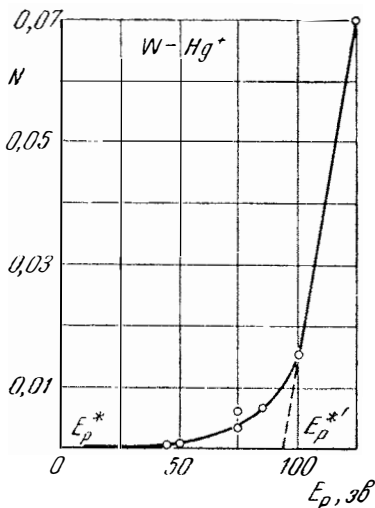


Рис. 274.

ионов инертных газов в диапазоне $E_p < \sim 25$ кэв [470]. Многие авторы аппроксимируют эту зависимость в виде $N \sim E_p^{1/2}$ и $N \sim \ln E_p$. Для еще больших E_p зависимость $N(E_p)$ ослабляется, наблюдается пологий максимум и спад N с дальнейшим ростом E_p [471 — 474], причем в последней работе дается закон спада $N \sim \frac{\ln E_p}{E_p}$. На рис.

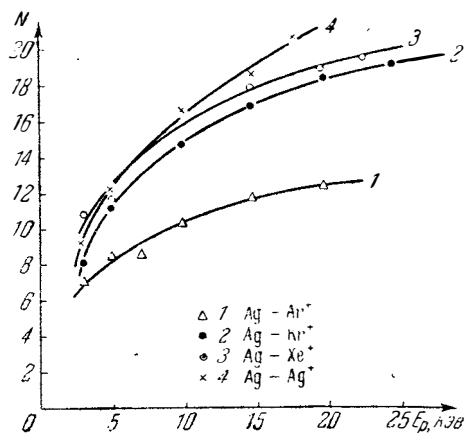


Рис. 275.

276 представлены результаты измерений $N(E_p)$ для меди, бомбардируемой различными ионами [473].

Итак, зависимость N от E_p различна в разных диапазонах E_p и отражает, по-видимому, различие в механизме процессов, определяющих катодное распыление ионами различных энергий.

Скорость катодного распыления существенно зависит от состояния поверхности

мишени. Наличие адсорбированных слоев может заметно снизить скорость распыления, а присутствие пленки окислов на поверхности некоторых металлов (Mg, Al) уменьшает коэффициент распыления в десятки и в сотни раз. Порог E_p^* катодного распыления мишени меньше зависит от состояния ее поверхности, чем N . Так, например, значения E_p^* для полученных прокаткой и пресованием из порошка мишеней из данного материала почти одинаковы, в то время как значения N существенно различны.

Коэффициент катодного распыления N зависит как от природы мишени, так и от природы ионов, бомбардирующих ее. Значения N для мишеней из различных веществ при данной энергии и природе ионов заключены, примерно, в пределах одного порядка. Например, для ионов Hg^+ с энергией $E_p = 3000$ эв у графита $N = 0,09$, у вольфрама $N = 0,34$ и у ренгия $N = 0,49$.

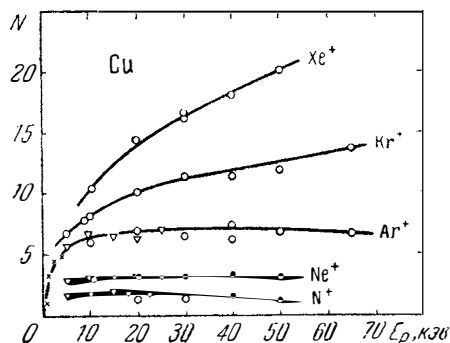


Рис. 276.

В пределах одного периода системы элементов Менделеева N возрастает с порядковым номером (см., например, работу [475]). При прочих равных условиях коэффициент N зависит от типа кристаллической решетки мишени: он наибольший для мишеней с гранецентрированной кубической решеткой и наименьший в случае гексагональной решетки и решетки типа алмаза.

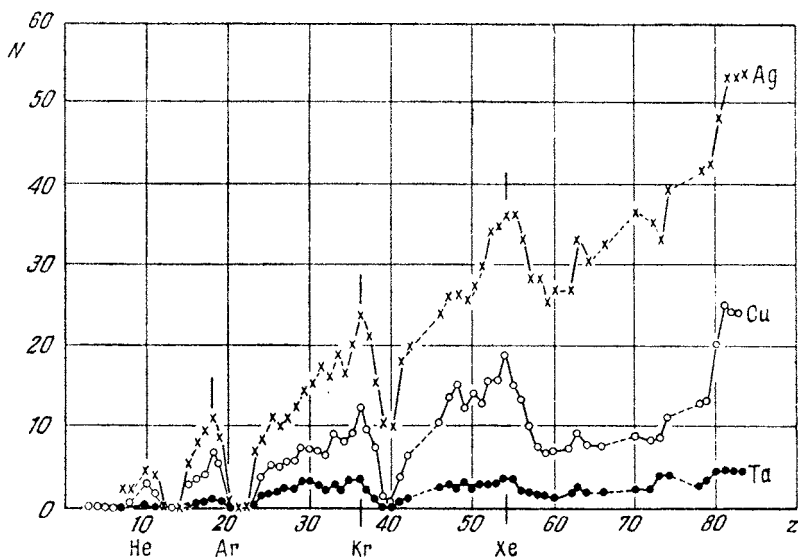


Рис. 277.

В более широких пределах изменяется N с изменением природы бомбардирующих ионов. В табл. 9 приведены значения N для меди, полученные при бомбардировке ее ионами различной природы с энергией $E_p = 30$ кэв.

Таблица 9

Ион	H ⁺	D ⁺	He ⁺	N ⁺	Ne ⁺	Ar ⁺	Cu ⁺	Kr ⁺	U ⁺
N	0,011	0,03	0,13	5,28	3,61	9,02	9,60	15,15	20,9

Как видно из таблицы, значение коэффициента катодного распыления растет с увеличением массы иона. Эта закономерность обнаруживается при энергиях ионов, превышающих несколько кэв. На рис. 277 приведен график зависимости N от порядкового номера z иона для Ta, Cu и Ag, при $E_p = 30$ кэв, взятый из

работы [475]. При меньших E_p величина N зависит от соотношения массы M_1 ионов и массы M_2 атомов мишени; при этом по данным работы [475] коэффициенты катодного распыления примерно пропорциональны величине $\frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$, откуда следует, что коэффициент N максимален при $M_1 = M_2$.

Следует отметить, что подавляющее большинство исследований катодного распыления проводилось с поликристаллическими мишенями. Как было обнаружено еще в двадцатых годах [476], распыление гладких поликристаллических поверхностей идет

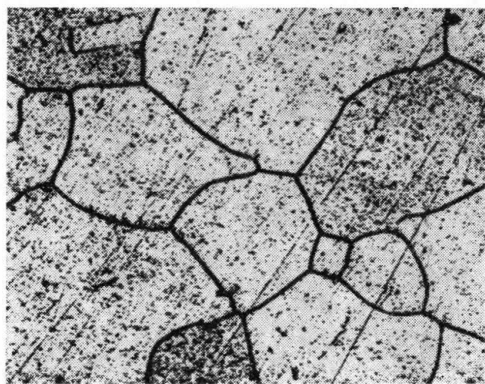


Рис. 278.

неравномерно — сильнее распыляются выходящие на поверхность границы кристаллов, чем их грани. В результате происходит так называемое ионное травление поверхности мишени, сходное с химическим травлением. В качестве иллюстрации на рис. 278 показан рельеф полученной после ионного травления (увеличение $300\times$) поверхности сплава на основе Al. Это явление подробно изучалось Г. В. Спиваком и его сотрудниками в ряде работ [477]. В результате такой неравномерности распыления коэффициент оказывается зависящим от размеров зерен мишени и измеряемая на опыте величина коэффициента катодного распыления определяется не только природой мишени и ионов, но и является в некоторой степени индивидуальной характеристикой данной мишени.

Коэффициент катодного распыления N в области не очень высоких температур мишени T практически не зависит от T , если ее изменение не сопровождается изменением состояния поверхности. Для области $T > \sim 1000^\circ \text{K}$ в литературе встречаются

указания на наличие такой зависимости [478, 479]. Величина N не меняется с i_1 , если изменение i_1 не вызывает изменения температуры T , сказывающегося на состоянии поверхности мишени. Коэффициент N не зависит от длительности опыта, если в течение всего опыта состояние поверхности сохранялось неизменным.

Хотя указания на возрастание коэффициента катодного распыления N с увеличением угла падения φ ионов на поверхность мишени были еще в 1942 г. [478], долгое время считалось, что N не зависит от угла падения φ , т. е. принималось $\frac{dN}{d\varphi} = 0$. Ясность

в этот вопрос была внесена работами Венера [480] и [481], а также работами [482], в которых отчетливо было показано возрастание N с φ , т. е. $\frac{dN}{d\varphi} > 0$. При

этом угловая зависимость $N(\varphi)$ у разных металлов существенно различна. Например, из исследованных металлов для Au, Ag, Cu и Pt она очень слабая, у Fe, Ta и Mo, наоборот, зависимость очень резкая; Ni и W занимают промежуточное положение (так, отношение N_0° при нормальном падении к N_{30° при падении под углом в 30° для Pt равно $N_0^\circ/N_{30^\circ} \approx 1:1$, для Ni отношение $N_0^\circ/N_{30^\circ} \approx 1:2$, для Mo при $E_p = 400 \text{ эв}$ $N_0^\circ/N_{30^\circ} \approx 1:10$, а при $E_p = 800 \text{ эв}$ $N_0^\circ/N_{30^\circ} \approx 1:16$). На рис. 279 приведены графики $N(\varphi)$

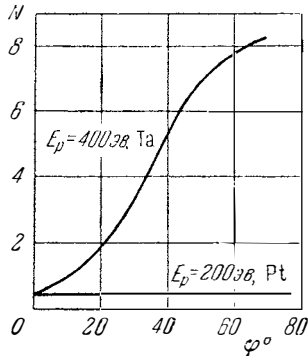


Рис. 279.

для поликристаллических мишеней представителей первой группы (Pt) и второй группы (Ta). Угловая зависимость $N(\varphi)$ для граней монокристаллов имеет более сложный характер [473, 484].

Рассмотрим, наконец, вопросы о распределении распыленных атомов по величине скорости и по направлениям вылета. Измерение средних энергий ионов, отлетающих при катодном распылении от поверхности мишеней, покрытых тонкими слоями щелочных и щелочноземельных металлов в различных газах [485], дало значения 6,9 эв для Li^+ , 4,5 эв для Na^+ и 7 эв для Mg^+ . В более поздней работе [486] для некоторых металлов приводятся величины энергий распыленных атомов 10–30 эв. Существенно, что эти энергии значительно превосходят энергии теплового движения в газе при температурах мишени. При возрастании E_p в области $E_p > \sim 300 \text{ эв}$ средние энергии распыленных атомов несколько возрастают [486]. Отметим, что в вопросе об энергетическом спектре распыленных частиц пока нет установившегося мнения.

В ранних работах по исследованию распределения распыленных атомов по направлениям вылета, проводившихся либо с поликристаллическими, либо с жидкими (галлий) мишенями, например [487], авторы приходили к выводу, что число ΔN атомов, распыленных под углом ϑ к нормали к поверхности мишени, в пределах телесного угла $\Delta\Omega$ равно

$$\Delta N = \frac{N}{\pi} \Delta\Omega \cos \vartheta, \quad (53.6)$$

т. е. распределение по направлениям удовлетворяет закону косинуса подобно распределению испаряющихся атомов. Однако

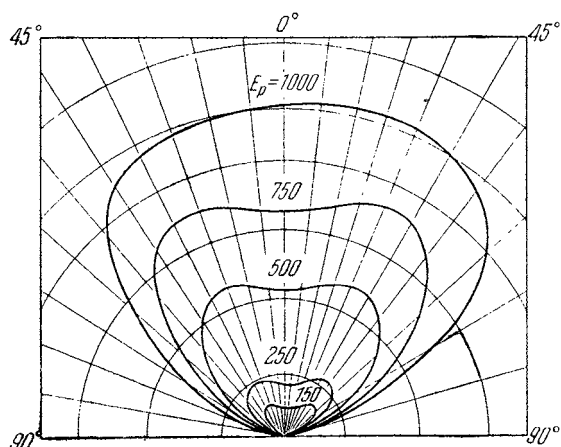


Рис. 280.

в более поздних работах, например [488], и для поликристаллической мишени из Мо при бомбардировке ее пучком ионов Hg^+ были обнаружены отклонения от закона косинуса. На рис. 280 приведены данные по угловому распределению для пяти значений E_p (в эв), указанных на рисунке [488]. Отклонения от закона косинуса и зависимость коэффициента распыления от кристаллографического направления впервые отчетливо показаны в работе [489]. В сферическом стеклянном баллоне концентрически помещался шарик, выточенный из монокристалла вольфрама. Внутри баллона можно было создавать разряд в парах ртути (при малом давлении) и наблюдать осадок распыленного вольфрама на стенках баллона. Создав в баллоне вакуум и нагревая шарик, можно было наблюдать осадок испаренного вольфрама. Во втором случае осадок был равномерный в соответствии с законом косинуса для испаряющихся атомов. В первом же случае осадок не был равномерным; в нем можно было наблюдать более плотные пятна,

соответствующие направлениям наибольшего распыления вольфрама. Если вольфрамовый шарик поворачивать относительно колбы, то и вся картина узоров пятен поворачивалась. Коэффициент катодного распыления вольфрама в разных кристаллографических направлениях был не одинаков, т. е. $N = N_{ikl}$.

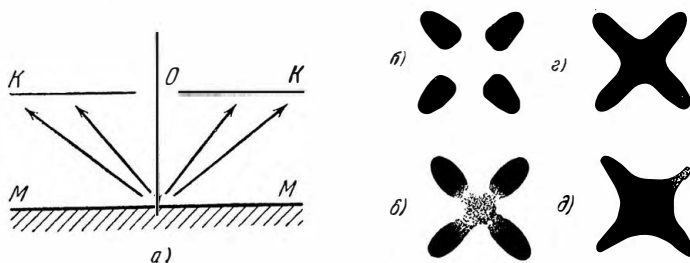


Рис. 281.

Подобные узоры пятен можно было наблюдать в осадках, получавшихся на прозрачных экранах-коллекторах K при бомбардировке граней монокристаллов M достаточно узким пучком ионов, нормально падающих на грань через отверстие O в экран-коллекторе K (рис. 281, а). Соответствующая картина узоров для грани (100) Cu и ионов Ne , Ar , Kr , Xe показана на рис. 281, б, в, г и д. Направления наибольшего распыления грани кристалла, как показал анализ узоров, совпадали с теми направлениями внутри кристалла, вдоль которых атомы располагались наиболее близко друг к другу (направления плотнейшей упаковки). На поверхности грани монокристалла при этом возникает рельеф — углубления и выступы правильной формы. На рис. 282 показан рельеф грани (0001) Zn после ионной бомбардировки (увеличение $600\times$).

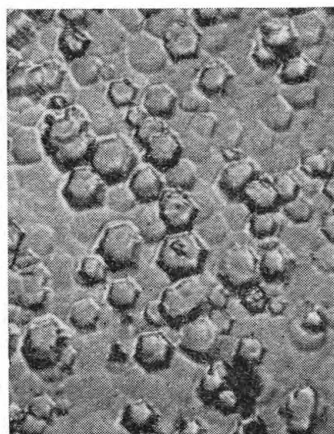


Рис. 282.

Подробно эти явления исследованы в работах Г. В. Сливака, В. Е. Юрасовой и др. [483].

Вначале после открытия узоров пятен считали, что они должны наблюдаться лишь при небольших $E_p \sim 100$ эв. Однако последующие работы [490] показали, что узоры пятен сохраняются при катодном распылении ионами и при E_p в несколько десятков кэв.

Исследуя распыление золотой фольги толщиной в 50 мк протонами с $E_p = 300$ кэв на прострел, авторы работы [491] обнаружили, что и атомы Au, выходящие с противоположной падению пучка ионов стороны, дают осадок в виде пятен.

Узоры пятен несколько изменяются с изменением E_p , в особенности при малых E_p . Они практически одинаковы при распылении разными ионами, и почти не зависят от угла падения ионов φ в области не малых E_p .

2. Теоретические представления о катодном распылении. Из более ранних теорий катодного распыления упомянем здесь о двух: термической и импульсной. Основные идеи термической теории были высказаны впервые Штарком еще в 1902 г. [492]; вновь к ней вернулся Гиппель [493] и в дальнейшем эту теорию развивали Н. Д. Моргулис [494], Зоммермейер [495], С. В. Измайлов [496] и др. Эта теория рассматривает катодное распыление как простое испарение материала мишени. Ион, ударившийся о поверхность мишени, вызывает кратковременное разогревание до высокой температуры небольшой области около места попадания иона, сопровождающееся термоэлектронной эмиссией (см. теорию Капицы кинетической ионно-электронной эмиссии в § 51) и испарением за время температурной вспышки некоего числа атомов материала мишени, воспринимаемых нами как катодно-распыленные атомы. До пятидесятых годов термическая теория имела широкое признание, так как казалось, что именно она находится в согласии с большинством закономерностей, обнаруженных к тому времени опытом (независимость N для ряда веществ от угла падения ионного пучка, распределение направлений вылета распыленных частиц по закону косинуса, общий характер распределения распыленных частиц по энергиям, напоминавший максвелловское распределение и др.). Неудовлетворительным казался лишь расчетный аппарат теории: действительно, процессы, происходящие при распылении, резко нестационарны, а при вычислениях использовались уравнения теплопроводности, испарения, установленные и проверенные на опыте лишь для процессов стационарных. Кроме того, небольшая группа атомов, возбужденных ударом иона (в особенности при малых E_p), еще не представляет собой статистического коллектива, в котором само понятие температуры имеет смысл. Далее, и это главное, некоторые экспериментальные факты, установленные в основном за последние пятнадцать лет, заставили отказаться от самой, так сказать, очень коллективной картины явления, лежащей в основе теории (необъяснимыми оказались зависимость N от угла падения φ ионов, невыполнение закона косинуса, наличие узора пятен при катодном распылении и др.).

Импульсная теория катодного распыления предлагалась авторами, главным образом, для объяснений катодного распыления при малых энергиях ионов E_p [497 — 499]. Эта теория объясняет распыление тем, что ион, ударившись об атом мишени, в результате парного взаимодействия передает ему ту или иную долю своего импульса. Такой атом, отразившись от лежащих ниже атомов, может оторваться от решетки, если его импульс по величине и по направлению окажется достаточным для совершения работы испарения. Таким образом, картина процесса распыления сводится к парному обмену импульсами (и энергиями) между сравнительно небольшим числом частиц — участников и не оперирует понятиями, имеющими смысл лишь для статистического коллектива. По Ленгмюру и Кингдону [498], например, катодное распыление идет в два этапа. На первом этапе падающий ион «вколачивает» один из поверхностных атомов мишени в глубь, образуя как бы микроколодец. На втором этапе другой ион, попав в «колодец» и отразившись от его дна, может выбить поверхностный атом с края колодца. Произойдет акт катодного распыления, в котором приняли участие лишь четыре частицы, в том числе два первичных иона (кумулятивное распыление).

К недостаткам первоначальных вариантов импульсных теорий распыления следует отнести слабую математическую разработку этой картины явления. Кроме того, до середины пятидесятых годов, как сказано выше, известные тогда опытные факты, свидетельствовавшие, как казалось, в пользу термической картины, говорили против импульсной теории. Поэтому уже в те времена делались попытки построить некие теории, включающие частично одну, частично другую теории. Такую точку зрения высказывали, например, Ламар и Комптон [500], полагая, что закономерности катодного распыления легкими ионами требуют представлений термической, а закономерности явления для тяжелых ионов — представлений импульсной теории. К этому же классу теорий следует отнести и статистическую теорию Н. Д. Моргулиса [501]. Возмущение, вызванное ударом иона, передается от атома к атому решетки системой упругих волн. Происходит нестационарная, статистического характера передача импульса, в результате которой один или несколько отдельных поверхностных атомов мишени имеют вероятность получить импульс, достаточный для совершения работы испарения, и «распылиться». Вероятности такой флуктуационной концентрации импульса и распылений с той или иной по величине и направлению скоростью Н. Д. Моргулис не рассчитывал, но пытался определить на опыте с механической моделью из упругих шаров.

Большое количество новых, надежных опытных фактов, полученных за последние десять-пятнадцать лет, потребовало

пересмотра теорий катодного распыления и создания новых, являющихся, как мы увидим, развитием импульсных теорий явления. Прежде чем рассматривать современные варианты теорий, остановимся на той качественной картине процессов, играющих роль при катодном распылении, которая предложена Венером [502]. Он расчленяет весь процесс распыления на три стадии. 1. Ион сталкивается с одним или несколькими атомами мишени вблизи ее поверхности, передавая им импульс и энергию. Этот импульс зависит от E_p , атомных весов падающего иона и атома мишени и от типа соударения. Вероятности же тех или иных типов соударений определяются строением поверхности мишени и углом падения пучка ионов. 2. Следующая стадия разыгрывается внутри мишени; она приводит к передаче части импульса, полученного атомом решетки и направленного в глубь мишени, одному или нескольким из поверхностных атомов тела, к появлению на поверхности атомов с импульсом, направленным наружу. На этом этапе определяющими параметрами процесса являются упругие постоянные вещества и его плотность, от которых зависит скорость распространения импульса в теле (скорость звука). 3. Последняя стадия — отрыв поверхностного атома, получившего импульс, направленный наружу, от поверхности тела. Поверхностный атом (не обязательно тот, который испытал первоначальное соударение) получает направленный наружу импульс от одного из ближайших соседей снизу или от первичного иона, движущегося после столкновения к поверхности. Если, во-первых, энергия, связанная с нормальной составляющей полученного атомом импульса достаточна для испарения и, во-вторых, если вылету его не мешают соседние атомы, этот атом покинет мишень. Факторами, существенными на этой стадии, будут теплота сублимации и структура поверхности мишени.

Впервые расчеты, соответствующие этой картине, для области энергий E_p , близких к пороговым E_p^* , выполнил Хеншке [503]. Все явления при этих E_p разыгрываются в двух-трех наружных слоях атомов мишени. В расчетах сталкивающиеся частицы рассматриваются как твердые сферы, эффективные радиусы которых принимаются равными радиусам R_a и R_i внешних, вполне заполненных электронных оболочек частиц. Эти радиусы меньше атомных и ионных радиусов и меньше постоянной решетки a мишени, поэтому как первичный ион, так и смещенные при ударе с ним атомы решетки имеют некий простор для движения как до соударения пары частиц, так и после столкновения. На рис. 283 и 284 изображены двумерные схемы некоторых типов столкновений (по Хеншке). Соударения рассматриваются как упругие столкновения почти свободных частиц (связи атомов решетки друг с другом, приводящие к пре-

вращению части кинетической энергии в тепло, учитываются неким коэффициентом δ). При этом масса поверхностного атома M_n мишени считается равной его истинной массе $M_n = M_a$, если этот атом после столкновения может свободно двигаться наружу (столкновение *I* на рис. 283 и столкновение *III* на рис. 284). Если же атом, например, второго слоя M_b , после столкновения получает импульс, направленный внутрь кристалла (столкновения *I* и *II* рис. 284), и взаимодействует с более глубоко лежащими атомами решетки, то его эффективная масса M_b из-за наличия связей с соседями принимается большей, чем истинная масса атома

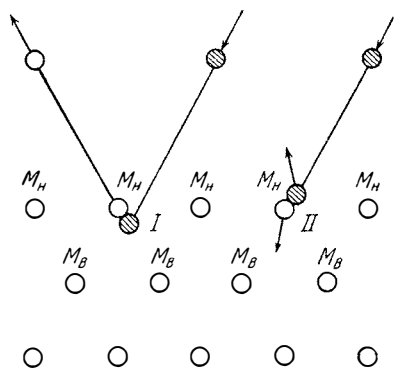


Рис. 283.

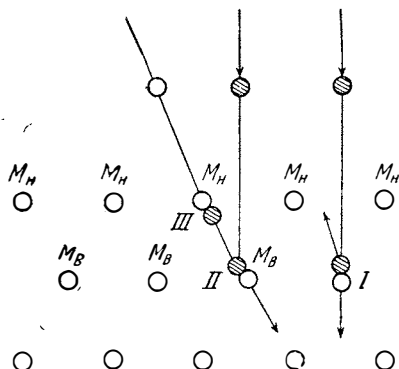


Рис. 284.

M_a , причем M_b значительно больше M_a . Поэтому даже в случае $M_i > M_a$ происходит отражение иона от атомов M_b , и при этом ион сохраняет значительную часть энергии E_p , а смещенный атом получает лишь малую долю E_p . В связи с этим частицами, способными выбивать поверхностные атомы мишени, считаются лишь первичные ионы, а не смещенные атомы. Последние могут после взаимодействий с еще ниже расположенными атомами решетки прийти к поверхностным атомам с импульсом, направленным наружу, но с недостаточной для освобождения энергией.

В теории учитываются ионы, распыляющие поверхностные атомы в результате однократного соударения (случай *I* рис. 283 возможен лишь при косом падении первичных ионов), двукратного соударения (случай *III* рис. 284) и трехкратного соударения с атомами решетки мишени (случай, не изображенный на рисунках). Приняв ту или иную структуру поверхностного слоя кристалла, угол падения φ ионов, задавшись значениями M_a и M_i , энергией E_p и энергией сублимации H , можно для трехмерного случая вычислить вероятности распыления поверхностных

атомов M_n при различных прицельных расстояниях b , а отсюда рассчитать порог распыления E_p^* , распределение распыленных атомов по направлениям вылета, т. е. узор пятен, и полный коэффициент распыления N как функцию E_p . Расчеты привели к результатам, согласующимся с опытными данными. В частности, для $E_p \sim E_p^*$ получилась обнаруженная в работе [467] квадратичная зависимость N от $(E_p - E_p^*)$, т. е. $N \sim (E_p - E_p^*)^2$.

По мере увеличения энергии ионов E_p возрастает число смещенных атомов по сравнению с числом первичных ионов, приходящих к поверхности мишени с энергиями, достаточными для того, чтобы распылять атомы поверхностного слоя. Это происходит по двум причинам. Во-первых, с возрастанием E_p , при прочих равных условиях, пропорционально увеличивается и энергия смещенных атомов, приходящих к поверхности после того или иного числа столкновений внутри решетки. В связи с этим появляются и смещенные атомы с энергиями, достаточными для освобождения поверхностных атомов M_n . Во-вторых, при возрастании E_p влияние связей атомов в решетке сказывается все меньше, характер соударений ионов с этими атомами приближается к соударению свободных частиц, т. е. эффективная масса M_v приближается к истинной массе атома M_a . Поэтому доля энергии, остающейся у иона после соударения, уменьшается с ростом E_p , а доля ее, передаваемая атомам решетки, увеличивается. Вследствие этого распыление поверхностных атомов смещенными атомами мишени будет играть большую роль, чем распыление первичными ионами.

Вариант импульсной теории катодного распыления, основанный на предположении о том, что только смещенные атомы, а не первичные ионы, выбивают поверхностные атомы мишени, развит Лангбергом [504]. Помимо этого отличия от теории Хеншке, взаимодействие частиц в теории Лангберга рассматривается не как соударение твердых шаров, а как взаимодействие, описываемое потенциальной функцией Морзе. Поэтому в принципе как первичный ион, так и смещенные атомы взаимодействуют не с одним из атомов решетки, а одновременно с системой их. Однако в теории указываются условия, при которых такое взаимодействие можно аппроксимировать последовательными парными взаимодействиями частиц, и в расчетах фигурируют лишь эти взаимодействия, как и в теории Хеншке. Теория Лангберга применима в более широком диапазоне E_p , чем теория Хеншке, но все же лишь при E_p , не очень сильно отличающихся от E_p^* . Она дает возможность вычислить пороговые значения E_p^* и зависимость N от E_p (при этом получается согласие с результатами измерений Венера), но не распределение распыленных частиц по направлениям вылета.

Ионы достаточно больших энергий взаимодействуют не только с атомами двух-трех слоев решетки твердого тела, но также внедряются в глубь мишени. Поэтому в явлении катодного распыления будут играть роль процессы, происходящие в объеме мишени. Эти процессы подобны тем, которые разыгрываются в объеме тела при воздействии на него корпускулярной радиации (α -частиц, протонов, нейтронов). Поэтому теория катодного распыления, построенная Кейвеллом [505] для быстрых ионов, называется радиационной теорией. Эта теория основывается не на расчетах взаимодействий иона с отдельными атомами, как теории Хеншке и Лангберга, а в основе своей является статистической теорией.

Суть этой теории состоит в следующем. Ион с первичной энергией E_{p0} , двигаясь в кристалле, испытывает упругие соударения с атомами мишени и замедляется. Кейвелл использует для закона замедления иона формулу, выведенную Зейтцем для так называемого нейтронного охлаждения, согласно которой энергия частицы, испытавшей n' упругих соударений, равна $E_p(n') = E_{p0} \exp(-\xi n')$. При следующем n -м соударении с атомом мишени (который при больших E_p можно рассматривать как свободный) ион передает ему долю энергии, равную в среднем $\varepsilon = \frac{2M_a M_i}{(M_a + M_i)^2}$ (M_a и M_i — массы атома и иона соответственно). Возникает первичный смещенный атом с энергией $\bar{E}_n = \varepsilon E_{p0} \exp[-(n-1)\xi]$. Глубина x n -го соударения при хаотическом движении иона связана с n соотношением $x = k\sqrt{n}$. Число вторичных смещенных атомов, создаваемых этим первичным, по Зейтцу, равно $N_n = \left(\frac{\bar{E}_n}{E_d}\right)^{1/2}$, где E_d — энергия, требующаяся для смещения атома решетки, т. е. на глубине $x = k\sqrt{n}$ возникает

$$N(n) = \left(\frac{\varepsilon E_{p0}}{E_d}\right)^{1/2} \exp\left[-(n-1)\frac{\xi}{2}\right]$$

смещенных атомов. Принимая вероятность выхода смещенного атома с глубины x равной $\exp(-\beta x)$, получим для числа распыленных атомов $N_a(n)$, возникших в n -м соударении, выражение:

$$N_a(n) = \left(\frac{\varepsilon E_{p0}}{E_d}\right)^{1/2} \exp\left[-(n-1)\frac{\xi}{2}\right] \exp[-\alpha\sqrt{n}], \quad (53.7)$$

где $\alpha = k\beta$. Полное число распыленных атомов получится суммированием этого выражения по n от единицы до $n_{\max}$; последнее определяется из условия $E_p(n_{\max}) = E_d$, т. е.

$$n_{\max} = \frac{1}{\xi} \ln \frac{\varepsilon E_{p0}}{E_d}.$$

В предыдущих расчетах не принято во внимание отражение ионов от поверхностных атомов мишени, которое может иметь место при $M_i < M_x$. В теории Кейвелла учтено отражение ионов с коэффициентом K и получено сложное выражение для коэффициента катодного распыления.

Как видно из изложенного, теория Кейвелла, во-первых, не учитывает неупругих взаимодействий иона с атомами мишени, а во-вторых, в ней кристаллическая решетка как таковая не фигурирует и она, по-существу, применима и к жидким мишеням. Последнее обстоятельство, естественно, исключает из рамок теории вопрос об узорах пятен

при катодном распылении.

Объяснение зависимости катодного распыления от кристаллографического направления для случая больших E_p получено на основе работы Силсби [506], который указал на возможность явления фокусировки при передаче импульса в рядах атомов кристаллической решетки. Сущность этого явления заключается в следую-

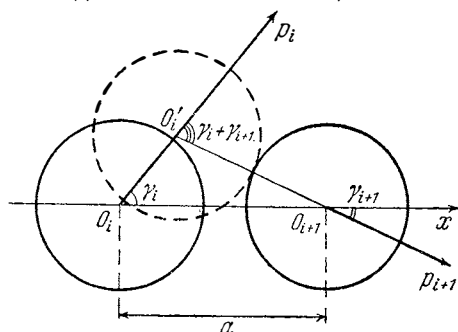


Рис. 285.

щим. Рассмотрим ряд расположенных на равных расстояниях a друг от друга свободных твердых шаров с радиусами R . Если i -й шар получил импульс, направленный под углом γ_i к оси цепочки x (рис. 285), то он столкнется с $(i+1)$ -м шаром, когда его центр O_i окажется в точке O'_i , коснувшись его в некоторой точке. Импульс, переданный $(i+1)$ -му шару, будет направлен по линии центров $O_i O_{i+1} = 2R$ соударяющихся шаров под углом γ_{i+1} к оси цепочки. Из треугольника $O_i O'_i O_{i+1}$ легко получить, что

$$\frac{\sin(\gamma_i + \gamma_{i+1})}{\sin \gamma_i} = \frac{a}{2R}. \quad (53.8)$$

Отсюда $\gamma_i = \gamma_{i+1}$ при $\gamma_i^* = \arccos \frac{a}{4R}$. При $\gamma_i < \gamma_i^*$ имеем $\gamma_{i+1} < \gamma_i$, т. е. при передаче импульса вдоль ряда шаров направление вектора импульса приближается к оси x ; $\gamma \rightarrow 0$; происходит фокусировка. При этом соударения соседних шаров приближаются к центральному удару, при котором импульс и энергия i -го шара полностью передается $(i+1)$ -му шару. При $\gamma_i > \gamma_i^*$, наоборот, $\gamma_{i+1} > \gamma_i$; имеет место расфокусировка импульса. При малых γ_i уравнение (53.8) принимает вид

$$\frac{\gamma_{i+1}}{\gamma_i} = \frac{a}{2R} - 1, \quad (53.9)$$

т. е. условие фокусировки $\gamma_{i+1} < \gamma_i$ сводится к выполнению неравенства $\frac{a}{2R} < 2$.

Из закона сохранения компоненты импульса по линии $O_i O_{i+1}$ следует, что

$$\frac{P_{i+1}}{P_i} = \cos(\gamma_i + \gamma_{i+1}). \quad (53.10)$$

А тогда отношение энергии E_{i+1} $(i + 1)$ -го шара после соударения к энергии E_i шара до соударения равно

$$\frac{E_{i+1}}{E_i} = \cos^2(\gamma_i + \gamma_{i+1}), \quad (53.11)$$

т. е. при фокусировке по мере уменьшения углов γ улучшается передача как величины импульса, так и энергии вдоль цепочки атомов, и при том же числе соударений концевой атом цепочки в случае фокусировки (при данном E_i) получит больший импульс и большую энергию, чем в случае расфокусировки.

Распространение импульса и передачу энергии вдоль цепочки атомов при наличии фокусировки называют иногда распространением фокусона.

Из выражения для γ_i^* видно, что углы γ_i , при которых фокусировка имеет место, тем больше, чем ближе расположены атомы в цепочке. В цепочке же с редким расположением атомов распространение фокусонов происходить не может. Поэтому распространение фокусонов возможно вдоль не всех кристаллографических направлений. Так, например, в кубической гранецентрированной решетке такими направлениями являются направления (100) и (110). Цепочки атомов, расположенных в этих направлениях, являются эффективными трассами для передачи импульса и энергии в объеме кристалла.

Если учесть взаимодействия атомов в решетке друг с другом и то обстоятельство, что они не представляют собой твердых шаров, расчеты передачи импульса и энергии в кристалле сильно усложняются. Виньярд [507] для модели гранецентрированного кристалла Си с помощью быстродействующих счетных машин решил задачу о движении его атомов при сообщении одному из них импульса. Было показано, что и в этом случае в кристалле меди направления распространения фокусонов совпадают с кристаллографическими направлениями (100) и (110).

Пусть при бомбардировке кристалла быстрыми ионами некоторый движущийся внутри тела ион передаст атому импульс, направление которого составляет угол $\gamma_i < \gamma^*$ с одним из направлений, в котором может происходить фокусировка. Образующийся при этом фокусон по цепочке атомов передает импульс

и значительную долю энергии концевому атому на поверхности тела. Так как направление этого импульса будет близко к направлению цепочки атомов, то концевой поверхностный атом вылетит в направлении, близком к соответствующему кристаллографическому направлению; поток этих атомов и даст осадок в одном из пятен узора. Заметим, что катодное распыление при этом происходит не за счет диффузии быстрых атомов изнутри тела к поверхности, а за счет эффективной передачи фокусом импульса и энергии из глубины кристалла к поверхностным атомам.

Вопросы более детального рассмотрения современного состояния теории и применений катодного распыления изложены в ряде книг и обзоров [411, 571].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Добрецов, Атомная физика, Физматгиз, 1960.
2. Д. Пайнс, УФН 62, 399 (1957).
3. I. Langmuir, Phys. Rev. 2, 456 (1913).
4. С. А. Богуславский, Труды Гос. эксперим. эл.-техн. ин-та 3, 18 (1924). I. Langmuir a. K. B. Blodgett, Phys. Rev. 21, 419 (1923).
5. Б. М. Царев, Расчет и конструирование электронных ламп, Энергоиздат, 1961.
6. В. Р. Бурсиан, ЖРФХО 51, 289 (1921). I. Langmuir, Phys. Rev. 21, 419 (1923).
7. В. Р. Бурсиан и В. И. Павлов, ЖРФХО 55, 71 (1923).
8. Экзоэлектронная эмиссия, ИЛ, 1962.
9. К. Херринг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИЛ, 1950.
10. А. Л. Рейман, Термоионная эмиссия, Гостехиздат, 1940, стр. 39.
11. К. Б. Толпыго и Г. Е. Чайка, ФТТ 6, 1476 (1964). Л. Д. Цендин, ФТТ 7, 1078 (1965).
12. Т. П. Козляковская, Доклад III Всесоюз. конференции по полупроводникам, май, 1934. Г. А. Тягунов, Светотехника, № 4, 1934.
13. С. М. Левитин, ЖТФ 23, 1700 (1953).
14. W. Schottky, Ann. d. Phys. 57, 541, 1918; 68, 157 (1922).
15. N. H. Williams a. H. B. Vincent, Phys. Rev. 28, 1250 (1926).
16. Д. Г. Булыгинский, ЖТФ 28, 732 (1958).
17. В. С. Фоменко, Эмиссионные свойства элементов и химических соединений, Справочник, Изд-во «Наукова думка», Киев, 1964.
18. С. Davisson a. L. H. Germer, Phys. Rev. 30, 634 (1927). Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ 11, 503 (1941).
19. P. A. Anderson, Phys. Rev. 47, 958 (1935).
20. Г. Н. Шуппе, Электронная эмиссия металлических кристаллов, Среднеазиатский гос. ун-т, 1959.
21. Т. Л. Мацкевич, Т. В. Крачино, А. П. Казанцев, Радиотехника и электроника 7, 1972 (1962).
22. С. Herring, Phys. Rev. 59, 889 (1941).
23. А. С. Гельбергер, Б. Иосифеску и Г. Комша, ФТТ 3, 1074 (1961).
24. L. A. Du-Bridge, Phys. Rev. 32, 961 (1929). L. V. Whitney, Phys. Rev. 50, 454 (1936).
25. В. Г. Большов и Л. Н. Добрецов, ДАН СССР 97, 193 (1954). В. Г. Большов, ЖТФ 26, 1150 (1956).
26. J. Chittum, J. Phys. Chem. 38, 79 (1934). E. Bartelink, Physica 3, 193 (1936). H. Bomke, Z. Phys. 90, 542 (1934); 91, 400 (1935).

- P. Gombas, *Nature* 157, 668 (1948). С. Н. Задумкин, *ЖФХ* 27, 502 (1953). Р. М. Васенин *ЖФХ* 27, 878 (1953); 30, 629 (1956). W. Gordy, W. Thomas, *J. Chem. Phys.* 24, 439 (1956). W. Sachtleir, *Z. Elektrochemie* 59, 119 (1955). Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор, Г. А. Кудинцева, *Радиотехника и электроника* 2, 631 (1957). В. В. Демченко, Н. Е. Хомутов, *Труды Моск. химико-технологического ин-та им. Д. И. Менделеева* 39, 115 (1962).
27. Л. Н. Добрецов, Т. Л. Мацкевич, *ЖТФ* 36, № 8 (1966).
 28. I. Langmuir, *Phys. Rev.* 49, 428 (1936).
 29. I. G. Potter, *Phys. Rev.* 58, 623 (1940).
 30. Б. Иосифеску, *Revue de Physique (Румыния)* 4, 345 (1959).
 31. G. Comsa, A. Gelberg a. B. Iosifescu, *Phys. Rev.* 122, 1091 (1959).
 32. С. В. Вонсовский и А. В. Соколов, *ДАН СССР* 76, 197 (1951).
 33. W. Schottky, *Phys. Zs.* 15, 872 (1914).
 34. F. B. Llewellyn, *Proc. IRE* 21, 1532 (1933); Н. F. Ivey, *Phys. Rev.* 76, 554 (1949). В. А. Малышев, *Изв. Вузов, Радиофизика* 5, 128 (1962).
 35. R. L. E. Seifert a. T. E. Phipps, *Phys. Rev.* 56, 652 (1939). D. Turnbull a. T. E. Phipps, *Phys. Rev.* 56, 663 (1939).
 36. H. M. Mott-Smith, *Phys. Rev.* 56, 668 (1939). E. Guth a. C. I. Mullin, *Phys. Rev.* 59, 575 (1941).
 37. Н. Д. Моргулис, *ЖЭТФ* 16, 959 (1946).
 38. См., например, C. Hung, *J. Appl. Phys.* 21, 37 (1950).
 39. J. Bardeen, *Phys. Rev.* 71, 717 (1947).
 40. П. И. Лукирский, *О фотоэффекте*, Гостехиздат, 1933, стр. 11—14.
 41. W. Schottky, *Ann. d. Phys.* 44, 1011 (1914). A. Demsky, *Phys. Zs.* 30, 291 (1929).
 42. Н. И. Ионов, докторская диссертация, ЛФТИ (1948); Д. Г. Булыгинский и Л. Н. Добрецов, *ЖТФ* 26, 977 (1956).
 43. H. Shelton, *Phys. Rev.* 107, 1553 (1957).
 44. В. И. Орлинов, *ФТТ* 3, 1211 (1961).
 45. Л. Н. Добрецов и П. Я. Уваров, *Труды совещания по катодной электронике*, Киев, 1952.
 46. I. Langmuir a. W. Rogers, *Phys. Rev.* 4, 544 (1914).
 47. P. Schneider, *J. Chem. Phys.* 28, 675 (1958).
 48. П. И. Лукирский, С. А. Векшинский, А. Н. Созина и Т. В. Царева, *ЖТФ* 1, 71 (1931).
 49. I. Langmuir, *Phys. Rev.* 22, 357 (1923); S. Dushman, *Rev. Mod. Phys.* 2, 388 (1930).
 50. S. Dushman a. I. W. Ewald, *Phys. Rev.* 29, 857 (1927).
 51. W. E. Danforth a. D. L. Goldwater, *J. Appl. Phys.* 31, 1715 (1960).
 52. R. O. Jenkins a. W. G. Trodden, *J. Electron. Contr.* 12, 1 (1962).
 53. Ю. В. Зубенко, И. Л. Сокольская, *Радиотехника и электроника* 5, 1927 (1960).
 54. И. Ленгмюр и К. Т. Комптон, *УФН* 11, 59 (1931).
 55. J. A. Becker, *Rev. Mod. Phys.* 7, 95 (1935).
 56. Ю. Я. Ставиский и С. Я. Лебедев, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 28, 1499 (1964). J. M. Houston, *Bull. Amer. Phys. Soc.* 6, 358 (1961). S. Kitrilakis a. G. N. Hatsopoulos, *Adv. En. Conv.* 2, 583 (1962). A. J. Kennedy, *Adv. En. Conv.* 3, 207 (1963).
 57. H. F. Webster, *J. Appl. Phys.* 32, 1802 (1961).
 58. J. M. Houston a. H. F. Webster, *Adv. Electron. and Electron Phys.* 15, 145 (1962). W. T. Norris, *J. Appl. Phys.* 35, 467 (1964).

59. См., например, Т. С. Кирсанова и А. Р. Шультман, ФТТ 6, 282 (1964).
60. I. Langmuir, а. К. Н. Kingdon, Phys. Rev. 21, 380 (1923); 23, 112 (1924).
61. R. L. Amodt а. Appl. Phys. 33, 2080 (1962).
62. В. Г. Большов и А. А. Жаринов, ЖТФ 32, 214 (1962). В. Г. Большов, ЖТФ 36, 331 (1966).
63. I. Langmuir а. К. Н. Kingdon, Science 57, 58 (1923).
64. L. S. Nergaard, RCA Rev. 18, 486 (1957).
65. Б. Ч. Дюбуа, Б. Н. Попов, Радиотехника и электроника 5, 1233 (1960). Я. П. Зингерман, В. А. Ищук, В. А. Морозовский, ФТТ 2, 2276 (1960); 3, 1044 (1961). Я. П. Зингерман, В. А. Морозовский, ФТТ 3, 123 (1961). Я. П. Зингерман, В. А. Ищук, ФТТ 4, 2212 (1962). Ю. В. Зубенко, И. Л. Сокольская, ФТТ 3, 1561 (1961).
66. Н. Д. Моргулис, Укр. физ. журн. 3, 688 (1958). Ю. С. Ведула, В. М. Гаврилюк, В. К. Медведев, ФТТ 4, 2550 (1962). L. Schmidt, R. Gomer, J. Chem. Phys. 42, 3573 (1965). В. Н. Шредник, ФТТ 3, 1750 (1961).
67. J. A. Becker, Phys. Rev. 28, 341 (1926).
68. В. Н. Шредник, Радиотехника и электроника 5, 1203 (1960).
69. Г. Герман и С. Вагнер, Оксидный катод, Гостехиздат, 1949.
70. A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14, 425 (1904).
71. G. A. Campbell, W. G. Shepherd, J. Appl. Phys. 34, 2973 (1963).
72. C. Shibata, J. Phys. Soc. Jap. 16, 51 (1961).
73. M. J. Jansen, R. Lossjes, K. Compaan, Phillips Res. Rep. 9, 241 (1954).
74. R. Lossjes, H. I. Vink, J. Appl. Phys. 20, 884 (1949).
75. Н. Д. Моргулис и В. С. Яговдик, ДАН СССР 59, 247 (1948). П. А. Зальцман, Н. Д. Моргулис, В. С. Яговдик, ЖТФ 21, 1035 (1951).
76. D. A. Wright, Nature 164, 715 (1949).
77. C. Timmer, J. Appl. Phys. 28, 495 (1957).
78. L. S. Nergaard, RCA Rev. 13, 464 (1952).
79. А. А. Остроухов и К. Б. Толпыго, ФТТ, Сборник статей, II 245 (1959).
80. См. 64.
81. G. H. Metson, Proc. IEE 105C, 189 (1958).
82. A. M. De-Goer et N. Thibault, Le-Vide 16, 167 (1961).
83. J. M. Lafferty, J. Appl. Phys. 22, 299 (1951).
84. H. J. Lemmens, M. J. Jansen а. R. Lossjes, Phil. Tech. Rev. 11, 341 (1950).
85. P. P. Corrolo а. R. C. Huges, Proc. IRE 44, 351 (1956).
86. Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, Гостехиздат, 1955.
87. Н. Д. Моргулис, Термоэлектронный (плазменный) преобразователь энергии, Госатомиздат, 1961.
88. G. H. Natsopoulos а. J. Kaус, Proc. IRE 46, 1574 (1958).
89. А. И. Ансельм, Термоэлектронный вакуумный термоэлемент, изд. АН СССР, 1951. Л. Н. Добрецов, ЖТФ 30, 365 (1960).
90. Б. Я. Мойжес и Г. Е. Пикус, ФТТ 2, 756 (1960).
91. G. M. Grover, D. J. Roehling, E. W. Solmi а. R. W. Pidd, J. Appl. Phys. 29, 1611 (1959).
92. E. Wigner а. J. Bardeen, Phys. Rev. 48, 84 (1935).
93. Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ОНТИ, 1938, стр. 102.

94. Д. И. Блохинцев и С. И. Драбкина, ЖЭТФ 5, 11 (1933). S. Seely, Phys. Rev. 59, 75 (1941).
95. J. Bardeen, Phys. Rev. 58, 727 (1940).
96. Я. И. Френкель, Zs. f. Phys. 51, 232 (1928). И. Е. Тамм и Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ 3, 7 (1933).
97. И. Е. Тамм и Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ 3, 7 (1933). J. Bardeen, Phys. Rev. 6, 653 (1936).
98. M. Smoluchowsky, Phys. Rev. 60, 660 (1941).
99. Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, Гостехиздат, 1952, стр. 131.
100. R. W. Gurney, Phys. Rev. 47, 479 (1935). В. Л. Бонч-Бруевич, УФН 40, 369 (1950).
101. К. Б. Толпыго, ЖТФ 19, 1301 (1949).
102. В. И. Владимиров, ФТТ 7, 1900 (1965).
103. B. Gysal und S. Wagener, Zs. f. Phys. 115, 296 (1940).
104. E. O. Lawrence and J. W. Beams, Phys. Rev. 32, 478 (1928).
105. G. L. Weissler, Handbuch der Physik 21, 342 (1956).
106. N. Wainfan, W. C. Walker, G. L. Weissler, J. Appl. Phys. 24, 1318 (1953); 26, 1366 (1955); H. E. Hinteregger, Phys. Rev. 96, 538 (1954).
107. W. C. Walker, O. P. Rustgi a. G. L. Weissler, J. Opt. Soc. Amer. 49, 471 (1959).
108. H. Thomas a. H. Mayer, Zs. f. Phys. 147, 419 (1957).
109. H. Thomas, Zs. f. Phys. 147, 395 (1957).
110. Г. А. Катрич и О. Г. Сарбей, ФТТ 3, 1629 (1961).
111. Б. Г. Брежнев, ЖЭТФ 17, 108 (1947).
112. Y. P. Jacobbsmeyer, Phys. Rev. 64, 50 (1946).
113. P. E. Carroll, Phys. Rev. 104, 660 (1956).
114. L. A. Du-Bridge a. J. H. Roehr, Phys. Rev. 42, 52 (1932).
115. A. B. Cardwell, Phys. Rev. 76, 125 (1949).
116. С. В. Вонсовский и А. В. Соколов, ДАН СССР 76, 197 (1951).
117. J. Dickey, Phys. Rev. 81, 612 (1951).
118. H. Mayer und R. Nossek, Zs. f. Phys. 138, 353 (1954).
119. S. Methfessel, Zs. f. Phys. 147, 442 (1957).
120. A. Messen, J. Phys. Rad. 22, 308 (1961).
121. П. И. Лукирский и С. С. Прилежаев, ЖРФХО 60, 111 (1928).
122. М. А. Румш, А. П. Лукирский, В. Н. Щемелев, ДАН СССР 135, 55 (1960). М. А. Румш, В. Н. Щемелев и Х. Пройс, ФТТ 4, № 1 (1962); 4, № 1 (1962). М. А. Румш, В. Н. Щемелев, ФТТ 4, № 8 (1962). Н. Г. Находкин, П. В. Мельник, Радиотехника и электроника 6, 1209 (1961); ФТТ 5, 1732 (1963); 5, 2441 (1963).
123. R. H. Fowler, Phys. Rev. 38, 35 (1931); Дю-Бридж, УФН 19, 74 (1938).
124. P. A. Wolff, Phys. Rev. 95, 56 (1954).
125. L. Apker, E. Taft, J. Dickey, Phys. Rev. 74, 1462 (1948).
126. G. Wentzel, Sommerf. Festschrift, Leipzig, 1928, стр. 79.
127. И. Е. Тамм и С. П. Шубин, Zs. f. Phys. 68, 97 (1931).
128. H. Y. Fan, Phys. Rev. 68, 43 (1945).
129. R. E. Makinson, Phys. Rev. 75, 1908 (1949); R. L. Smith, Phys. Rev. 128, 2225 (1962).
130. M. C. Teich, J. M. Schroe, G. S. Wolga, Phys. Rev. Lett. 13, 21, 611 (1964); H. Sonnenberg, H. Feffaer and W. Spicer, Appl. Phys. Lett. 5, 95 (1964).
131. J. Elster and H. Geitel, Phys. Zs. 14, 741 (1913).
132. H. E. Ives, Phys. Rev. 38, 1209 (1931).

133. H. E. Ives a. H. B. Briggs, Phys. Rev. 38, 1477 (1931).
134. H. E. Ives and T. C. Fry, JOSA 23, 73 (1933).
135. П. И. Лукирский и Я. Л. Хургин, Уч. зап. ЛГУ, серия физ., вып. 1, стр. 45, 1935.
136. А. Н. Арсеньева - Гейль, Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков, Гостехиздат, 1957.
137. А. Н. Арсеньева - Гейль, ДАН СССР 62, 47 (1948). А. Н. Арсеньева - Гейль, ДАН СССР 68, 245 (1949).
138. А. З. Векслер и А. В. Соколов, Физика металлов и металловедение 7, 11 (1959).
139. Г. Е. Пикус, ЖЭТФ 27, 369 (1954).
140. D. Haneman, Phys. a. Chem. Solids 11, 205 (1959).
141. Л. С. Мирошниченко, Укр. физ. журн. 6, 705 (1961).
142. В. Ф. Бирик, Укр. физ. журн. 7, 651 (1962).
143. А. Н. Арсеньева - Гейль, Изв. АН СССР, сер. физ. 26, 122 (1952).
144. О. М. Сорокин, ЖТФ 28, 1413 (1958).
145. П. Г. Борзяк, О. Г. Сарбей, ЖТФ 28, 1906 (1958).
146. П. Г. Борзяк, Л. С. Мирошниченко и О. Г. Сарбей, ФТТ 2, 314 (1960).
147. П. Г. Борзяк, Л. С. Мирошниченко и Р. Д. Федорович, ФТТ 3, 1778 (1961).
148. П. Г. Борзяк и Р. Д. Федорович, ФТТ 2, 45 (1960).
149. А. Н. Арсеньева - Гейль, ЖТФ 25, 1544 (1955).
150. Ю. А. Шуба, ЖТФ 26, 1130 (1956).
151. О. Г. Сарбей, Укр. физ. журн. 4, 401 (1959).
152. П. Г. Борзяк, П. М. Марчук, О. Г. Сарбей, ФТТ 2, 306 (1960).
153. P. Lukirsky, N. Gudris, L. Kulikowa, Z. Phys. 37, 308 (1926).
154. L. Arpker a. E. Taft, Phys. Rev. 76, 964 (1950).
155. L. Arpker a. E. Taft, Phys. Rev. 81, 698 (1951).
156. H. R. Philipp, E. Taft, Phys. Rev. 106, 671 (1957).
157. H. R. Philipp, E. A. Taft, J. Phys. Chem. Solids 1, 159 (1956).
158. L. Arpker a. E. Taft, Phys. Rev. 82, 814 (1951).
159. E. A. Taft a. H. R. Philipp, J. Phys. Chem. Solids 3, 1 (1957).
160. I. W. Taylor, P. L. Hautman, Phys. Rev. 113, 1421 (1959).
161. H. Philipp, E. A. Taft, L. Arpker, Phys. Rev. 120, 49 (1960).
162. М. А. Румши и В. Н. Щемелев, ФТТ 4, 2281 (1962); 4, № 1 (1962) Н. Г. Находкин и П. В. Мельник, Радиотехника и электроника 6, 1209 (1961).
163. С. Ю. Лукьянов, Фотоэлементы, АН СССР, 1948.
164. Ю. Чечик, С. М. Файнштейн и Т. М. Лифшиц, Электронные умножители, Гостехиздат, 1957.
165. П. М. Морозов и М. М. Бутслов, Изв. АН СССР 8, 290 (1944).
166. П. М. Морозов и М. М. Бутслов, ЖТФ 20, 288 (1950).
167. П. Г. Борзяк, ЖТФ 20, 288 (1950).
168. Л. Н. Быховская, Ю. М. Кушнир, ЖТФ 25, 2477 (1955).
169. Ж. Г. де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, ОНТИ 1936.
170. Н. С. Хлебников, ЖТФ 16, 745 (1946).
171. W. Klüge, Zs. f. Phys. 96, 690 (1935).
172. П. Г. Борзяк, В. Ф. Бибики и Т. С. Крамаренко Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1039 (1956).
173. А. А. Мостовский, диссертация, 1963.
174. М. И. Меньшиков, ЖТФ 17, 579 (1947); П. Г. Борзяк, ЖТФ 17 (1947).

175. Н. Д. Моргулис, П. Г. Борзяк и Б. И. Дятловицкая, Изв. АН СССР 12, 126 (1948); ДАН СССР 56, 925 (1947); Н. Я. Карханова и Н. Д. Моргулис, ЖТФ 20, 345 (1950); П. Г. Борзяк, ЖТФ 20, 928 (1950); Б. И. Дятловицкая, ЖТФ 22, 84 (1952).
176. Н. М. Политова, ЖЭТФ 25, 463 (1953).
177. I. A. Burton, Phys. Rev. 72, 531 (1947).
178. Н. М. Политова, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1038 (1956).
179. Н. Miyazawa, J. Phys. Soc. Japan 8, 169 (1953).
180. A. Sommer, Rev. Sci. Inst. 26, 725 (1955); Trans. IRE on Nuclear Science NS — 3, 4, 8 (1956).
181. А. А. Мостовский, О. Б. Воробьева и К. А. Майская, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 561 (1958).
182. M. Jedlička, P. Vilim, Československý Casopis Pro Fysiku, 5—6, sekce A, 617 (1962).
183. Г. Брюннинг, Физика и применение вторичной электронной эмиссии, Изд-во «Советское радио», Москва, 1958. См. также R. Kollath, Handbuch der Physik 21, 282 (1956); A. J. Dekker, Solid State Physics 6, 251 (1958); O. Nachenberg a. W. Brauer, Adv. in Electronics and Electron Physics 11, 413 (1959).
184. П. И. Лукирский, ЖРФХО, часть физ. 7, 459 (1925).
185. Д. А. Ганичев и К. Г. Уткин, ФТТ 1, 648 (1959).
186. Л. Н. Добрецов и Т. Л. Мацкевич, ЖТФ 27, 734 (1957).
187. А. Р. Шульман, И. Р. Закирова, Ю. А. Морозов и С. А. Фридрихов, ЖТФ 28, 87 (1958).
188. Н. Б. Горный и Л. М. Рахович, ЖЭТФ 26, 454 (1954).
189. В. Я. Упатов, Радиотехника и электроника 2, 193 (1957).
190. А. С. Коршунова и Н. С. Хлебников, ЖТФ 9, 860 (1939). М. М. Вудынский, ЖТФ 9, 271 (1939); H. Bruining, J. H. de Voer, Physics 6, 823 (1939).
191. М. М. Вудынский, ЖТФ 8, 790 (1938).
192. Ю. А. Немилов, ЖТФ 11, 854 (1941). H. Salow, Z. techn. Phys. 21, 8 (1940).
193. А. Р. Шульман и В. Л. Македонский, ЖТФ 22, 1540 (1952).
194. А. Р. Шульман, И. Р. Закирова, Ю. А. Морозов и С. А. Фридрихов, Радиотехника и электроника 3, 329 (1958).
195. Л. Н. Добрецов и А. С. Титков, ДАН СССР 100, 33 (1955).
196. М. Бакал, Л. Н. Добрецов, Радиотехника и электроника 6, 637 (1961); Л. П. Афиногенов, М. Бакал, Ю. А. Филиппов, Радиотехника и электроника 6, 642 (1961).
197. J. J. Lander, Phys. Rev. 91, 1382 (1953). G. A. Harrower, Phys. Rev. 102, 340 (1956).
198. А. Р. Шульман и Д. А. Ганичев, ФТТ 4, 745 (1962).
199. С. А. Фридрихов, ФТТ 2, 171 (1960). А. Р. Шульман и С. А. Фридрихов, «Физика щелочно-галогидных соединений», Сб. ст., изд. Латвийского ун-та, 263, 1962.
200. А. Р. Шульман и Д. А. Ганичев, ФТТ 2, 530 (1960).
201. L. A. Mac-Coll, Phys. Rev. 56, 699 (1939); Bell Syst. Techn. J. 30, 888 (1951).
202. P. H. Cutler and J. J. Gibbons, Phys. Rev. 111, 394 (1958).
203. D. Blochinsew, Sch. Drabkina, Phys. Z. d. Sowiet Union 7, 484 (1935).
204. A. J. Dekker, Phys. Rev. Lett. 4, 55 (1960). R. W. Soshea a. A. J. Dekker, Phys. Rev. 121, 1362 (1961).
205. J. H. Khan, J. P. Hobson a. R. A. Armstrong, Phys. Rev. 125, 1513 (1963).
206. С. А. Фридрихов и А. Р. Шульман, ФТТ 1, 1259 (1959).

207. Д. П а й н с, УФН 62, 399 (1957). Характеристические потери энергии электронов в твердых телах. Сб. статей, ИЛ, 1959.
208. А. В е с к е r, Phys. Rev. 23, 664 (1924).
209. G. M ö l l e n s t e d t, Optik 5, 499 (1949); 9, 743 (1952).
210. A. W. B l a c k s t o c k, R. D. B i r k h o f f and M. S l a t e r, Phys. Rev. 92, 303 (1954); 100, 1078 (1955).
211. М. М. Б р е д о в, ЖТФ 29, 8 (1959); В. А г е е в, Л. А. Б а л а б а н о в а, М. М. Б р е д о в, ФТТ 2, 2899 (1960); G. A. H a r r o w e r, Rev. of Sci. Inst. 26, № 9 (1955).
212. O. K l e m p l e r, J. P. G. S h e p h e r d, Adv. in Physics 12, 355 (1965).
213. P. P a l l u e l, C. R. Acad. Sci. Paris 224, 1492 (1947).
214. E. J. S t e r n g l a s s, Phys. Rev. 95, 345 (1954).
215. Т. Л. М а ц к е в и ч, ЖТФ 27, 289 (1957).
216. R. H. M ü l l e r, Phys. Rev. 93, 891 (1954).
217. J. S a l d i c k and A. O. A l l e n, J. Chem. Phys. 22, 438 (1954).
218. М. В. Г о м о ю н о в а и Н. А. Л е т у н о в, ФТТ 7, 387 (1965).
219. А. П. К а з а н ц е в, Т. Л. М а ц к е в и ч, ФТТ 6, 2393 (1964).
220. H. K a n t e r, Ann. Phys. 20, 144 (1957).
221. И. М. Б р о н ш т е й н и Р. Б. С е г а л ь, ФТТ 1, 1246 (1959).
222. В. Г. Б о л ь ш о в и В. В. З а р у б и н, ФТТ 1, 462 (1959).
223. J. L. H. J o n k e r, Philips Res. Repts. 6, 372 (1951).
224. H. K u l e n k a m f und W. S p y r a, Zs. Phys. 137, 416 (1954).
H. K u l e n k a m f und K. R ü t t e g e r, Zs. Phys. 137, 426 (1954).
225. И. М. Б р о н ш т е й н и В. С. К о в а л е н к о, ФТТ 4, 2047 (1962).
226. В. Г. Б о л ь ш о в и О. А. П а н ч е н к о, ПТЭ 6, 108 (1961).
227. H. K a n t e r, Phys. Rev. 121, 461 (1961).
228. T. E. E v e r h a r t, J. Appl. Phys. 31, 1483 (1960).
229. Н. Г. Н а х о д к и н, А. А. О с т р о у х о в и В. А. Р о м а н о в с к и й, ФТТ 4, 1514 (1962); 5, 41 (1963); 7, 210 (1965); 7, 1256 (1965).
230. G. D. A r c h a r d, J. App. Phys. 32, 1505 (1961).
231. Т. Л. М а ц к е в и ч и Э. Г. М и х а й л о в а, ФТТ 2, 709 (1960);
Э. Г. М а р ц и н о в с к а я, Т. Л. М а ц к е в и ч, Г. М. Р у б а н о в а, ФТТ 3, 3634 (1961); Э. Г. М а р ц и н о в с к а я, ФТТ 7, 828 (1965).
232. Т. Л. М а ц к е в и ч, ФТТ, Сб. статей 1, 277 (1959).
233. О. Б. В о р о б ь е в а, А. А. М о с т о в с к и й, Г. Б. С т у ч и н с к и й, Радиотехника и электроника 10, 484 (1965).
234. H. B r u i n i n g, Die Sekundärelektronenemission fester Körper, Berlin, 1942.
235. R. G. L y e, A. J. D e k k e r, Phys. Rev. 107, 977 (1957).
236. А. Р. Ш у л ь м а н, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1008 (1956).
237. И. М. Б р о н ш т е й н, Б. С. Ф р а й м а н, ФТТ 3, 3220 (1961).
238. E. J. S t e r n g l a s s, Phys. Rev. 80, 925 (1950).
239. Н. Г. Н а х о д к и н, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1007 (1956).
240. А. О. В а р у т, Phys. Rev. 93, 981 (1954).
241. М. В. Г о м о ю н о в а, Н. А. Л е т у н о в, ФТТ 7, 394 (1965).
242. G. B l a n k e n f e l d, Ann. d. Phys. 9, 48 (1951). А. Р. Ш у л ь м а н.
Ю. А. М о р о з о в, Н. Н. П е т р о в, ФТТ 5, 839 (1963).
243. В. Г. Б о л ь ш о в, В. К. С е л е з н е в, ЖТФ 26, 1657 (1956).
244. J. V. J o h n s o n, K. G. M s K a y, Phys. Rev. 91, 582 (1953). Б. П е т ц е л ь, Радиотехника и электроника 5, 1284 (1960).
245. М. В. Г о м о ю н о в а, ЖТФ 28, 2473 (1958).
246. H. B r u i n i n g, Physica 3, 1047 (1936); 5, 901 (1938).
247. И. М. Б р о н ш т е й н, С. С. Д е н и с о в, ФТТ 7, 1846 (1965).
248. A. B. L a p o n s k y and N. R. W h e t t e n, Phys. Rev. 120, 801 (1960).

249. R. Kollath, *Ann. d. Phys.* 39, 59 (1941); 45, 387 (1947). М. Л. Капица, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 22, 557 (1958).
250. И. М. Бронштейн и Я. Н. Щучинский, *Радиотехника и электроника* 5, 1650 (1960); 6, 670 (1961); 7, 356 (1962); 9, 904 (1964).
251. N. R. Whetten a. A. B. Laponsky, *Phys. Rev.* 107, 1521 (1957); H. Deichsel, E. Reichert, *Z. Phys.* 159, 478 (1960). В. Петzel, *Ann. Phys.* 6, 55 (1960).
252. А. Р. Шулман, Е. И. Мякинин, *ЖТФ* 26, 2223 (1956).
253. J. L. H. Jonker, *Philips Res. Repts.* 6, 372 (1951).
254. J. Burns, *Phys. Rev.* 119, 102 (1960).
255. J. L. H. Jonker, *Philips Res. Repts.* 8, 12 (1953).
256. M. Zeigler, *Physica* 3, 307 (1936).
257. В. Kurrelmeyer, L. J. Hayher, *Phys. Rev.* 52, 952 (1937).
258. R. E. Barrington, J. M. Anderson, *Proc. Phys. Soc.* 72, 717 (1958).
259. Ю. А. Филиппов, *ФТТ* 6, 649 (1964); 8, № 3 (1966); *Радиотехника и электроника* 8, 1466 (1963).
260. P. Häussler, *Z. Phys.* 179, 276 (1964).
261. J. R. Young, *J. Appl. Phys.* 28, 524 (1957).
262. В. Г. Буткевич и М. М. Бутслов, *Радиотехника и электроника* 3, 355 (1958). А. Я. Вятский, А. Ф. Махов, *ЖТФ* 28, 740 (1958); *ФТТ* 2, 887 (1960). А. Ф. Махов, *ФТТ* 2, 2161 (1960). С. Feldman, *Phys. Rev.* 117, 456 (1960).
263. И. Р. Каничева и Б. Ф. Барздо, *ФТТ* 5, 2561 (1963). А. Р. Шулман, И. Р. Закирова и Б. Ф. Барздо, *ФТТ* 5, 3318 (1963); *Радиотехника и электроника* 9, 321 (1964).
264. J. R. Young, *J. Appl. Phys.* 27, 1 (1956); *Phys. Rev.* 103, 292 (1956).
265. H. Kanter a. E. J. Sternglass, 126, 619 (1962).
266. J. E. Holliday a. E. J. Sternglass, *J. Appl. Phys.* 28, 1189 (1957); 30, 1428 (1959).
267. М. В. Гомоюнова, *ФТТ* 1, 329 (1959). М. В. Гомоюнова и Г. А. Иванов, *ФТТ* 2, 319 (1960).
268. Н. Г. Находкин, В. А. Романовский, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 22, 454 (1958); *Укр. физ. журн.* 4, 479 (1959); *Радиотехника и электроника* 5, 1275 (1960).
269. И. М. Бронштейн и Р. Б. Сегаль, *ФТТ* 1, 1489 (1959); 1, 1500 (1959); *ФТТ, сб. стат.* II, 258 (1959); И. М. Бронштейн и Б. С. Фрайман, *ФТТ* 3, 1638 (1961); *ДАН СССР* 135, 1097 (1960).
270. Р. Б. Сегаль *ФТТ* 3, 2413 (1961); И. М. Бронштейн, Б. С. Фрайман, *Радиотехника и электроника* 7, 1643 (1962).
271. H. F. Frölich, *Ann. d. Phys.* 7, 103 (1930); 13, 229 (1932). D. E. Woldridge, *Phys. Rev.* 56, 562 (1939).
272. А. Е. Кадышев, *ЖЭТФ* 9, 930 (1939).
273. E. M. Baroody, *Phys. Rev.* 101, 1679 (1956). Е. Баруди, *ПСФ, № 1*, 153 (1953).
274. А. Я. Вятский, *ЖЭТФ* 20, 547 (1950); 21, 851 (1951).
275. A. J. Dekker, A. Van der Ziel, *Phys. Rev.* 86, 755 (1952).
276. A. Van der Ziel, *Phys. Rev.* 92, 35 (1953).
277. А. Я. Вятский, *ЖТФ* 28, 2217 (1958); 28, 2455 (1958); *ФТТ* 2, 122 (1960); 4, 555 (1962).
278. A. J. Dekker, *Physica* 21, 29 (1955).
279. O. Hachenberg, *Ann. Phys.* 2, 404 (1948).
280. A. J. Dekker, *Phys. Rev.* 94, 1179 (1954).
281. Л. Н. Добрецов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 20, 994 (1956).
282. С. Ю. Лукьянов, В. Н. Бернатович, *ЖТФ* 7, 856 (1937).
283. J. L. Jonker, *Phil. Res. Repts.* 7, 1 (1952); 9, 391 (1954).

284. A. Barut, Phys. Rev. 93, 981 (1954).
285. H. O. Müller, Zs. Phys. 104, 475 (1937).
286. E. J. Sternglass, Westinghouse Res. Lab. Sci. Paper. 1772, 1954; R. Kollath, Handbuch der Physik 21, 232 (1956).
287. H. Jahrreiss, Ann. Phys. 14, 325 (1964).
288. С. В. Измайлов, ФТТ 4, 2554 (1962).
289. Б. С. Кульварская, Радиотехника и электроника 1, 512 (1956).
290. P. Rappaport, J. Appl. Phys. 25, 288 (1954).
291. В. Л. Борисов, В. Н. Лепешинская, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 534 (1958).
292. H. Salow, Ann. d. Phys. 5, 417 (1950).
293. P. Wargo, B. V. Нахбуа W. G. Shepherd, J. Appl. Phys. 27, 1311 (1956).
294. В. Н. Лепешинская, докторская диссертация, ИРЭ, Москва, 1961.
295. H. R. Whetten a. A. B. Lарonsky, J. Appl. Phys. 28, 515 (1957).
296. В. Л. Борисов, Т. М. Перчанок, В. Н. Лепешинская, Радиотехника и электроника 5, 1643 (1960).
297. В. Н. Лепешинская и В. М. Туморин, ЖТФ 24, 1933 (1954). В. Н. Лепешинская и Т. С. Сукова, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 528 (1958).
298. В. Н. Лепешинская, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1025 (1956).
299. Г. В. Спивак, И. А. Прямова и В. Н. Лепешинская, ДАН СССР 130, 751 (1960).
300. М. И. Елинсон и Г. Ф. Васильев, Автоэлектронная эмиссия, Физматгиз, 1958.
301. R. H. Fowler a. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. A119, 173 (1928).
302. L. Nordheim, Phys. Zs. 30, 177 (1929).
303. E. Guth a. C. J. Mullin, Phys. Rev. 61, 339 (1942).
304. W. P. Duke a. W. Dolan, Advances in Electronics 8, 88 (1956).
305. И. И. Гофман, ФТТ 4, 2005 (1962).
306. R. Haefler, Zs. f. Phys. 116, 604 (1940).
307. И. С. Андреев, ЖТФ 22, 1428 (1952).
308. J. E. Henderson, Dahlstrom, Phys. Rev. 55, 473 (1939).
309. E. W. Müller, Zs. f. Phys. 120, 261 (1943).
310. R. D. Young a. E. W. Müller, Phys. Rev. 113, 115 (1959).
311. R. D. Young, Phys. Rev. 113, 110 (1959).
312. G. M. Fleming a. J. E. Henderson, Phys. Rev. 58, 887 (1940).
313. Э. Мюллер, УФН 77, 481 (1962).
314. Н. Д. Моргулис, ЖТФ 17, 963 (1947).
315. R. Stratton, Proc. Phys. Soc. 63, № 430, 746 (1955).
316. R. Stratton, Phys. Rev. 125, 67 (1962).
317. Г. Ф. Васильев, Радиотехника и электроника 3, № 7 (1958).
318. М. И. Елинсон, Радиотехника и электроника 4, 140 (1959).
319. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 16, 959 (1946).
320. М. И. Елинсон, Ф. Ф. Добрякова, В. Р. Крапивин, З. А. Малина и А. А. Яснопольская, Радиотехника и электроника 8, 1342 (1961).
321. Б. Т. Брежнев, ЖЭТФ 17, 108 (1947).
322. F. G. Allen, J. Phys. and Chem. Soc. 14, Apr. 87 (1961).
323. L. A. D'Azaro, J. Appl. Phys. 29, 33 (1958).
324. F. G. Allen, J. Phys. Chem. Solids 8, 119 (1959).
325. T. Fischer, Helv. Phys. Acta 33, 961 (1960).
326. Ю. В. Зубенко и И. Л. Сокольская, Радиотехника и электроника 5, 1327 (1960).

327. А. П. Комар и Ю. Н. Таланин, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 580 (1958).
328. F. G. Allen, T. M. Bueck, J. T. Law, J. Appl. Phys. 31, 979 (1960).
329. И. Л. Сокольская, Г. П. Щербаков, ФТТ 4, 44 (1962).
330. М. И. Елинсон, Г. Ф. Васильев, А. Г. Ждан, Радиотехника и электроника 4, 1718 (1959).
331. R. L. Perry, J. Appl. Phys. 32, 128 (1961).
332. Ch. Kleint, T. Fischer, Naturforsch. Bd. 14a, H. 8, 753 (1959).
333. М. И. Елинсон, Г. А. Кудинцева, Радиотехника и электроника 7, 1511 (1962).
334. И. Л. Сокольская, ФТТ 4, 3332 (1962).
335. Б. В. Новиков, И. Л. Сокольская, Г. П. Щербаков, ФТТ 4, 3240 (1962).
336. Г. П. Щербаков, И. Л. Сокольская, ФТТ 4, 3526 (1962).
337. А. Г. Ждан, М. И. Елинсон, В. Б. Сандомирский, Радиотехника и электроника 7, 670 (1962).
338. A. M. Russell and E. Litov, Appl. Phys. Lett. 2, 64 (1963); Bull. Amer. Phys. 8, 76 (W6), II ser.
339. Н. В. Милешкина, И. Л. Сокольская, ФТТ 3, 3389 (1961); 5, 2501 (1963); 6, 1786 (1964).
340. Л. Н. Добрецов, ФТТ 7, 3200 (1965).
341. М. И. Елинсон, В. Н. Луцкий, Г. В. Степанов, УФН (в печати).
342. Т. Я. Банис, Ю. К. Пожела, Литовский физ. сб. 3, 419 (1963); 5, 503 (1965).
343. Б. И. Давыдов, ЖЭТФ 7, 1069 (1937).
344. Б. И. Давыдов и И. М. Шмушкевич, ЖЭТФ 10, 1043 (1940).
345. И. М. Дыкман и П. М. Томчук, ФТТ 2, 2228 (1960).
346. И. М. Дыкман и П. М. Томчук, ФТТ 3, 632 (1961); 3, 1909 (1961); 4, 1082 (1962).
347. С. М. Левитин, ЖТФ 28, 1714 (1958) (см. также [13]).
348. См., например, Д. Г. Булыгинский и Л. Н. Добрецов, ЖТФ 26, 977 (1956).
349. М. И. Елинсон и В. Н. Луцкий, Радиотехника и электроника 8, 487 (1963).
350. А. Г. Ждан, М. И. Елинсон и В. Б. Сандомирский, Радиотехника и электроника 7, 670 (1962).
351. И. Л. Сокольская и Г. П. Щербаков, ФТТ 3, 167 (1961); 4, 44 (1962).
352. Ю. К. Пожела и В. И. Шилальникас, ФТТ 4, 1601 (1962).
353. В. Ф. Бибиц, П. Г. Борзяк и О. Г. Сарбей, ФТТ 4, 3003 (1962).
354. М. И. Елинсон, А. Г. Ждан, Г. А. Кудинцева и М. Е. Чугунов, Радиотехника и электроника 10, № 7 (1965).
355. М. И. Елинсон и А. Г. Ждан, Радиотехника и электроника 5, 1862 (1960).
356. Д. В. Зернов и Н. Л. Яснопольский, Радиотехника и электроника 9, 1903 (1964).
357. L. Malter, Phys. Rev. 49, 876 (1936).
358. Д. В. Зернов и Б. С. Кульварская, ЖТФ 17, 309 (1947).
359. Д. В. Зернов, М. И. Елинсон, Н. М. Левин, Изв. АН СССР, отд. техн. н. 3, 166 (1944).
360. J. Misushima, J. Jagaraski, I. Imai, J. Phys. Soc. Japan 15, 729 (1960).
361. С. В. Стародубцев, ДАН СССР 62, 765 (1948).

362. R. Koller, K. P. Johnson, Phys. Rev. 52, 519 (1937).
363. H. Mahl, Phys. Zs. 38, 985 (1937).
364. D. Dobischek, e. a. Phys. Rev. 91, 804 (1953).
365. E. J. Sternglass, G. W. Coetz, Trans. I. R. E. 3, 97 (1962).
Н. Л. Яснопольский, В. С. Малышева, Радиотехника и электроника 7, 1657 (1962).
366. Л. А. Серебров, С. А. Фридрихов, Радиотехника и электроника 7, 1649 (1962).
367. D. Dobischek, Electr. Commun. 7, 26 (1959).
368. C. A. Mead, Phys. Rev. Lett. 8, 2, 56 (1962).
369. Д. В. Зернов, ЖТФ 15, 447 (1945).
370. М. И. Елинсон, Д. В. Зернов, Радиотехника и электроника 4, 135 (1959).
371. H. Jacobs, J. Freely, F. Brand, Phys. Rev. 88, 498 (1952).
D. Dobischek, e. a. Phys. Rev. 91, 804 (1953).
372. М. И. Елинсон, А. Г. Ждан, Радиотехника и электроника 4, 135 (1959).
373. F. Brand, H. Jacobs, Phys. Rev. 97, 81 (1955).
374. Э. Я. Зандберг и Н. И. Ионов, УФН 67, 581 (1959).
375. K. H. Kingdon a. I. Langmuir, Phys. Rev. 21, 380 (1923);
Proc. Roy. Soc. A. 107, 61 (1924).
376. Г. М. Авакьянц, Изв. АН Уз. ССР 3, 109 (1954).
377. Л. Н. Добрецов, Труды ЛПИ им. Калинина, № 194, 143 (1958).
378. Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ 17, 301 (1947).
379. А. М. Романов и С. В. Стародубцев, ЖТФ 27, 722 (1957).
380. А. М. Романов, ЖТФ 27, 1233 (1957).
381. J. J. Brady a. V. P. Jacobsmeyer, Phys. Rev. 49, 670 (1936).
382. В. Н. Шредник, Е. В. Снежко, ФТТ 6, 1501 (1964); 6, 3403 (1964).
383. Г. Н. Шуппе, Е. П. Сытая, Р. М. Кадыров, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1142 (1956). Е. П. Сытая и Г. Н. Шуппе, Научные труды Таш. ГУ, в. 221; Физика, стр. 103 (1963). Н. А. Горбатый и Г. Н. Шуппе, ЖТФ 25, 1364 (1957). Н. Г. Имангулова, Е. П. Сытая, Д. Буназаров, Изв. АН Уз. ССР, сер. физ.-матем. н., № 5, 1966.
384. Э. Ф. Чайковский и Г. М. Пятигорский, ЖТФ 34, 1092 (1964). Г. М. Пятигорский, ЖТФ 34, 1444 (1964).
385. Н. И. Ионов, ЖТФ 26, 2200 (1956).
386. Sh. Datz a. E. H. Faylor, J. Chem. Phys. 25, 395 (1956).
387. Э. Я. Зандберг и А. Я. Тонтегоде, ЖТФ 35, 1105 (1965).
388. Э. Я. Зандберг, Н. И. Ионов, А. Я. Тонтегоде, ЖТФ 35, 1504 (1965).
389. Н. И. Ионов, ЖЭТФ 18, 96 (1948); см. также [32].
390. Л. Н. Добрецов, ЖТФ 4, 793 (1934).
391. И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов, ЖЭТФ 36, 1001 (1959); Н. И. Ионов и М. А. Митцев, ЖЭТФ 40, 741 (1961).
392. N. D. Morgulis, Sov. Phys. 5, 221 (1934); J. M. Corpley a. T. E. Phipps, Phys. Rev. 48, 960 (1935). Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ 6, 552 (1936).
393. Л. Н. Добрецов, ЖТФ 35, 535 (1965).
394. Л. Н. Добрецов, ЖТФ 23, 417 (1953). Э. Я. Зандберг, ЖТФ 33, 743 (1963).
395. Э. Я. Зандберг, ЖТФ 30, 1215 (1960); ЖТФ 28, 2434 (1958).
Э. Я. Зандберг и Н. И. Ионов, ЖТФ 28, 2444 (1958).
396. Н. И. Ионов, ЖТФ 26, 2200 (1956); Э. Я. Зандберг, ЖТФ 27, 2583 (1957); ЖТФ 30, 206 (1960); ЖТФ 33, 7436 (1963).

397. G. G l o c k l e r, Phys. Rev. 46, 111 (1934).
398. В. М. Дукельский, Сборник, посвященный 70-летию академика А. Ф. Иоффе, 1950, стр. 138, Изд-во АН СССР.
399. Б. М. Смирнов, Теплофизика высоких температур 3, 775 (1965).
400. Ю. И. Тимохина и Г. Н. Шуппе, Труды ФТИ АН Уз. ССР, 1, 120 (1947). М. Д. Ягудаев и Г. Н. Шуппе, Бюлл. АН Уз. ССР, № 3 (1946).
401. См., напр., Р. Р. S u t t e n a. J. E. M a y e r, J. Chem. Phys. 3, 20 (1935).
402. Н. И. Ионов, ЖЭТФ 18, 174 (1948). В. М. Дукельский и Н. И. Ионов, ЖЭТФ 10, 1248 (1940).
403. Н. И. Ионов и В. И. Каратаев, ЖТФ 32, 626 (1962).
404. Н. И. Ионов, ЖЭТФ 17, 272 (1947).
405. Н. И. Ионов, ДАН СССР 28, 512 (1940).
406. И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов, ДАН СССР 145, 303 (1964).
407. И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов, ДАН СССР 105, 680 (1955).
408. В. И. Хвостенко и В. М. Дукельский, ЖЭТФ 37, 651 (1959).
409. И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов, ДАН СССР 116, 41 (1957).
410. У. А. Арифов, Взаимодействие атомных частиц с поверхностью металла, изд. АН Уз. ССР, 1961.
411. А. И. Акишин, Ионная бомбардировка в вакууме, Госэнергоиздат, 1963.
412. М. Р. Villard, J. d. Phys. 8, 5 (1899).
413. Н. Н. Петров, ФТТ 2, 940 (1960); Н. Н. Петров и А. А. Дорожкин, ФТТ 3, 53 (1961).
414. И. А. Аброян, ФТТ 3, 588 (1961). И. А. Аброян и В. П. Лавров, ФТТ 4, 3254 (1962).
415. Г. М. Батанов, ФТТ 2, 2048 (1960); 3, 558, 642, 1961; 4, 1778 (1962) Радиотехника и электроника 8, 852 (1963).
416. Н. Н. Петров, ФТТ 2, 949 (1960).
417. У. А. Арифов, А. Х. Аюханов, С. В. Стародубцев, ЖЭТФ 26, 714 (1946).
418. F. M. Penning, Physica 8, 13 (1928).
419. О работах Хегструма см. М. А. Еремеев и Н. Н. Петров, Проблемы современной физики (сборник переводов), № 9, 133 (1956).
420. J. H. Parker, Phys. Rev. 93, 1148 (1954).
421. Н. Н. Петров, ФТТ 2, 1300 (1960).
422. Н. D. Hagstrum, Phys. Rev. 96, 325 (1954); Ю. А. Дунаев и И. П. Флакс, ДАН СССР 91, 43 (1953).
423. А. А. Дорожкин и Н. Н. Петров, ФТТ 7, 118 (1965).
424. H. W. Webb, Phys. Rev. 24, 113 (1924).
425. M. L. E. Oliphant, P. V. Moon, Proc. Roy. Soc. A127, 388 (1930).
426. H. S. W. Massey, Proc. Cambridge Phil. Soc. 27, 460 (1931).
427. Ш. Ш. Шехтер, ЖЭТФ 7, 750 (1937).
428. Н. D. Hagstrum, Phys. Rev. 122, 83 (1961).
429. W. L. Cheney, Phys. Rev. 10, 335 (1917).
430. М. А. Еремеев, ДАН СССР 79, 775 (1951). М. А. Еремеев и Т. Л. Мацкевич, ЖТФ 22, 1296 (1952).
431. Н. Н. Петров, Изв. АН СССР, сер. физ. 26, 1327 (1962).
432. В. М. Ловцов и А. С. Смирнов, Радиотехника и электроника 4, 1527 (1959). M. J. Nigatsberger, H. L. Demorest a. A. Nier, J. Appl. Phys. 25, 883 (1954).
433. В. М. Дукельский и Э. Я. Зандберг, ЖЭТФ 19, 731 (1949).
434. А. А. Дорожкин и Н. Н. Петров, ФТТ 3, 53 (1961).
435. H. E. Stanton, e. a. Rev. Sci. Instr. 27, 109 (1956).
436. C. G. Carlston, e. a. Phys. Rev. 139, 727 (1965).
437. Е. С. Машкова и В. А. Молчанов, ДАН СССР 151, 1074 (1963); ФТТ 5, 2383 (1963); 6, 3486 (1964); ЖТФ 35, 575 (1965).

438. И. А. Аброян, В. П. Лавров и А. И. Титов, ФТТ 7, 3159 (1965).
439. К. Н. Кребс, Ann. d. Phys. 7, 10, 213 (1962).
440. П. Л. Капица, Phil. Mag. 45, 989 (1923).
441. К. Sommermeuer, Ann. d. Phys. 25, 481 (1936).
442. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 4, 499, 684 (1934). С. В. Измайлов, ЖЭТФ 9, 1473 (1939).
443. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 9, 1485 (1939); 11, 300 (1941). М. Е. Гуртовой, ЖЭТФ 10, 483 (1940).
444. Я. И. Френкель, ЖЭТФ 11, 706 (1941).
445. Г. М. Авакьянц, ДАН Уз. ССР 6, 3 (1951); 9, 9 (1951).
446. С. В. Измайлов, ЖЭТФ 9, 1473 (1939); ЖТФ 28, 2209 (1958).
447. А. Б. Мигдал, ЖЭТФ 9, 1163 (1939).
448. Э. С. Парилис, Радиотехника и электроника 7, 1979 (1962).
449. Н. Н. Петров, ФТТ 2, 1300 (1960).
450. Э. С. Парилис и Л. М. Кишиневский, ФТТ 3, 1219 (1961).
451. О. Б. Фирсов, ЖЭТФ 36, 1517 (1959).
452. N. Campbell, Phil. Mag. 29, 783 (1915).
453. М. А. Еремеев, Труды ЛПИ им. Калинина, № 181, 157 (1955).
454. У. А. Арифов, А. А. Алиев, А. Х. Аюханов, ДАН Уз. ССР 9, 22 (1964); Изв. АН Уз. ССР, сер. физ. № 4, 20 (1964).
455. Б. В. Панин, ЖЭТФ 41, 3 (1961); 42, 313 (1962).
456. Н. Н. Петров, Научн. техн. бюлл. ЛПИ им. Калинина, № 1, 57, 65 (1961).
457. У. А. Арифов, А. Х. Аюханов, Д. Д. Груич, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 710 (1960).
458. Э. Я. Зандберг, ЖТФ 25, 1386 (1955).
459. В. И. Векслер, ЖЭТФ 44, 14 (1963); ФТТ 6, 2229 (1964).
460. Э. С. Парилис и Н. Ю. Тураев, ДАН Уз. ССР, № 12, 16 (1964).
461. Э. С. Парилис и Н. Ю. Тураев, ДАН СССР 161, 84 (1965).
462. В. А. Молчанов и В. Сошка, ДАН СССР 155, 70 (1964).
463. У. А. Арифов, А. Х. Аюханов, А. А. Алиев, Изв. АН Уз. ССР, сер. физ., № 4, 20 (1964).
464. I. Grove, Phil. Trans. Roy. Soc. 142, 87 (1852).
465. R. V. Stuart and G. K. Wehner, Phys. Rev. Lett. 4, 409 (1960).
466. R. E. Honig, J. Appl. Phys. 29, 549 (1958). R. C. Bradley, J. Appl. Phys. 30, 1 (1959).
467. G. K. Wehner, Phys. Rev. 93, 633 (1954); Phys. Rev. 102, 690 (1956); J. Appl. Phys. 26, 1056 (1955); Phys. Rev. 108, 35 (1957).
468. Н. Д. Моргулис и В. Д. Тищенко, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1190 (1956).
469. A. Güntherschulze and K. Meyer, Z. f. Phys. 62, 607 (1930); 71, 279 (1931).
470. М. И. Гусева, ФТТ 1, 1540 (1959).
471. Н. В. Плешивцев, ЖЭТФ 37, 1233 (1959).
472. O. C. Yonts et al. J. Appl. Phys. 31, 447 (1960).
473. O. Almen and G. Bruce, Nuclear Instr. and Methods 11, 257 (1961).
474. D. T. Goldman, A. Simon, Phys. Rev. 111, 383 (1958).
475. В. Е. Юрасова, Г. В. Спивак, А. И. Крохина, Катодное распыление как метод препарирования в электронной микроскопии, сб. «Современная электронная микроскопия», изд. НТО РиЭ им. Попова, М., 1965, стр. 54—89.
476. Th. Baum, Zs. f. Phys. 40, 686 (1927). Feitknecht, Helv. Chem. Acta 7, 825 (1924).
477. Г. В. Спивак, В. Е. Юрасова, А. И. Кленова, Т. А. Власова, Физика металлов и металловедения 7, 1893 (1959). Г. В. Спи-

- вак, А. И. Крохина, Т. В. Яворская, Ю. А. Дурасова, ДАН СССР 114, 1001 (1957); А. И. Крохина, Г. В. Спивак, Изв. АН СССР, серия физ. 23, 741 (1959); И. Г. Сиротенко, Г. В. Спивак, Изв. АН СССР, серия физ. 24, 679 (1960); А. А. Предводителев, Г. В. Спивак, А. М. Котова, В. Е. Юрасова, Ф. Ф. Кушнир, ФТТ 5, 542 (1963); Н. В. Плешивцев, ПТЭ, № 5, 5 (1964).
478. H. Fetz, Zs. f. Phys. 119, 590 (1942).
 479. Л. В. Зырина, М. Д. Ягудаев, Труды САГУ, вып. 65, 33 (1955).
O. Allen, G. Bruce, Nuclear Inst. a. Meth. 11, 257 (1961).
 480. G. K. Wehner, J. App. Phys. 25, 270 (1954).
 481. G. K. Wehner, J. App. Phys. 30, 1762 (1959).
 482. В. А. Молчанов, В. Г. Тельковский, ДАН СССР 136, 801 (1961); В. Е. Юрасова, ЖТФ 28, 9 (1958).
 483. В. Е. Юрасова, Г. В. Спивак, Ф. Ф. Кушнир, Изв. АН СССР, сер. физ. 23, 741 (1959).
 484. В. А. Молчанов, В. Г. Тельковский, В. М. Чичеров, ДАН СССР 137, 58 (1961).
 485. H. Sporn, Zs. f. Phys. 112, 278 (1939).
 486. G. K. Wehner, Phys. Rev. 114, 1270 (1959).
 487. R. Seeliger und K. Sommermaier, Zs. f. Phys. 93, 692 (1934).
 488. G. K. Wehner and D. Rosenberg, J. App. Phys. 31, 177 (1960).
 489. G. K. Wehner, J. Appl. Phys. 26, 1056 (1955); Phys. Rev. 102, 690 (1956).
 490. В. Е. Юрасова и др., ЖЭТФ 37, 4 (1959).
 491. M. W. Thompson, Phil. Mag. 4, 139 (1959).
 492. F. Stark, Die Elektrizitat in Gasen 4, 34 (1902).
 493. A. V. Hippel, Ann. d. Phys. 81, 1043 (1926).
 494. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 4, 499 (1934).
 495. K. Sommermaier, Ann. d. Phys. 25, 481 (1936).
 496. С. В. Измайлов, ЖЭТФ 9, 1469 (1939).
 497. F. Stark, Zs. f. Elektrochemie 15, 509 (1909).
 498. K. H. Kingdon and I. Langmuir, Phys. Rev. 22, 148 (1923).
 499. G. Holst, Physica 4, 68 (1924).
 500. E. S. Lamar and K. T. Compton, Science 80, 541 (1934).
 501. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 9, 1484 (1939).
 502. G. K. Wehner, Phys. Rev. 102, 690 (1956).
 503. Е. В. Неншке, Phys. Rev. 106, 737 (1957).
 504. E. Langberg, Phys. Rev. 111, 91 (1958).
 505. G. Keijwell, Phys. Rev. 87, 160 (1952); Phys. Rev. 97, 1611 (1955).
 506. R. H. Silsbee, J. App. Phys. 28, 1246 (1957).
 507. Дж. Виньярд, УФН 74, 435 (1961).
 508. И. Е. Тамм, ЖЭТФ 3, 34 (1933).
 509. A. Hutson, Phys. Rev. 98, 889 (1955).
 510. J. Myatt, Adv. Energy Conversion 3, 279 (1963); Б. И. Михайловский, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 1509 (1964); J. M. Houston, H. F. Webster, Adv. in Electronics and Electron Tubes 15, 175 (1962).
 511. Д. Г. Булыгинский и Л. Н. Добрецов, ЖТФ 26, 1141 (1956).
 512. К. С. Бейнар и Б. П. Никонов, Радиотехника и электроника 9, 1832 (1964).
 513. А. Е. Иориш, Б. Я. Мойжес, О. М. Нилов, Ф. А. Чудновский, Радиотехника и электроника 10, 1088 (1965).
 514. А. Е. Иориш, Б. Я. Мойжес, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, Радиотехника и электроника 9, 1447 (1964).
 515. Д. Г. Булыгинский, Л. Н. Добрецов, ЖТФ 26, 977 (1956).

516. В. П. Васильев, В. П. Помазков, В. М. Тартаковский, Тезисы докладов XII Всесоюзной конференции по электронике, стр. 64; А. Б. Киселев, Б. П. Никонов, Тезисы докладов XII Всесоюзной конференции по электронике, стр. 70, Ленинград, 1965.
517. Т. А. Дубова, А. Е. Иориш, М. В. Красненькова, Б. Я. Мойжес, И. Н. Петров, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, Радиотехника и электроника 9, 301 (1964).
518. Г. Н. Шуппе и др., ФТТ (в печати).
519. Jueker, Phys. Rev. 99, 1155 (1955).
520. E. O. Kane, Phys. Rev. 127, 131 (1962).
521. P. L. Hartman, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer 2, 579 (1962).
522. S. W. Duckett, P. H. Metzger, Phys. Rev. 137A, A953 (1965).
523. R. G. Newburgh, Phys. Rev. 132, 1570 (1963).
524. A. Becker, Ann. d. Physik 78, 228 (1925); P. Lenard, A. Becker Hand, D. Experimentalphysik 14, 277 (1927).
525. Е. П. Денисов и др., ФТТ 6, 2569 (1964). М. В. Гомоюнова, Н. А. Летунов, ФТТ 7, 2995 (1965).
526. H. A. Fowler a. H. E. Farnsworth, Phys. Rev. 111, 103 (1958).
527. Д. А. Городецкий, ЖЭТФ 34, 713 (1958).
528. R. Niedermayer, J. Hölzl, Phys. Status Solidi 11, 651 (1965).
529. Ю. А. Морозов, А. Р. Шильман, ФТТ 6, 943 (1964).
530. G. Möllenstedt, Optik 5, 499 (1949); 9, 473 (1952).
531. C. J. Powell, J. B. Swan, Phys. Rev. 115, 869 (1959); 116, 81 (1959); 118, 640 (1960). C. J. Powell, Proc. Phys. Soc. 76, 593 (1960). J. L. Robins, J. B. Swan, Proc. Phys. Soc. 76, 857 (1960). J. L. Robins, Proc. Phys. Soc. 78, 1177 (1961); 79, 119 (1962). J. L. Robins, P. E. Best, Proc. Phys. Soc. 79, 110 (1962). P. E. Best, Proc. Phys. Soc. 79, 133 (1962).
532. L. Marton, J. A. Simpson, e. a. Phys. Rev. 126, 182 (1962).
533. H. Friedmann, Z. Naturf. 11, 373 (1956).
534. H. Ritchie, A. Rukwied, Z. Phys. 160, 473 (1960).
535. Boersböh, J. Geuger e. a., Z. Phys. 169, 252 (1962).
536. У. А. Арифов, А. Х. Касымов, ДАН СССР 158, 82 (1964).
537. H. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan 11, 112 (1956).
538. L. Leder, L. Marton, Phys. Rev. 110, 1057 (1958).
539. И. М. Бронштейн и Б. С. Фрайман, ФТТ 3, 1122 (1961).
540. И. М. Бронштейн и Б. С. Фрайман, ДАН СССР 135, 1097 (1960). И. М. Бронштейн и С. С. Денисов, ФТТ 6, 1921 (1964).
541. И. М. Бронштейн и С. С. Денисов, ФТТ 6, 2644 (1964).
542. Н. Л. Яснопольский, Физични записки 9, 189 (1941).
543. Н. Д. Моргулис, ЖТФ 10, 1710 (1940).
544. С. А. Фридрихов, А. Р. Шильман, ФТТ 1, 1268 (1959).
545. Н. Д. Моргулис, ЖТФ 9, 853 (1939).
546. W. S. Knoklev, K. M. van Vliet, Phys. Rev. 28, 1123 (1962); J. App. Phys. 36, № 5 (1965).
547. Н. Л. Яснопольский, Г. А. Тягунов, ЖТФ 9, 1583 (1939).
548. А. К. Кадышев, ЖЭТФ 10, 1348 (1940).
549. Д. В. Зернов, ЖТФ 7, 1787 (1937).
550. Н. Я. Басалаева, М. И. Елинсон, Д. В. Зернов, Я. С. Савицкая, Радиотехника и электроника 8, 881 (1963). Н. Л. Яснопольский, В. С. Малышева, Радиотехника и электроника 9, 1293 (1964).
551. Н. Л. Яснопольский, А. Э. Шабельникова, В. А. Шавалдик, Н. С. Ложкина, Изв. АН СССР, сер. физ., № 12 (1966).

552. Э. Я. Зандберг, В. И. Палеев, А. Я. Топтегоде, ЖТФ 32, 208 (1962).
553. Г. Н. Шуппе, Е. И. Сытая и Р. М. Кадыров, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1142 (1956).
554. Е. И. Сытая, М. И. Смородина и Н. И. Имангулова, ФТТ 4, 1016 (1962).
555. F. L. Reynolds, J. Chem. Phys. 39, 1107 (1963).
556. Э. Ф. Чайковский и Т. В. Птицын, ЖТФ 35, 1158 (1965).
557. Э. Я. Зандберг, В. И. Палеев, ЖТФ 35, 2092 (1965).
558. M. J. Dresser, D. E. Hudson, Phys. Rev. 137, A673 (1965).
559. H. D. Hagstrum, Phys. Rev. 104, 672 (1956); 104, 1516 (1956); Y. Tareishi, H. D. Hagstrum, Phys. Rev. 137, 641 (1965).
560. H. D. Hagstrum, Phys. Rev. 119, 940 (1960); 122, 83 (1961). H. D. Hagstrum et al. Phys. Rev. 139, 526 (1965).
561. А. И. Кондрашев, Н. Н. Петров, ФТТ 7, 1559 (1965).
562. Я. М. Фогель, Б. Т. Надынто, В. Ф. Рыбалко, Р. П. Слабоспецкий, Н. Е. Коробчанская, ДАН СССР 147, 414 (1965); В. И. Швачко, Б. Т. Надынто, Я. М. Фогель, Б. М. Васютинский, Г. Н. Картазов, ФТТ 7, 1944 (1965). Я. М. Фогель, Тезисы доклада XII Конференции по физической электронике, стр. 59, 1965.
563. Шумы в электронных приборах, ред. Смухлин Л. Д., Хаусс Г. А., «Энергия», М.—Л., 1964.
564. S. Martin, Phys. Rev. 56, 947 (1939).
565. Н. Д. Моргулис. Укр. физ. журн. 3, 688 (1958).
566. P. N. Russel, A. S. Eisenstein, J. App. Phys. 25, 954 (1954).
567. А. В. Дружинин, Радиотехника и электроника 10, 498 (1965); Б. Б. Шишкин, Махер Шериф, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 870 (1966).
568. Электронная микроскопия, ред. А. А. Лебедев, Гостехиздат, М., 1954; G. Möllenstedt, F. Lenz, Adv. in Electronics 18, 251 (1963).
569. Г. В. Спивак, Е. М. Дубинина, И. С. Сбитникова, И. А. Прямова, Д. П. Виноградов, Радиотехника и электроника 3, 1077 (1958); Г. В. Спивак, И. А. Прямова, Н. Н. Седов, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 640 (1960). Г. В. Спивак, Р. Д. Иванов, О. П. Павлюченко, Н. Н. Седов, Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 1139 (1963); Г. В. Спивак, Б. Б. Шишкин, К. А. Мгичурина, В. Хабель, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 1360 (1964). G. V. Spivak, B. B. Schischkin, A. E. Lukjanov, K. A. Mitschurina, Proc. 3 Europ. Reg. Conf. on Electr. Microscopy, vol. A, Prague, 1964, стр. 108. Г. В. Спивак, Б. Б. Шишкин, Радиотехника и электроника 11, 1966 (в печати).
570. А. В. Дружинин, Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 730 (1961).
571. G. K. Wehner, Proc. 5-th Intern. Conf. Ionis. Phenomena in Gases, Munch., 1962, v. 2, стр. 1141—1156; J. J. Trillet, Le bombardement ionique, Colloquium Internat., Bellevue, 1961; Koedam M., Phil. Res. Repts 1961, v. 16, стр. 101—144; 266—300. Р. И. Гарбер, А. И. Федоренко, УФН 83, 385 (1964); Н. В. Плешивцев, Катодное распыление, Атомиздат, 1966.
572. Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1957.
573. М. Л. Кац, Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически-окрашенных кристаллах щелочно-галогидных соединений, изд. Саратовского ун-та, 1960.
574. В. И. Векслер и М. Б. Бенъяминович, ЖТФ 26, 1671 (1956); R. C. Brady and E. Ruede, J. Appl. Phys. 33, 880 (1962).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокатод 414
 Автоэлектрон 406, 416, 429
 —, спектр энергетический 407, 411, 413, 423, 426, 427, 429, 430 и д.
 Адсорбция атомов 150, 195, 197, 200—203 и д.
 Атом адсорбированный (адатом) 116, 178, 185, 195
 — —, работа ионизации 245
 — —, теплота испарения 200
- Барьер потенциальный 40, 41
 — — в межэлектродном пространстве диода 94, 108
 — —, коэффициент прозрачности 113, 126, 132, 168—172, 403, 412, 419, 426, 429
 — — на границе кристалла 113, 159, 265, 272, 323, 387, 403, 419, 444, 460
 — — поля пятен 192, 193, 248, 249
 Блоха теорема 36, 37, 40
 — функция 37—39, 279, 371
 Больцмана формула 420
- Вектор волновой 14, 22, 26, 279
 Вес статистический атома 453, 455, 460, 464, 486
 — — зоны 32, 34, 49, 65, 130
 — — иона 453, 455, 460, 464, 486
 Возбуждение электронов твердого тела ионами 500
 — — — — первичными электронами 339, 347, 365, 374, 380, 396
 — — — — светом 275, 281—283, 291, 301—306, 372—374
 Вольфрам в парах цезия 196—201, 203, 467
 — торированный 178, 197, 205, 471, 487
 — —, активирование 179—181, 183, 185, 187
 — —, испарение тория 186—188
 — — карбидированный 189, 205
- Вольфрам торированный, отравление 179, 189
 — —, эмиссия 181, 184, 188, 198
- Газ электронный 117, 123, 212
 — — вырожденный 58, 69, 240, 421
 — —, давление 161
 — —, концентрация 118, 124, 136, 247, 266
 — — насыщенный 118
 — — невырожденный 58, 119, 425
 — — неравновесный 239
 — —, перегрев 435
 — —, равновесное состояние 117, 121, 160, 167
 — —, температура 112, 174, 210, 434
 — — — — вырождения 59, 60, 62, 119
 — —, теплоемкость 62, 122, 238
- Дефект кристалла 67, 333, 334, 379, 380
 — — акцепторный 50
 — — донорный 49, 70
 — —, замещенный узел 48
 — — по Френкелю 48
 — — по Шоттки 48
 — — электроотрицательный 48, 50, 51
 — — электроположительный 48, 50, 51, 53
- Десорбция атомов 150, 468, 480
 Диод 77, 78
 —, вольтамперная характеристика 81, 89—91, 97, 142, 156, 178, 205, 211, 224
 — плоский 85, 86, 90
 — —, электрическое поле 91
 —, приведенный коэффициент прозрачности 131, 134
 —, режим ограничения тока объемным зарядом 79, 81, 86, 91
 —, — переходный 81
 —, — тока насыщения 79, 80
 — сферический 90

Диод, токовая пропускная способность 85, 86

Закон трех вторых 76, 91, 98, 211
— Виддингтона 384, 391

Заряд объемный 77, 100, 104, 132, 143 и д.

— —, плотность 93, 105, 161

— —, поле 78, 158, 291, 409

— поверхностный 77

Зоммерфельда модель металла 236, 277, 387, 501

— теория 22, 128, 241, 264

— термоэмиссионная постоянная 121, 129, 139, 148, 267, 454

Зона Бриллюэна 26, 30, 281, 285, 377

Зона основная (валентная) 47—55, 64—65, 429, 443, 512 и д.

— проводимости 15, 22, 32, 47—55, 64—70 и д.

— энергетическая запрещенная 43, 55, 67 и д.

— разрешенная 43, 44, 240, 285

Зон искривление 165, 167, 417, 421

Ион 6

—, взаимодействие с поверхностью твердого тела 492, 496

—, глубина внедрения в вещество 504, 507

—, конверсия 516

—, распределение по энергиям 496, 513, 516, 518, 519, 521

Ионизация доноров 443, 444

— поверхностная 116, 230, 456, 463, 469, 492, 513, 525

— —, влияние геометрического рельефа поверхности 481

— —, зависимость от внешнего поля 466, 474, 481

— —, коэффициент 453, 457, 467, 468

— — на монокристалле 472, 473

— — отрицательная 452, 484—488

— — положительная 250, 452, 474, 485

— —, распределение ионов по скоростям 471, 488

— —, степень 230, 453, 464—471, 477, 482

— —, температурный порог 466, 468—471, 480

— —, потенциал 230, 250, 308, 452, 484, 497, 502

— распыленных частиц 525

— ударная 433, 448, 450, 509

Ионов тепловые скорости 76, 231

Ионы распыленные 513

—, рассеянные поверхностью твердого тела 515—157

Карно теорема 192

— цикл 192

Катод, долговечность 205, 221, 222

— из гексаборидов 218, 219

— импрегнированный 218, 221

— металлокапиллярный 218, 220, 221.

— оксидно-ториевый 218

— оксидный 119, 145, 204, 219, 218—220, 223

— —, активирование 207, 212, 217

— —, запорный слой 208, 211, 214

— —, зонная схема 214

— —, искрение 208, 211

— —, керн 205, 207—209, 214, 218

— —, отравление 205, 215, 217, 223

— пленочный 149, 188, 196, 203, 220

— полый 206

— —, пятнистость 140, 195, 251, 252

— —, рабочая температура 205, 216, 219

— —, термопреобразователя 232

— —, эмиссионная способность 130, 140, 195

— —, эффективность 205, 219, 220

— —, эффективный 130, 195, 220, 400

Квантование импульса 24, 279

— энергии 24

Квантовые состояния электронов

в твердом теле 24, 25, 44, 49, 168

— — — — —, функция распределения плотности 25, 28, 32, 57,

61, 239, 240, 247, 264

Конденсатор Милликена 296, 326, 359

Коэффициент суперпозиции 275

Кривые задержки 174, 210, 288, 321, 354, 397, 412, 493—495, 513

Кристалл дислокации 186

— ионный 14, 297, 381

— окрашенный 52, 53, 331

— термоэмиссионные свойства графитовой 196

— —, элементарная ячейка 19, 36

Максвелла распределение 9, 59, 69, 77, 82, 91 и д.

— формула 93, 431

Масс-спектрокопия 6, 465, 474, 487

Метод Венцеля—Крамера—Бриллюэна 404

- Метод задерживающего поля 173—177, 262, 319, 411
 — теории возмущений 17, 21
 Миграция атомов 150, 181, 182, 185, 186
 Микроскоп электронный 144, 145, 400
 Модель Кронига — Пенни 39
 Оже-процесс 114, 306, 329, 501, 510, 512
 Оператор Лапласа 10
 Оптика электронная, методы исследования эмиттеров 6, 144, 181, 195, 439
 Переход электрона внутризонный 285, 376, 377
 — — междוזонный 285, 339, 376, 377
 — — — не прямой 282, 285, 288, 289, 302, 375
 — — — прямой 281—288, 294, 375, 376
 Плазма 234, 455, 523
 Плазмон 16, 55, 56, 263, 339, 377, 378, 433
 Пленка, поглощение электронов 364
 Пленки атомов на металле 195
 Пленок автоэмиссия 423
 — аномальная вторичная эмиссия 437—440, 443, 445, 446, 449
 — вторичная эмиссия 360, 361, 366, 367
 — квантовый выход 261, 301
 — фотоэффект 259, 263, 275, 283, 293, 469
 Поглощение щелочно - галоидных кристаллов 54
 Покрытие активирующее 196
 — антидинаatronное 392, 401
 — антиэмиссионное 223, 401
 — оксидное 206, 207, 209, 210, 217
 — оптимальное 197, 198, 202
 —, поверхностная плотность атомов 183
 — равновесное 187, 203
 —, степень 183—187, 194—200, 214, 248, 272, 331, 430, 469
 Поле пятен 75, 137, 145, 159, 189—208, 248—250, 330, 398, 471
 Полупроводник акцепторный (дырочный) 64, 70, 130, 213, 288, 291, 292, 312
 —, взаимодействие электрона с поверхностью 163, 164, 167
 Полупроводник донорный (электронный) 64, 70, 130, 212, 219, 288, 292
 —, проникновение внешнего поля 160—165, 417, 420
 — собственный 47, 64—66, 129, 286, 289—292, 380
 Порог поля пятен 192
 — потенциальный на границе кристалла 113, 136, 159, 170, 241, 264, 282, 332—334, 370, 471
 Потенциал возмущающий 371
 — поверхности диэлектрика равновесный 327
 Приближение адиабатическое 11, 17, 53
 — одноэлектронное 15—17, 371
 — электронов свободных 17—25, 32, 123—127, 168, 240, 277, 372, 403, 509
 — — сильно связанных 17, 21, 32, 374, 377
 — — слабо связанных 17, 21, 25, 32, 374
 Принцип Кармана—Борна 23
 — Паули 24, 57, 65, 76
 — Франка—Кондона 12, 54, 289
 Пробег электрона адсорбционный 383
 — — ионизационный 348, 385
 — — по отношению к поглощению 387
 — — — — — рассеянию 387
 — — — — — поворотный 383
 — — практически максимальный 362, 365, 366
 — — свободный 362, 389, 439, 447, 448
 — — траекторный 361, 365
 — — фотонный 381, 382
 — — экстраполированный 362, 363
 Проводимость кристалла дырочная 51, 310—312
 — — поверхностная 50
 — — электронная 51, 68, 242, 243
 — оксидного катода 211—213, 217, 218
 Проектор ионный 480—484
 — Мюллера 412
 — электронный 200, 414, 417, 449, 482
 Пространство дрейфовое 106—108
 Пуассона уравнение 82, 87, 94, 101—105, 161
 — формула 130, 357—360, 508

- Работа выхода 21, 73, 111, 129, 132, 141—144 и д.
 — — граней монокристаллов 145, 242
 — —, зависимость от внешнего поля 158, 165, 167
 — — катодов 146, 180—189, 203, 236, 247
 — — локальная 189—191, 248, 249
 — — металла 71, 156
 — — по Ленгмюру 154
 — — — Шоттки 153, 241, 249, 405
 — — ричардсоновская 139, 238, 457
 — — средняя по ионному току 251, 489
 — — — — поверхности 149, 191
 — — — — электронному току 149, 250, 489
 — —, температурная зависимость 139—142, 148—151, 239, 240, 251, 457
 — —, ферромагнитная аномалия 149, 152
 — — фотоэлектрическая 286, 289, 295
 Радиус Дебая—Гюккеля 162, 231, 246, 399, 417, 455
 Разность потенциалов контактная 71—75, 124, 143, 177, 180, 190—194, 246, 291
 Распыление катодное 116, 179, 414, 493, 512, 521, 528, 533—539, 542
 — —, картина узоров 533, 534, 540, 542
 — —, коэффициент 521, 522, 525—533, 538, 540
 — —, распределение атомов по скоростям 531
 — —, — — по углам вылета 531, 532, 538
 — —, теории 534—536, 538, 540, 542
 — —, энергетический порог 526—528, 538
 — —, явление фокусировки 540, 541
 Решетка твердого тела 11—18, 20, 112, 153, 508
 Ричардсона постоянная 129, 140, 148, 180, 219, 252
 — — прямая 129, 139, 158, 180, 203, 212, 219
 — — уравнение 329, 435
 Сродство электронное 245, 302, 311, 380, 419, 431—436, 459, 484, 565
 Теорема Гаусса 74
 Теория твердого тела (зонная) 11, 32, 48, 55, 239
 — Фаулера — Нордгейма 403—406, 410
 — Шоттки 157, 163, 193, 478
 Термоэлектронный преобразователь энергии 91, 223, 228—231, 233
 — — —, коэффициент полезного действия 225—228, 234
 — — —, режим работы диффузионный 230, 233
 — — —, — — плазменный 230, 234
 — — —, — — прямопролетный 230, 232, 233
 Ток автоэмиссии 403—420, 422—425, 430, 446
 — вторичных электронов 317, 319, 324, 391, 438
 — диода 78, 93, 87, 131, 134, 158
 — —, ограниченный объемным зарядом 90
 — термоэмиссии 78, 87, 99, 117, 120—137, 143, 157, 160, 167, 176—179, 190—194, 205—212, 251, 403, 488, 508
 Умножитель электронный 392—396, 465, 525
 Уравнение Клаузиуса—Клапейрона 122
 — Саха—Ленгмюра 230, 234, 250, 453—458, 466, 470, 485
 — Шредингера 9, 12, 15—18, 33, 38—40, 49, 459
 Уровень энергии электрона акцепторный 50, 51, 311
 — — — в твердом теле 109, 111
 — — — донорный 50—52, 67, 112, 211, 288, 417, 444
 — — — локальный 69, 165, 292, 300, 354
 — электрохимического потенциала 57, 64—75, 109, 120, 124, 137 и д.
 Условие Вульфа—Брэгга 26, 279, 332, 333
 Ферми поверхность 61
 — распределение 57, 236, 416, 460
 — уровень 251, 265, 378, 406, 417, 445, 512
 — формула 57
 Флуктуации термотока 131
 — — тока вторичных электронов 357, 358

- Фонон 13, 112, 333, 373—381, 396, 433
 — акустический 383, 434
 — оптический 15, 382, 434
 Фотокагоды 253, 264, 271, 293, 346, 423
 —, зонная схема 309, 311
 —, квантовый выход 111, 255—261, 282, 294, 299—303, 312, 450
 —, красная граница 307—312
 —, механизм эмиссии 306—313
 —, спектральная селективность 270, 274, 282
 —, спектральные характеристики 255—260, 264, 293, 308—312
 —, утомление 313, 314
 —, чувствительность 255, 273, 306—314
 Фотон 13, 305, 450, 500
 Фотопроводимость 54, 284
 Фототок 253—257, 260, 269, 274, 285, 293, 299—302
 Фотоэлектрон 253, 272, 286, 304, 308
 —, глубина выхода 261, 295, 306
 —, кинетическая энергия 253, 289, 290
 —, энергетический спектр 262, 289—296, 301—305, 311
 Фотоэффект 265, 272, 279, 284, 292, 301, 370, 450
 — внешний 264, 379
 —, вторая граница 281, 283, 286
 — двухфотонный 285, 286
 —, красная граница 253, 257—262, 267, 282, 288, 293
 — нормальный 258
 — объемный 296, 310
 — поверхностный 282, 283, 296
 — рентгеновский 305
 — с локальных уровней 293
 — селективный 259, 270—275, 283
 —, теория Фаулера 262, 264, 268, 270
 Функция волновая 9, 11, 15—17, 20—22, 33, 39, 247
 — Нордгейма 405, 420
 — плотности возбуждений 348, 369, 383, 391
 — потенциальная 9—12, 17—20, 33, 53
 — распределения электронов тела по импульсам 431, 433, 434
 — Фаулера 294
 Г-центр 52—55, 213, 296—302
- Число квантовое 38, 279, 285, 373
 — — главное 33, 34
 — — магнитное 35
 — — орбитальное 33, 34
 — — приведенное 44, 281, 284, 375
 — — свободное 45
- Эйнштейна теория фотоэффекта 254, 264
 — уравнение 254, 262, 286, 290, 304
 Экситон 16, 55, 297—302
 Электрон 6, 9, 23, 77, 100, 146, 206, 231
 — валентный 11, 25
 —, взаимодействие с фононом 14, 47, 310, 431, 434
 — вторичный (истинный) 315, 319, 347, 354, 368, 386—388
 — —, глубина выхода 342, 348, 350, 357, 364—369, 379
 — —, — — зарождения 349, 350, 383, 389
 — —, — —, распределение по энергиям 316—322, 335, 347, 353—355, 364—369, 438
 — —, — —, — — углом вылета 316, 331, 352, 356, 386, 391
 —, движение в вакууме 76
 —, начальная тепловая скорость 82, 108, 136, 158, 178, 210, 432
 —, — — энергия 81, 83—86, 96
 —, отражение 119, 126, 132—137, 159, 329, 454
 —, — неупругое 315, 329, 339, 347, 364
 —, — —, коэффициент 316, 339, 343, 349, 366, 381, 389
 —, — с непрерывным энергетическим спектром 339
 —, — с характеристическими потерями энергии 333, 336, 338, 339
 —, — упругое 315, 326, 329—333, 339, 347, 354, 367, 370
 —, — — коэффициент 316, 330—333
 — первичный, глубина проникновения в эмиттер 326, 349, 360, 364, 369
 — проводимости 22, 54, 265, 369, 378, 433, 500, 510
 —, энергия связи с атомом 305
 —, — — — твердым телом 387
 —, эффективная масса 28, 29, 65, 69, 431
 Электрона состояния 12, 34, 38, 275
 — — поверхностные 50, 165—167, 293, 355, 417, 421
 Электрона спин 17, 25

- Электроника физическая 6—8
 — эмиссионная 6—8, 275, 417, 492
 Электронов распределение по глубинам проникновения 38, 361, 364, 367
 — — — импульсам в потоке 171
 — — — энергиям в металле 23, 32, 39, 56, 71, 257, 315, 348, 387, 403
 — — — — полупроводниках и диэлектриках 64, 69, 168
 — рассеяние 320, 370, 383, 387—389
 — эмиттированных распределение по скоростям 90, 108, 167, 177, 217, 471
 — — — — энергиям 91, 118, 133, 174, 176, 496
 Элемент перехода матричный 276—282, 372, 377
 Эмиссия автоэлектронная 113, 159, 423
 — —, зависимость от температуры 406
 — — металлов 402, 410, 445, 483
 — —, механизм 414, 425
 — пленок 423
 — полупроводников 417—424
 — — фотокатодов 426
 — атомных частиц 114, 116
 — без предварительного возбуждения 110, 113
 — вторичная электронная 111, 315, 326, 344, 444, 479
 — — диэлектриков 321, 326, 346, 351, 437, 440, 446
 — —, зависимость от агрегатного состояния вещества 342
 — — — — времени бомбардировки 321
 — — — — температуры 318, 325, 341, 378, 380, 396
 — — — — угла падения первичного луча 318, 341, 342
 — —, закон подобия 346, 385, 390
 — — — истинная 344, 348—351, 366, 382, 386, 391
 — — — коэффициент 111, 210, 218, 316, 320—325, 345, 350, 357, 392, 438, 448
 — — — — эффективный 323, 325, 438
 — — — металлов 318, 345, 350, 378
 — — —, механизм 349, 357, 370, 378, 382, 384, 387, 388, 392
 Эмиссия вторичная электронная полупроводников 318, 321, 345, 351, 380
 — — —, порог 354, 376, 379
 — — —, связь с порядковым номером элемента 350
 — — —, сплавов 395
 — — —, усиленная полем 112, 441, 450, 451
 — горячих электронов 112, 402, 431—437
 — ионно-ионная 495, 496, 512, 513, 521
 — — —, коэффициент 495, 514, 515
 — ионно-электронная кинетическая 112, 496, 502—506, 512, 522, 534
 — — —, коэффициент 496, 502, 504, 507
 — — — —, порог 502, 503
 — — — —, энергетический спектр электронов 499, 508
 — — — —, потенциальная 114, 496—501, 512
 — — — —, коэффициент 496, 499
 — — — —, теории 501, 502
 — с предварительным возбуждением 110
 — самоподдерживающаяся 439, 441, 450, 451
 — термоавтоэлектронная 113, 406
 — термоионная 115, 464, 466, 471, 493
 — термоэлектронная 111,—118, 125,—267 и д.
 — фотоавтоэлектронная 114, 427
 — фотоэлектронная 111
 — — металлов 253, 257, 263
 — — полупроводников 286, 293
 — — щелочно-галогидных соединений 296, 298—300
 — экзэлектронная 112
 Эмиттеры вторичных электронов эффективные 346, 352, 368, 392—400
 — электронов реальные 85, 86
 Энергия колебаний решетки 242
 Эффект Малтера 402, 437, 447
 — Пельтье 63
 — туннельный 110, 113, 182, 403, 411, 444
 — Холла 213
 — Шоттки 154, 192, 193, 260
 — — аномальный 180, 189, 193, 209—211, 471

