

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ

Л.Н.Добрецов

ЭЛЕКТРОННАЯ
И ИОННАЯ
ЭМИССИЯ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**
МОСКВА 1952 ЛЕНИНГРАД

Л. Н. ДОБРЕЦОВ

ЭЛЕКТРОННАЯ
И ИОННАЯ
ЭМИССИЯ

*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1952 ЛЕНИНГРАД

13-5-4

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
§ 1. Введение	9
§ 2. „Свободные“ электроны	15
§ 3. Состояние электронов в периодическом поле	23
§ 4. Полупроводники	46
§ 5. Термодинамика термоэлектронной эмиссии	56
§ 6. Статистическая теория термоэлектронной эмиссии	62
§ 7. Экспериментальные исследования термоэлектронной эмиссии чистых металлов	69
§ 8. Влияние электрического поля на термоэлектронную эмиссию	79
§ 9. Распределение термоэлектронов по скоростям	91
§ 10. Торированный вольфрам	99
§ 11. Теория „пятен“	110
§ 12. Цезий на вольфраме	116
§ 13. Работа выхода (однородные катоды)	121
§ 14. Работа выхода (пленочные катоды)	136
§ 15. Оксидный катод	146
§ 16. Автоэлектронная эмиссия	161
§ 17. Нормальный фотоэффект	170
§ 18. Селективный фотоэффект	196
§ 19. Современные фотокатоды	201
§ 20. Вторичная электронная эмиссия	209
§ 21. Вторичная электронная эмиссия полупроводников, диэлектриков и сложных катодов	223
§ 22. Аномальная вторичная эмиссия	234
§ 23. Испускание электронов при ударе тяжелых частиц	240
§ 24. Поверхностная ионизация	245
§ 25. Отрицательная поверхностная ионизация	268
§ 26. Испускание тяжелых частиц при ударе ионов	274
§ 27. Закон „трех вторых“	283
§ 28. Поток заряженных частиц в пустоте	294
Литература	305

ПРЕДИСЛОВИЕ

Под электроникой принято понимать тот раздел физики, который изучает процессы возникновения заряженных частиц (электронные и ионные эмиссии), их движение в вакууме или в очень разреженном газе (электронная или ионная оптика) и процессы исчезновения заряженных частиц на электродах. (Заметим, что в ряде иностранных книг, в особенности американских, электроникой называют лишь ту ее часть, которая рассматривает возникновение электронов и управление их движением в электронных и ионных приборах, т. е. часть, которую у нас принято называть технической электроникой.) Эта книга, таким образом, рассматривает материал, составляющий содержание значительной части физической электроники.

Уже в дореволюционное время в нашей стране был сделан ряд важных работ по электронике. Упомянем об исследовании законов фотоэлектрического эффекта А. Г. Столетовым, исследовании элементарного фотоэффекта А. Ф. Иоффе; сюда же можно присоединить работы В. И. Павлова, независимо от Франка и Герца одновременно с ними исследовавшего обмен энергией при столкновении электронов с атомами, а также работы В. Ф. Миткевича, впервые объяснившего явления в дуговом разряде термоэлектронной эмиссией раскаленного катода.

Значительное развитие получили работы по электронике в советское время. Уже в первое десятилетие после Великой Октябрьской социалистической революции был выполнен ряд важных как экспериментальных, так и теоретических исследований по вопросам электроники (работа П. И. Лукирского и Н. Н. Семенова по отражению электронов от поверхности ртути, исследование нормального фотоэффекта П. И. Лукирским и С. С. Прилежаевым, работы выполненные в Ленин-

градском Физико-техническом институте, а также работы С. А. Богуславского по влиянию объемного заряда на ток заряженных частиц в вакууме и др.). Но особенно широкий размах получила работа в области электроники в Советском Союзе, начиная с тридцатых годов [1]. Перечисление даже самых важных работ за последние двадцать лет заняло бы слишком много места, так как число лишь журнальных статей по вопросам электроники, опубликованных в СССР, не менее пятисот. Возникали целые коллективы физиков, работающих по вопросам электроники, часть из которых и в настоящее время работает в этой области. Так, в Ленинграде большую роль в развитии советской электроники сыграла организованная в 1928 г. физическая лаборатория завода „Светлана“, руководимая П. И. Лукирским и С. А. Векшинским, группа электрофизики в Физическом институте Ленинградского университета, возглавляемая П. И. Лукирским, а несколько позднее — кафедра технической электроники Политехнического института и др. Примерно к тому же времени относится и развитие работ по электронике в Москве, где эти работы сосредоточивались главным образом во Всесоюзном электротехническом институте и Московском университете (П. В. Тимофеев, Н. А. Капцов и др.). Плодотворно работает в этой области киевская группа физиков, возглавляемая Н. Д. Моргулисом. Ряд ценных работ по электронике дали физики г. Ташкента и других городов Советского Союза.

Быстро развивалась техническая электроника как в вузах и научно-исследовательских институтах, так и в специализированных институтах и лабораториях, решавших задачи часто своими оригинальными путями (Л. А. Кубецкий, С. А. Векшинский и др.). В настоящее время по целому ряду проблем электроники советские физики безусловно занимают в науке ведущее положение (термоэмиссия сложных катодов, фотоэффект и сложные фотокатоды, вторичная электронная эмиссия, аномальная вторичная эмиссия, поверхностная ионизация и др., а также целый ряд вопросов технической электроники).

Предлагаемая книга представляет собой переработку курса лекций, читаемых автором для студентов старших курсов. Поэтому в ней рассмотрены не только вопросы, в исследовании которых автор принимал участие, но и те, по котор

ему не приходилось работать самому (например, фотоэффект, вторичная эмиссия и др.). Это, естественно, отразилось на изложении соответствующих параграфов книги.

Хотя книга излагает один из разделов экспериментальной физики, в ней в целях компактности не приведены описания многих опытов и приборов, а рассматриваются, главным образом, результаты исследований и физический механизм исследуемых явлений. В связи с этим результаты исследований в ряде случаев приведены не в виде кривых, взятых из отдельных оригинальных работ, а в виде схематизированных графиков.

Автор надеется, что и в предлагаемом виде книга окажется небесполезной и, в частности, может быть использована в качестве учебного пособия при изучении физической электроники студентами тех вузов, в которых под тем или иным названием такой курс читается.

Предлагаемая книга является допечаткой тиража, выпущенного в 1950 г., с исправлениями, внесенными автором.

Автор

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие электронной теории твердых тел исторически связано с проблемой электропроводности металлов. При рассмотрении этой проблемы встал вопрос о свойствах систем электронов.

В классических статистических теориях [2] металл представлялся состоящим из ионной решетки, „наполненной“ электронным газом. Последнему приписывались те же свойства, что и обычным одноатомным газам классической кинетической теории, т. е. электроны рассматривались как твердые шарики, подчиняющиеся законам классической механики. В соответствии с этим состояние каждого электрона характеризовалось тремя координатами (x_i, y_i, z_i) и тремя компонентами импульса (ξ_i, η_i, ζ_i), а микросостояние системы электронов — значениями $3N$ координат всех электронов и $3N$ компонент их импульсов. Механизмом, устанавливающим законы распределения частиц такого коллектива по энергиям или импульсам, были „удары“ частиц друг о друга. Под „ударом“ понимается любое взаимодействие двух частиц, например i -той и k -той, в результате которого эти частицы из начальных состояний с импульсами (ξ_i, η_i, ζ_i), (ξ_k, η_k, ζ_k) переходили в новые состояния с импульсами ($\xi'_i, \eta'_i, \zeta'_i$), ($\xi'_k, \eta'_k, \zeta'_k$). Рассмотрение статистического равновесия системы таких частиц приводит, как известно, к закону распределения частиц по энергиям, который выражается формулой Максвелла:

$$w(E) = Ce^{-\frac{E}{kT}}, \quad (1.1)$$

где $w(E)$ — вероятность того, что частица обладает энергией, лежащей в единичном интервале энергий около энергии E , k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура.

Если в системе содержатся N частиц и dN из них обладают энергией, лежащей в интервале от E до $E + dE$, то

$$\omega(E) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dE}, \quad (1.2)$$

откуда

$$dN = CN e^{-\frac{E}{kT}} dE. \quad (1.3)$$

Однако опыт показывает, что свойства микрочастиц не соответствуют описанию их, даваемому классической механикой — не соответствуют модели „материальной точки“.

Естественно поэтому, что закон распределения, получаемый в предположении применимости классического описания (т. е. в определенных предположениях о свойствах частиц), которое не согласуется с опытом, может оказаться несвойственным коллективу электронов. Описание состояния электрона, находящегося в лучшем соответствии с опытом, дает квантовая механика. По квантовой механике электрон как бы „размазан“ в пространстве, образуя „электронное облако“. Плотность ρ этого электронного облака в некоторой точке (x, y, z) равна квадрату модуля функции $\Psi(x, y, z, t)$:

$$\rho(x, y, z) = \Psi(x, y, z, t) \cdot \bar{\Psi}(x, y, z, t). \quad (1.4)$$

Эта функция для отдельной частицы, находящейся в неизменяющемся со временем силовом поле, потенциальная функция которого есть $U(x, y, z)$, как известно, имеет вид:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi_s(x, y, z) e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} E_s t}, \quad (1.5)$$

где энергия E_s и амплитудная функция $\psi_s(x, y, z)$ определяются из уравнения Шредингера:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0. \quad (1.6)$$

Это уравнение позволяет найти всевозможные ψ_s , описывающие стационарные состояния частицы, и все, вообще говоря, дискретные энергии E_s , соответствующие этим состояниям. Таким образом, определенному интервалу энергий ΔE соответствует не бесконечное непрерывное многообразие возможных состояний электрона, но конечное число дискретных квантовых состояний ΔZ .

Если на частицу, например электрон, находящуюся в некотором s -том квантовом состоянии (1.5), 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, перейдя из стационарного состояния, описываемого функцией (1.5), в суперпозиционное состояние, функция $\Psi(x, y, z, t)$ которого имеет вид:

$$\Psi(x, y, z, t) = a_s(t) \Psi_s + \sum_m a_m(t) \Psi_m,$$

причем $a_s(t)$, равное единице при $t = 0$, будет убывать со временем, а $a_m(t)$, равные нулю при $t = 0$, — изменяться со временем по некоторому закону. Квадрат модуля коэффициента суперпозиции $a_m(t) \cdot a_m^*(t)$ (a_m^* — величина комплексно-сопряженная с a_m) можно рассматривать как вероятность перехода частицы из состояния s -того в состояние m -тое. В частности, для коэффициентов $a_m(t)$, характеризующих переходы, вызываемые электромагнитным полем световой волны, вектор-потенциал которой имеет вид:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2\mathbf{b} \cos 2\pi [\nu t + (\mathbf{r}\mathbf{k})]$$

(здесь ν — частота, а \mathbf{k} — волновой вектор световой волны) в квантовой механике выводится выражение:

$$a_m(t) = \frac{e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_m + \hbar\nu - E_s) t}}{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_m + \hbar\nu - E_s)} M_{sm}, \quad (1.7)$$

где M_{sm} — так называемый матричный элемент для перехода из s -того в m -тое состояние, равный

$$M_{sm} = \int \psi_m^* (2a \operatorname{grad} \psi_s) e^{2\pi i (\mathbf{k}\mathbf{r})} d\tau \quad (1.7a)$$

(интегрирование производится по всему объему).

Состояние системы N частиц описывается также не $6N$ числами $(x_i, y_i, z_i, \xi_i, \eta_i, \zeta_i)$, но функцией $\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t)$, амплитудная часть которой

определяется из уравнения Шредингера для системы

$$(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \dots + \Delta_N) \psi + \\ + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} [E - U(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)] \psi = 0,$$

где Δ_i обозначает сумму вторых производных по координатам i -той частицы.

Математически, однако, это уравнение слишком сложно, и поэтому для решения задачи о состояниях электронов в кристаллической решетке твердого тела приходится ограничиваться приближенными решениями. Эти приближенные решения обычно представляют в виде:

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots, x_N, y_N, z_N) = \\ = \psi_{k_1}(x_1, y_1, z_1), \dots, \psi_{k_N}(x_N, y_N, z_N), \quad (1.8)$$

где функции $\psi_{k_i}(x_i, y_i, z_i)$ определяются уравнением

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i + U_R(x_i, y_i, z_i) + \sum_s' U_{is} \right] \psi_{k_i} = E_{k_i} \psi_{k_i}, \quad (1.9)$$

т. е. уравнением Шредингера для отдельного электрона, в котором U_R — потенциальная энергия электрона в поле ионов кристаллической решетки, а U_{is} — потенциальная энергия его в поле, создаваемом „электронным облаком“ s -того электрона,

$$U_{is} = \int \frac{e^2}{r_{is}} |\psi_{ks}|^2 d\tau_s, \quad (1.10)$$

т. е. $\sum_s' U_{is}$ — потенциальная энергия в поле, создаваемом всеми „остальными“ электронами, кроме i -того. (Штрих у суммы означает, что суммирование производится по всем значениям s , кроме $s = i$.) Значок k_i , у волновых функций ψ_{k_i} и энергии E_{k_i} характеризует квантовое состояние, в котором находится i -ый электрон, т. е. обозначает совокупность трех (или четырех, если учесть и спиновую координату) квантовых чисел. Предположение о возможности представления функции ψ в виде (1.8) (так называемое „одноэлектронное приближение“) является слабым местом всех современных

электронных теорий твердого тела, однако без него невозможно решение уравнения для системы электронов и получение каких-либо выводов. Но и это предположение не устраивает всех трудностей, так как нахождение ψ_{k_1} требует предварительного решения задачи для всех остальных ψ_{k_s} , что в свою очередь требует знания ψ_{k_1} , и т. д.

Однако, если эти математические трудности преодолены, за счет ли некоторых упрощающих предположений или иным путем, то различные комбинации произведений N найденных решений уравнения (1.9) вида (1.8) [т. е. произведения (1.8), соответствующие всевозможным комбинациям значений k_i] описывают в этом приближении возможные состояния системы N электронов, всевозможные распределения N электронов по состояниям в твердом теле, а заданная комбинация из N чисел k_i характеризует определенное микросостояние системы. На эти возможные комбинации накладывается ограничение принципом Паули. Как известно, этот принцип ограничивает число электронов, которые могут находиться в данном квантовом состоянии, соответствующем некоторой функции ψ_k , лишь двумя; спины электронов при этом должны быть направлены антипараллельно друг другу. Поэтому в выражении (1.8) никакое решение ψ_k уравнения (1.9) не может встречаться более двух раз. Если же состояния, соответствующие данному ψ_k , но различной ориентации спинов электронов, рассматривать как различные квантовые состояния, то в каждом таком состоянии может быть или один электрон или ни одного.

Поэтому любые „удары“, любые воздействия, испытываемые электронами данной совокупности, могут, в силу принципа Паули, переводить их из начальных квантовых состояний лишь в квантовые состояния, не занятые другими электронами.

Рассмотрение статистического равновесия системы электронов, с учетом конечного числа dZ квантовых состояний в любом интервале энергий dE и с учетом принципа Паули, приводит к закону распределения электронов по энергиям, который отличается от максвелловского, а именно:

$$\frac{dN}{dZ^*} = \frac{dN}{dZ - dN} = C'e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (1.11)$$

где $dZ^* = dZ - dN$ — число „незанятых“ электронами состояний, или

$$\frac{dN}{dZ} = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{C e^{-\frac{E}{kT}} + 1}. \quad (1.12)$$

Этот закон называется законом распределения Ферми. Обозначая через $w(E)$ вероятность того, что некоторое состояние из числа dZ „занято“ электроном:

$$w(E) = \frac{dN}{dZ},$$

получаем:

$$w(E) = \frac{1}{C e^{-\frac{E}{kT}} + 1}. \quad (1.13)$$

Для $dZ \gg dN$, т. е. при условии, что из dZ квантовых состояний „занята“ электронами лишь очень малая часть их, можно в (1.11) отбросить dN по сравнению с dZ и получить формулу Максвелла как предельный случай.

Величина C в (1.12) определяется из условия

$$\int dN = N, \quad (1.14)$$

где N — полное число электронов системы, а интегрирование производится по всем электронам, т. е. по всем значениям энергии E . Если представить C в виде $C = e^{-\frac{E_0}{kT}}$, то (1.13) примет вид:

$$w(E) = \frac{1}{e^{-\frac{E-E_0}{kT}} + 1}. \quad (1.15)$$

Величина E_0 называется уровнем электрохимического потенциала и является, вообще говоря, функцией температуры:

$$E_0 = E_0(T).$$

Из (1.15) видно, что вероятность того, что состояние с энергией $E = E_0$ „занято“ электроном, равна половине.

Если два тела могут обмениваться электронами, например, находясь в контакте друг с другом, то электроны в них образуют общую систему с некоторым общим значением

уровня электрохимического потенциала. Поэтому при установлении статистического равновесия, положения уровней электрохимического потенциала E_{0_1} и E_{0_2} в обоих телах, являющихся частями этой системы, должны сделаться одинаковыми:

$$E_{0_1} = E_{0_2}. \quad (1.16)$$

§ 2. „СВОБОДНЫЕ“ ЭЛЕКТРОНЫ

В теории металлов в первом приближении, по Зоммерфельду [3], принимается, что электрическое поле ионов кристаллической решетки металла компенсировано полем „остальных“ электронов, т. е. для каждого „данного“ электрона потенциальная энергия внутри металла, входящая в уравнение (1.9), постоянна:

$$U_i(x_i, y_i, z_i) + \sum_s' U_{is} \approx \text{const}, \quad (2.1)$$

и без ограничения общности может быть положена равной нулю.

Лишь при переходе через границу металла потенциальная энергия возрастает на величину потенциального порога W_a . В этом случае для каждого электрона внутри металла решение

уравнения (1.9), умноженное на временной множитель $e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} Et}$, т. е. полная функция Ψ , как известно, имеет вид:

$$\Psi(x, y, z, t) = Ce^{\frac{2\pi i}{\hbar}(x\xi + y\eta + z\zeta - Et)} = Ce^{\frac{2\pi i}{\hbar}(\text{pr})} \cdot e^{\frac{2\pi i}{\hbar}Et} \quad (2.2)$$

и представляет плоские волны де-Бройля с волновым вектором

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}; \quad |k| = \frac{1}{\lambda}, \quad (2.3)$$

где $\mathbf{p}(\xi, \eta, \zeta)$ — импульс частицы, связанный с ее кинетической энергией W обычным соотношением:

$$W = \frac{1}{2m} p^2. \quad (2.4)$$

Таким образом, в приближениях этой теории электроны внутри металла рассматриваются как „свободные“.

Для неограниченного металла возможны любые значения ξ, η, ζ от $-\infty$ до $+\infty$. Для металла ограниченных размеров

граничные условия приводят к квантованию компонент импульса, т. е. выделяют из непрерывного спектра значений ξ , η , ζ некоторые дискретные. Если функции $\psi(x, y, z)$ обращаются в нуль за границами тела на расстояниях, очень малых по сравнению с размерами тела, то граничные условия заменяют условием периодичности Кармана—Борна, которое также выделяет из непрерывного многообразия решений уравнения дискретное многообразие. Это условие требует, чтобы для кубического куска металла с линейными размерами L функции ψ_i были периодическими функциями координат с периодом L , т. е.

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + c_1 L, y + c_2 L, z + c_3 L), \quad (2.5)$$

где c_1, c_2, c_3 — произвольные целые числа.

Действительно, (2.2) удовлетворяет условию (2.5) при произвольных c_1, c_2 и c_3 , если

$$\xi = \frac{\hbar}{L} s_x, \quad \eta = \frac{\hbar}{L} s_y, \quad \zeta = \frac{\hbar}{L} s_z, \quad (2.6)$$

где s_x, s_y, s_z — любые заданные положительные или отрицательные целые числа. Таким образом, концы вектора импульса,

соответствующие этим квантовым состояниям, образуют в пространстве импульсов кубическую решетку (рис. 1) с постоянной решетки, равной \hbar/L , и с объемом элементарного куба \hbar^3/L^3 . Поэтому, число возможных квантовых состояний, соответствующих интервалу импульсов $d\xi d\eta d\zeta$, будет:

$$dZ_p = ds_x ds_y ds_z = \frac{L^3}{\hbar^3} d\xi d\eta d\zeta.$$

Рис. 1.

Кинетическая энергия W электрона, находящегося в одном из возможных состояний, характеризуемых тройкой квантовых чисел s_x, s_y, s_z , оказывается равной

$$W(s_x, s_y, s_z) = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (s_x^2 + s_y^2 + s_z^2). \quad (2.7)$$

Число dZ_W квантовых состояний, соответствующих интервалу энергий от W до $W+dW$, определяется как число узлов решетки в пространстве импульсов, лежащих в шаровом слое, заключенном между сферами радиуса

$$p = \sqrt{2mW} \quad \text{и} \quad p+dp = \sqrt{2mW} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m}{W}}dW,$$

объем которого

$$4\pi p^2 dp = 2\pi (2m)^{3/2} \sqrt{W} dW,$$

т. е.

$$dZ_W = L^3 \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{W} dW. \quad (2.8)$$

Учитывая двоякую возможность ориентации спина электрона, найдем, что полное число квантовых состояний электрона, соответствующее интервалу импульсов $d\xi d\eta d\zeta$ или интервалу энергий dW , равно:

$$dZ_p = \frac{2L^3}{h^3} d\xi d\eta d\zeta, \quad (2.9)$$

$$dZ_W = L^3 \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{W} dW. \quad (2.10)$$

Подставляя это выражение в формулу Ферми (1.15), определим число электронов, энергия которых заключается в пределах от W до $W+dW$:

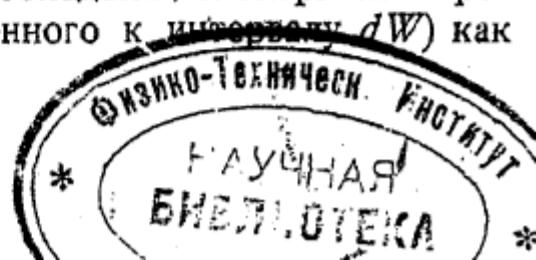
$$dN_W = L^3 \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{W} dW}{\frac{W - W_0}{kT} + 1}. \quad (2.11)$$

Здесь через W_0 обозначена кинетическая энергия, соответствующая уровню энергии E_0 формулы (1.15). На рис. 2 и 3 приведены: кривая вероятности заполнения энергетического уровня W

$$w(W) = \frac{dN_W}{dZ_W}$$

и кривая для числа электронов, обладающих энергией в пределах от W до $W+dW$ (отнесенного к интервалу dW) как функции энергии W

$$\frac{dN_W}{dW}$$



при $T = 0$ (сплошная кривая) и при $T > 0$. Аналогично подстановка (2.9) в (1.12) определяет число электронов, конец вектора импульса которых заключен в интервале $d\xi d\eta d\zeta$:

$$dN_p = \frac{2L^3}{h^3} \frac{d\xi d\eta d\zeta}{e^{\frac{W(\xi, \eta, \zeta) - W_i}{kT}} + 1}, \quad (2.12)$$

где

$$W(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2m} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Энергию W_i можно найти из условия (1.14):

$$\int dN = N,$$

где N — полное число электронов в объеме L^3 . Практически это легко сделать в крайних случаях — невырожденного или

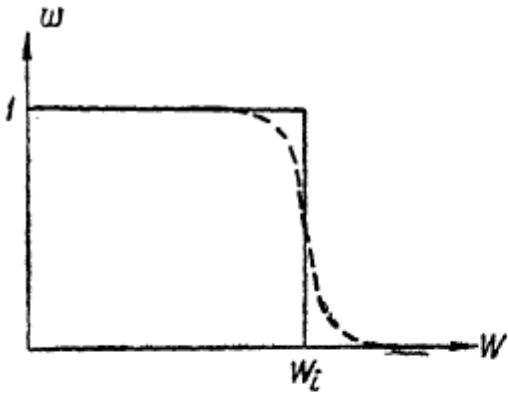


Рис. 2.

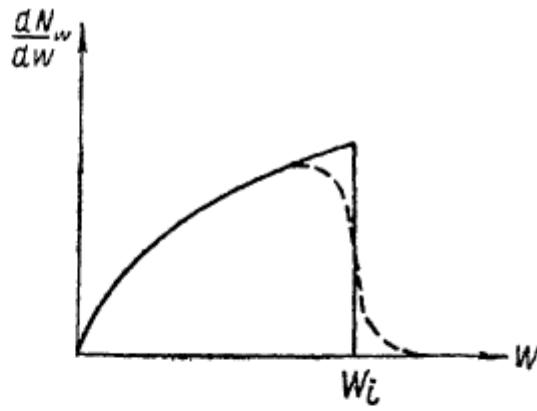


Рис. 3.

сильно вырожденного газов. Газ называется невырожденным, если при всех значениях энергии W , существенных при интегрировании в (1.14), экспоненциальный член в знаменателе (2.11) [или (2.12)] намного превосходит единицу, т. е. $dN \ll dZ$. Можно показать, что это имеет место при

$$T \gg T_c, \quad (2.13)$$

где $T_c = \frac{W_i}{k}$ — есть так называемая температура вырождения.

При этом единицей в знаменателе (2.11) или (2.12) можно пренебречь, и распределение Ферми переходит в обычное

распределение Максвелла:

$$dN_W = L^3 \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{W_i}{kT}} e^{-\frac{W}{kT}} \sqrt{W} dW.$$

Подстановка в (1.14) дает:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{W_i}{kT}} &= \frac{L^3}{N} \cdot \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty e^{-\frac{W}{kT}} \sqrt{W} dW = \\ &= \frac{4\pi (2mkT)^{3/2}}{nh^3} \int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x} dx, \end{aligned}$$

т. е.

$$e^{-\frac{W_i}{kT}} = \frac{2}{nh^3} (2\pi mkT)^{3/2}, \quad (2.14)$$

где $n = \frac{N}{L^3}$ — числовая плотность электронов.

Другой предельный случай есть случай сильно вырожденного газа; он характеризуется тем, что

$$T \ll T_c. \quad (2.15)$$

При этом $\int dN$ в (1.14) можно разложить в ряд по (четным) степеням T/T_c и, соответственно, определить W_i в виде степенного ряда от T/T_c . Первый член разложения $\int dN$, соответствующий нулевой степени T/T_c , определит, очевидно, значение $W_i = W_{i_0}$ при $T = 0$. Его легко найти, полагая в $\int dN$ с самого начала $T = 0$. При этом $dN = dZ$ при $W < W_i$ и $dN = 0$ при $W > W_{i_0}$, т. е. электроны „занимают“ все состояния с энергиями от $W = 0$ до W_{i_0} и нет ни одного электрона в более высоких энергетических состояниях.

Подставляя в

$$\int dN = \int_0^{W_{i_0}} dZ_W$$

величину dZ_W из (2.10), определим число электронов N в виде:

$$N = \frac{2 \cdot \frac{4\pi}{3} (2m W_{t_0})^{3/2}}{\left(\frac{h}{L}\right)^3},$$

т. е. как удвоенное число узлов кубической решетки с постоянной h/L внутри сферы радиуса $p_m = \sqrt[3]{2mW_{t_0}}$. Отсюда:

$$W_{t_0} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (2.16)$$

Если $T > 0$ (но, попрежнему, $T \ll T_c$), то при вычислении $N = \int dN$ следует учесть члены, пропорциональные степеням T/T_c . Можно показать, что во втором приближении будем иметь:

$$W_t = W_{t_0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad (2.17)$$

где $T_c = \frac{W_{t_0}}{k}$ определено через (2.16):

$$T_c = \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (2.18)$$

Согласно (2.13) и (2.18), различие в распределениях Ферми и Максвелла (т. е. влияние запрета Паули) уменьшается при повышении температуры, а для данной температуры — при уменьшении числовой плотности частиц и увеличении их массы m . Наоборот, при большой плотности n и малой массе m частиц газа вырождение может иметь место и при сравнительно высоких температурах.

Обычные атомные и молекулярные газы даже при больших сжатиях и практически низких температурах ничтожно вырождены [т. е., согласно (2.18), для них T_c близко к абсолютному нулю]. Для электронного газа в металле наблюдается существенно иная картина: ввиду громадной плотности его ($n \sim 10^{22} \frac{1}{cm^3}$) и малой массы m электрона критическая температура вырождения T_c здесь — порядка $70\,000^\circ K$, т. е. при всех доступных опыту температурах электронный газ сильно вырожден.

Полная энергия Q газа определяется, аналогично (1.14):

$$Q = \int W dN_W, \quad (2.19)$$

где dN_W имеет прежнее значение (2.11). Аналогично (1.14), интегрирование легко произвести при $T \gg T_c$ и при $T \ll T_c$. В первом случае получится обычное „классическое“ значение $Q = \frac{3}{2} NkT$, а во втором случае, полагая, как и при вычислении (2.14), $T = 0$, легко найдем:

$$Q^{(T=0)} = \int_0^{W_{i_0}} W dZ_W = \frac{3}{5} NW_{i_0},$$

т. е. $Q \neq 0$ 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 (2.17), приводим здесь без вывода:

$$Q = \frac{3}{5} NW_{i_0} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (2.20)$$

Теплоемкость

$$c = \frac{dQ}{dT} = \frac{3}{2} Nk \left[\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{T}{T_c} \right) \right]$$

вырожденного газа гораздо меньше ее „классического“ значения $\frac{3}{2} Nk$, если $\frac{T}{T_c} \ll 1$; это иллюстрирует график рис. 4.

В отличие от электронного газа классической электронной теории для сильно-вырожденного газа и теплоемкость его c и энергия Q при данной температуре неодинаковы в разных металлах (так как 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 том же T меньше, должна отдать избыток энергии решетке второго металла. При обратном направлении тока перетекший

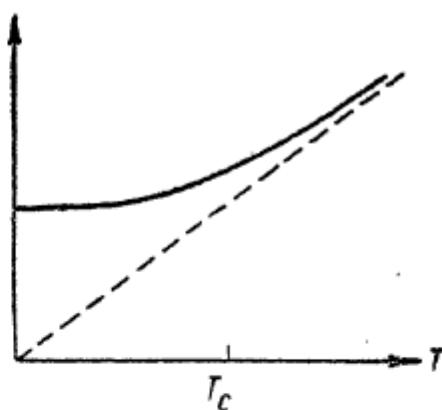


Рис. 4.

электронный газ, очевидно, отнимет энергию от решетки металла. Таким образом, при протекании электрического тока через контакт двух металлов будет, в зависимости от направления тока, или отниматься от решетки или передаваться решетке металла энергия, что вызовет ее охлаждение или нагревание (эффект Пельтье), причем этот эффект не связан с существованием какого-либо скачка потенциала на границе.

В заключение вычислим количество электронов, 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 ξ до $\xi + d\xi$. Число электронов, находящихся в 1 см^3 и обладающих любыми компонентами импульса η и ζ , но имеющими ξ , лежащие в пределах $d\xi$, будет, как следует из (2.12), равно:

$$dn_\xi = \frac{2 d\xi}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\eta d\zeta}{e^{\frac{1}{kT} \left(\frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2m} - W_i \right)} + 1}.$$

Выполнив интегрирование и обозначив $W_x = \frac{1}{2m} \xi^2$, найдем:

$$dn_\xi = \frac{2\pi m}{h^3} \sqrt{\frac{2m}{W_x}} kT \ln \left[1 + e^{-\frac{W_x - W_i}{kT}} \right] dW_x. \quad (2.21)$$

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

$$dv_\xi = v_x dn_\xi = \sqrt{\frac{2W_x}{m}} dn_\xi, \quad (2.22)$$

т. е.

$$dv_\xi = \frac{4\pi m}{h^3} kT \ln \left[1 + e^{-\frac{W_x - W_i}{kT}} \right] dW_x. \quad (2.23)$$

При $\frac{W_i - W_x}{kT} \gg 1$, пренебрегая единицей в скобках по сравнению со вторым членом, найдем:

$$dv_\xi = \frac{4\pi m}{h^3} (W_i - W_x) dW_x. \quad (2.24)$$

Для $\frac{W_x - W_i}{kT} \gg 1$, учитывая малость второго члена

в скобках в (2.23) по сравнению с единицей и пользуясь

приближенной формулой $\ln(1 + \alpha) \approx \alpha$, справедливой для $\alpha \ll 1$, находим:

$$d\nu_\xi = \frac{4\pi m k T}{h^3} e^{-\frac{W_x - W_i}{kT}} dW_x. \quad (2.25)$$

График $\frac{d\nu_\xi}{dW_x}$ дан на рис. 5. То, что кривая для $T > 0$ приподнята над прямой, соответствующей $T = 0$ в области $W_x < W_i$, следует из рассмотрения последующих членов разложения:

$$\ln\left(1 + e^{-\frac{W_x - W_i}{kT}}\right).$$

Величина W , которой мы в этом параграфе характеризовали энергию электронов, есть кинетическая энергия

$$W = \frac{1}{2m} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2),$$

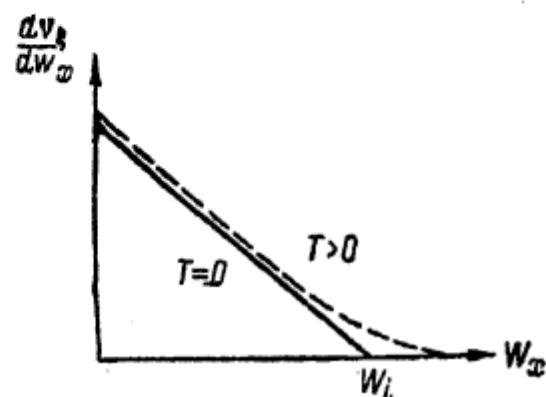


Рис. 5.

т. е. за нуль отсчета энергий была принята энергия электрона, находящегося внутри металла, с $\xi = \eta = \zeta = 0$.

Если принять, как обычно, энергию покоящегося электрона вне металла равной нулю, а величину потенциального порога на границе металла равной W_a , то полная энергия электрона E внутри металла окажется равной:

$$E = U + K = W - W_a, \quad (2.26)$$

а энергия электрона на уровне Ферми:

$$E_0 = W_i - W_a. \quad (2.27)$$

§ 3. СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Теория „свободных“ электронов, полагающая, что в металле

$$U_\xi(x_i, y_i, z_i) + \sum_s' U_{\xi s} = \text{const},$$

является, конечно, лишь первым приближением. Следующим

приближением будет допущение, что потенциальная энергия

$$U_i(x_i, y_i, z_i) + \sum_s' U_{is} = U(x_i, y_i, z_i)$$

периодически меняется в пространстве с периодом, равным постоянной решетки, т. е. для простой кубической кристаллической решетки

$$U(x, y, z) = U(x + n_1 a, y + n_2 a, z + n_3 a), \quad (3.1)$$

где n_1, n_2, n_3 — произвольные целые числа, a — постоянная решетки.

Так как все элементарные ячейки кристалла одинаковы, то и распределение плотности электронных облаков в них одинаково, следовательно, $\psi_k \cdot \bar{\psi}_k$ должно быть пространственно-периодической, с периодом решетки, функцией. Отсюда следует, что значения самой функции ψ_k в соответственных точках соседних ячеек могут отличаться лишь фазовым множителем, например:

$$\psi_k(x + a, y, z) = e^{i\varphi} \psi_k(x, y, z), \quad (3.2)$$

т. е. замена x на $x + a$ изменяет функцию в $e^{i\varphi}$ раз. Но тогда:

$$\psi_k(x + na, y, z) = e^{in\varphi} \psi_k(x, y, z). \quad (3.3)$$

Если наложить на функцию ψ_k условие периодичности (2.5), то для кристалла, грани которого имеют длину L и содержат F узлов на этой длине, будем иметь:

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

следовательно:

$$e^{iF\varphi} = 1, \quad F\varphi = 2\pi s_x, \quad \varphi = \frac{2\pi}{F} \cdot s_x, \quad (3.4)$$

где s_x — любое целое число.

Теперь (3.2) примет вид:

$$\psi_k(x + a, y, z) = e^{\frac{2\pi i}{F} s_x} \psi_k(x, y, z),$$

т. е.

$$\psi_k(x, y, z) = e^{-\frac{2\pi i}{F} s_x x} \psi_k(x+a, y, z).$$

Помножая обе части на $e^{-\frac{2\pi i}{Fa} s_x x}$, имеем:

$$e^{-\frac{2\pi i}{Fa} s_x x} \psi_k(x, y, z) = e^{-\frac{2\pi i}{Fa} s_x (x+a)} \psi_k(x+a, y, z), \quad (3.5)$$

т. е. функция

$$\psi(x, y, z) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{Fa} x s_x} = \psi(x, y, z) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{L} x s_x}$$

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

$$\psi_k(x, y, z) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{L} (x s_x + y s_y + z s_z)}$$

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

$$\psi(x, y, z) = f(x, y, z) e^{\frac{2\pi i}{L} (x s_x + y s_y + z s_z)}, \quad (3.6)$$

или

$$\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) e^{\frac{2\pi i}{L} (\mathbf{r}, \mathbf{s})}, \quad (3.6a)$$

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. Таким образом, не решая уравнения Шредингера, основываясь лишь на свойстве периодичности строения кристалла, мы смогли сделать некоторые заключения о характере решений уравнения для этого случая. По-

множая (3.6) на временной множитель $e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} Et}$, получим уравнения плоских волн, амплитуда которых модулирована множителем $f(x, y, z)$ с периодом решетки. Для

$U(x_i, y_i, z_i) = 0$, т. е. для случая, рассмотренного в предыдущем параграфе, модулирующая функция постоянна

$$f(x, y, z) = \text{const.}$$

Для случая периодического поля, т. е. если имеет место (3.1), вид этой функции может быть найден из уравнения Шредингера. Подставляя в него вместо ψ выражение (3.6), получим для $f(x, y, z)$ уравнение вида:

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

Если потенциальная функция $U(x, y, z)$ известна, то, задав определенные значения (s_x, s_y, s_z) , принципиально возможно найти периодические, с периодом решетки, решения f_n и соответствующие им собственные значения E_n . Для других значений (s'_x, s'_y, s'_z) соответствующие решения f'_n и собственные значения E'_n будут иные. Таким образом, уравнение (3.7) определяет группы функций f_n и группы собственных значений $E_n(s_x, s_y, s_z)$, в пределах каждой из которых вид f_n и значения E_n однозначно определяются значениями трех квантовых чисел (s_x, s_y, s_z) . Таким образом, в каждой группе решений состояние электрона в случае периодического в пространстве потенциала, как и в случае $U = 0$, будет определяться тремя квантовыми числами (s_x, s_y, s_z) :

$$\Psi_{s_x s_y s_z}(x, y, z) = f_{s_x s_y s_z}(x, y, z) \cdot e^{\frac{2\pi i}{L} (xs_x + ys_y + zs_z)}, \quad (3.8)$$

или

$$\psi_s(r) = f_s(r) e^{\frac{2\pi i}{L} (r \cdot s)}. \quad (3.8a)$$

Возможные значения энергии в каждой группе также будут определяться видом потенциальной функции силового поля в решетке $U(x, y, z)$ и значениями квантовых чисел (s_x, s_y, s_z) , т. е. для данной решетки

$$E_n = E_n(s_x, s_y, s_z).$$

Средний (групповой) импульс электрона $\bar{p}(\xi, \eta, \zeta)$ в состоянии, которое характеризуется квантовыми числами

(s_x, s_y, s_z) , как показывается в квантовой механике, может быть найден из спектра энергий электрона $E(s_x, s_y, s_z)$ с помощью уравнений:

$$\xi = \frac{Lm}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial s_x}; \quad \eta = \frac{Lm}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial s_y}; \quad \zeta = \frac{Lm}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial s_z}. \quad (3.9)$$

Эти выражения позволяют, следовательно, вычислить импульсы, соответствующие различным состояниям электронов, если найдена зависимость энергии от квантовых чисел $E_n(s_x, s_y, s_z)$. В частности, для случая, рассмотренного в § 2, когда по (2.7) и (2.26)

$$E(s_x, s_y, s_z) = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (s_x^2 + s_y^2 + s_z^2) - W_a, \quad (3.10)$$

эти выражения дают:

$$\xi = \frac{\hbar}{L} s_x; \quad \eta = \frac{\hbar}{L} s_y; \quad \zeta = \frac{\hbar}{L} s_z,$$

что совпадает с (2.6).

Но энергия $E_n(s_x, s_y, s_z)$ электрона, находящегося в периодическом поле $U(x_i, y_i, z_i) \neq \text{const}$, зависит от s_x, s_y, s_z уже не так просто, как это дает

(3.10) для случая $U = \text{const}$.

Решение уравнения (3.7) и нахождение спектра собственных значений его представляют сложную математическую задачу. Чтобы, минуя значительные математические трудности, познакомиться с особенностями состояний электронов в периодическом поле и с особенностями спектра энергий в таком случае, мы ограничимся рассмотрением решения уравнения Шредингера для идеализированной одномерной модели кристалла [4]. Затем укажем, какие из найденных особенностей имеют место для любого периодического поля.

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

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi = 0. \quad (3.11)$$

Пусть потенциальная энергия частицы $U(x)$ изображается кривой рис. 6, т. е. представляет собой ряд одинаковых



Рис. 6.

прямоугольных потенциальных ям шириной a , разделенных одинаковыми потенциальными барьерами шириной b и высотой U^* (одномерная модель кристаллической решетки твердого тела).

Здесь

$$c = a + b$$

есть постоянная решетки. Пусть энергия электрона, находящегося в этом поле, меньше высоты потенциальных барьеров между ямами:

$$E < U^*.$$

Для области $0 < x < a$ решение уравнения (3.11), как известно, имеет вид:

$$\psi(x) = \alpha e^{\lambda x} + \beta e^{-\lambda x}, \quad (3.12)$$

где

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

а для области $-b < x < 0$ будет вида:

$$\psi(x) = \gamma e^{ix} + \delta e^{-ix}, \quad (3.13)$$

где

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

и 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 $a < x < c$:

$$\psi(x) = \gamma' e^{ix(x-c)} + \delta' e^{-ix(x-c)}.$$

При этом, по (3.2), коэффициенты γ' и δ' могут отличаться от γ и δ лишь множителями $e^{i\varphi}$, т. е. для $a < x < c$:

$$\psi(x) = e^{i\varphi} (\gamma e^{ix(x-c)} + \delta e^{-ix(x-c)}). \quad (3.14)$$

Для области $c + a < x < 2c$

$$\gamma'' = \gamma e^{2i\varphi} \quad \text{и} \quad \delta'' = \delta e^{2i\varphi}$$

и т. д.

Для неограниченного кристалла вещественное число φ может иметь любое значение.

Условия непрерывности функций (3.13) и (3.12) и их производных на общей границе, т. е. при $x = 0$, дают:

$$\alpha + \beta = \gamma + \delta, \quad (3.15)$$

$$i\lambda(\alpha - \beta) = \kappa(\gamma - \delta), \quad (3.16)$$

а для функций (3.12) и (3.14) на их общей границе $x = a$:

$$\alpha e^{i\lambda a} + \beta e^{-i\lambda a} = e^{i\varphi} (\gamma e^{-xb} + \delta e^{xb}), \quad (3.17)$$

$$i\lambda(\alpha e^{i\lambda a} - \beta e^{-i\lambda a}) = \kappa e^{i\varphi} (\gamma e^{-xb} - \delta e^{xb}). \quad (3.18)$$

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

Для того чтобы однородная система уравнений (3.15)–(3.18) имела решения для α , β , γ , δ , отличные от нуля, определитель системы должен равняться нулю. Это требование, после несложных преобразований, приводит к уравнению:

$$\cos \lambda a \frac{e^{xb} + e^{-xb}}{2} + \frac{\kappa^2 - \lambda^2}{2\kappa\lambda} \sin \lambda a \frac{e^{xb} - e^{-xb}}{2} = \cos \varphi. \quad (3.19)$$

Так как λ и κ выражаются через E , то, задавая различные значения φ и решая (3.19), 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 (3.19) достаточно сложно.

Для упрощения решения этого уравнения, следуя Кронигу и Пенни, мы рассмотрим предельный случай этой задачи. А именно, будем уменьшать ширину барьеров, стремясь ее к нулю $b \rightarrow 0$, и в то же время увеличивать высоту их, стремясь 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.

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

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 $xb \rightarrow 0$ как \sqrt{b} , так как

$$xb = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(U^* - E)} b \rightarrow \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mU^*b} \sqrt{b} = \sqrt{\frac{2P}{a}} \sqrt{b};$$

следовательно:

$$\frac{e^{xb} + e^{-xb}}{2} \rightarrow 1, \quad \frac{e^{xb} - e^{-xb}}{2} \rightarrow xb,$$

поэтому

$$\frac{x^2 - \lambda^2}{2x\lambda} \cdot \frac{e^{xb} - e^{-xb}}{2} \rightarrow \frac{x}{2\lambda} xb \rightarrow \frac{(xb)^2}{2\lambda} \frac{1}{b} \rightarrow \frac{P}{\lambda a}.$$

Условие (3.19) примет более простой вид:

$$P \frac{\sin \lambda a}{\lambda a} + \cos \lambda a = \cos \varphi. \quad (3.20)$$

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. 7). При $\lambda a = 0$ имеем $F(0) = P + 1$; при $0 < |\lambda a| < \pi$ функция $F(\lambda a)$ убывает, делаясь равной -1 при $\lambda a = \pm\pi$. При $|\lambda a| > \pi$

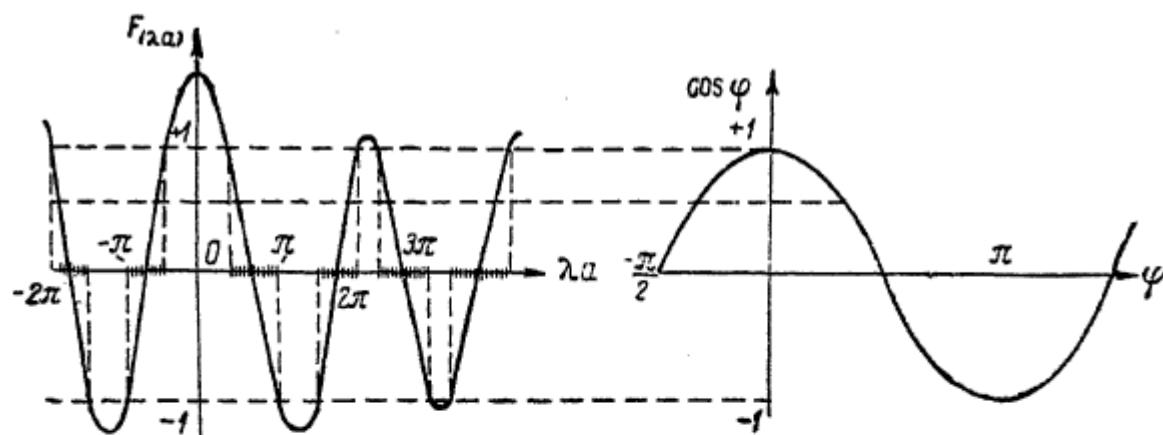


Рис. 7.

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 , призывающие 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 (3.20), 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 (3.11) 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, т. е. с $+|\lambda|$ и $-|\lambda|$. 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 поставлены в виде $\lambda a = n\pi + \delta$ (причем $\delta \ll 1$), можно найти $E(\varphi)$ в явном виде. В уравнении (3.20)

$$P \frac{\sin \lambda a}{\lambda a} + \cos \lambda a = \cos \varphi$$

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 (3.20) тогда можно переписать в виде

$$-\delta \simeq \frac{n\pi}{P} [1 - (-1)^n \cos \varphi] \quad (3.21)$$

и

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

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

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

или

$$E_n(\varphi) = A_n + (-1)^n B_n \cos \varphi. \quad (3.22)$$

Для ограниченного линейного кристалла из условий периодичности (2.5) 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. $F = \frac{L}{c}$. 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 (3.20), 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 $-\frac{F}{2}$ до $+\frac{F}{2}$; 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 определенное 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 соответствует один и тот же уровень энергии.

Зависимость энергии E и импульса ξ от квантового числа s здесь уже не будет, как упоминалось выше, такой простой, как для „свободных“ электронов.

Выясним зависимость импульса ξ 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 (3.9)

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

и, следовательно, задача сводится к выяснению зависимости λ от s . Из графического решения уравнения (3.20) вытекает,

что $d\lambda/ds$ может быть вычислено следующим способом:

$$F'(\lambda a) = -\frac{d \cos \varphi}{d \lambda a},$$

но

$$d \cos \varphi = -\sin \varphi d\varphi,$$

поэтому

$$F'(\lambda a) = \sin \varphi \frac{d\varphi}{d\lambda a} = \frac{2\pi}{L} \sin \varphi \frac{ds}{d\lambda},$$

откуда

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

У границы каждой зоны $\sin \varphi = 0$, но $F'(\lambda a) \neq 0$, значит,

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

а тогда

$$\left(\frac{dE}{ds} \right)_{\text{границ}} = 0 \quad (3.23)$$

и, следовательно,

$$\xi_{\text{границ}} = 0. \quad (3.24)$$

Заметим, что это же следует из выражения (3.22). Заменим в нем φ через $\frac{2\pi}{F} s$:

$$E_n(s) = A_n - (-1)^n B_n \cos \frac{2\pi}{F} s$$

и найдем производную dE/ds :

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

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

$$\xi_{\text{границ}} \approx \left(\frac{dE}{ds} \right)_{\text{границ}} = 0.$$

Используем (3.23) для выяснения зависимости энергии от квантового числа s вблизи границ зон. Разлагая функцию $E(s)$ в ряд Тейлора около некоторого значения $s = s_1$, найдем:

$$E(s) = E(s_1) + (s - s_1) \left(\frac{dE}{ds} \right)_{s_1} + \frac{1}{2} (s - s_1)^2 \left(\frac{d^2 E}{ds^2} \right)_{s_1} + \dots$$

Полагая $s_1 = s_{\text{гран}}$, учитывая (3.23), ограничиваясь областью значений s , близких к $s_{\text{гран}}$ [т. е. малыми $(s - s_1)$] и лежащих от $s_{\text{гран}}$ в ту сторону, в которой $E(s)$ непрерывна, можем написать:

$$E(s) = E_{\text{гран}} + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{ds^2} \right)_{\text{гран}} \right] (s - s_{\text{гран}})^2. \quad (3.25)$$

Таким образом, при $s \rightarrow s_{\text{гран}}$ и у нижних и у верхних границ зон энергия $E(s)$ приближается к $E_{\text{гран}}$ по одинаковому, а именно, квадратичному закону. Для свободных электронов, по (2.7) и (2.26), зависимость энергии от квантового числа s , для одномерной модели, имела вид:

$$E(s) = -W_a + \frac{\hbar^2}{2mL^2} s^2, \quad (3.26)$$

т. е. также была квадратичной. Поэтому (3.25), по аналогии с (3.26), записывают в виде:

$$E(s) = E_{\text{гран}} + \frac{\hbar^2}{2m^* L^2} (s - s_{\text{гран}})^2, \quad (3.27)$$

где

$$m^* = \frac{\hbar^2}{L^2} \frac{1}{\left(\frac{d^2 E}{ds^2} \right)_{\text{гран}}} \quad (3.28)$$

называют „эффективной массой“ электрона в состояниях, соответствующих границам зон. Очевидно, что $m^* > 0$ у нижней и $m^* < 0$ у верхней границ зоны. Из (3.26) и (3.27) вытекает, что если взять некоторое число квантовых состояний с наименьшими энергиями для свободных электронов и такое же число квантовых состояний вблизи края зоны [т. е. одинаковые интервалы s и $(s - s_{\text{гран}})$], то отношение интервалов энергий, соответствующих этому числу состояний, будет равно:

$$\frac{\Delta E_{\text{своб}}}{\Delta E_{\text{зон}}} = \frac{|m^*|}{m}. \quad (3.29)$$

Следовательно, чем больше плотность квантовых состояний у границы зоны (т. е. чем меньше $\Delta E_{\text{зон}}$), тем больше эффективная масса.

Графики зависимости энергии и импульса электрона от „свободного“ квантового числа изображены на рис. 8.

„Странное“ изменение импульса ξ с возрастанием квантового числа в пределах зоны (уменьшение до нуля у верхней границы зоны) объясняется видом решения уравнения Шредингера для периодического силового поля.

Например, для областей потенциальных ям это решение имело вид:

$$\psi(x) = \alpha e^{i\lambda x} + \beta e^{-i\lambda x},$$

т. е. представляло суперпозицию плоских волн де-Бройля, каждая из которых описывает состояния с импульсами ξ , направленными в противоположные стороны. Для „свободных“ электронов некоторому значению квантового числа $+s$ соответствовало решение со значением $\alpha \neq 0$, но $\beta = 0$, т. е. состояние с импульсом

$$\xi'_0 = \frac{\hbar}{2\pi} \lambda;$$

значению квантового числа, равному $-s$, соответствовало решение со значениями $\beta \neq 0$, но $\alpha = 0$, т. е. состояние с импульсом

$$\xi''_0 = -\frac{\hbar}{2\pi} \lambda.$$

Решения для линейной решетки, удовлетворяющие граничным условиям (3.15) — (3.18), в области ям имеют, вообще говоря, и $\alpha \neq 0$ и $\beta \neq 0$. Пусть, например, некоторому значению квантового числа $+s$ соответствует решение со значениями коэффициентов $\alpha = \alpha'_s$ и $\beta = \beta'_s$, причем $\alpha'_s > \beta'_s$.

В суперпозиции, описываемой этим решением, состоянием с импульсом $\xi'_0 > 0$ превалирует над состоянием с импульсом $\xi''_0 < 0$ и „результатирующий“ импульс ξ'_s также больше нуля: $\xi'_s > 0$ (хотя $\xi'_s < \xi'_0 = \frac{\hbar}{2\pi} s$). Тогда значению квантового числа — s будет соответствовать решение с тем же значением λ , но с коэффициентами α''_s и β''_s , причем $\alpha''_s = \beta'_s$ и $\beta''_s = \alpha'_s$, т. е. $\beta''_s > \alpha''_s$; „результатирующий“ импульс электрона ξ''_s в этом состоянии окажется поэтому меньше нуля, $\xi''_s < 0$, хотя $|\xi'_s| = |\xi''_s|$.

При $s \rightarrow n \frac{F}{2}$, т. е. при приближении к границе зоны, как можно было бы показать из условий (3.15) — (3.18), коэффициенты суперпозиции α и β стремятся к равным значениям $\alpha \rightarrow \beta$. Но тогда „результатирующий“ импульс суперпозированного состояния стремится к нулю.

Физической причиной, вызывающей превращение распространяющейся де-бройлевской волны ($\alpha \neq \beta$) в стоячую волну ($\alpha = \beta$) при $s = n \frac{F}{2}$, является отражение этих волн по Вульфу — Брэггу. Условие Вульфа — Брэгга $2a \sin \varphi = n\lambda$ для линейной решетки превратится в $2a = n\lambda$. Но для функции ψ вида $\psi(x) = f(x) e^{\frac{2\pi i}{L} sx}$, где $f(x)$ — периодическая, с периодом решетки функция, длина волны, т. е. пространственный период, определяется вторым сомножителем; длина волны будет равна

$$\lambda = \frac{L}{s}. \quad (3.30)$$

Подставляя (3.30) в уравнение Вульфа — Брэгга, получим:

$$2a = n \frac{L}{s},$$

откуда, учитывая, что $\frac{L}{a} = F$, находим:

$$s = n \frac{F}{2},$$

т. е. значение s , соответствующее границам зон. Итак, границы зон соответствуют тем значениям квантового числа s , де-бройлевские волны для которых испытывают отражение в рассматриваемом кристалле.

Сложная зависимость импульса электрона от квантового числа приводит к существенному различию в свойствах „свободных“ электронов и электронов в периодическом поле решетки. Например, в состояниях вблизи верхней границы зоны увеличение энергии электрона, производимое работой внешней силы, приводит не к увеличению, а к уменьшению его импульса. В таком случае приращение импульса не совпадает с направлением силы, а направлено в противоположную сторону, как будто масса частицы в этих состояниях отрицательна. И в других состояниях электрона в периодическом поле решетки возрастание импульса электрона под действием внешней силы также происходит иначе, чем у „свободного“ электрона. Иногда это различие в изменении $d\xi/dt$ под влиянием сил у электронов, находящихся в периодическом поле, по сравнению со свободным электроном учитывают, заменяя массу электрона m упомянутой выше „эффективной массой“ m^* , которая, как указано, может быть и отрицательной.

Рассмотренные здесь особенности решения уравнения Шредингера для предельного случая модели Кронига — Пенни имеют место и для других периодических в пространстве полей, например, для цепочки прямоугольных потенциальных ям при $b \neq 0$, только решение в этом случае становится математически более сложным. Отметим, что эти результаты сохраняют свое значение и для случая $E > U^*$.

При $P \rightarrow \infty$ (для случая цепочки с барьерами, ширина которых b не равна нулю, этого можно достичь, например, увеличением b при $U^* = \text{const}$), как было указано, каждая зона разрешенных значений энергии сужается и переходит в дискретный уровень изолированного атома: нижняя зона — в основной уровень, следующая — в первый уровень возбуждения и т. д. Таким образом, каждую зону можно сопоставить с некоторым уровнем изолированной ямы.

В случае цепочки потенциальных ям чередующейся глубины или ширины (рис. 9) при $P \rightarrow \infty$ зоны также будут сжиматься в дискретные уровни, соответствующие состояниям электрона в изолированной яме либо того либо другого сорта. Поэтому можно говорить о зонах, возникших из уровней той или иной ямы.

На примере рассмотренной выше модели мы видели, что энергия и импульс электрона были плавными функциями

квантового числа s лишь в пределах разрешенной зоны и испытывали разрывы на границах зон, т. е. при $s = \pm \frac{F}{2} n$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. При переходе к частице с двумя степенями свободы и соответственно к двухмерной модели кристалла, т. е. к системе потенциальных ям, регулярно повторяющихся в некоторой плоскости как по оси X , так и по оси Y , дело усложняется. В этом случае состояние частицы будет определяться не одним, а двумя квантовыми числами и энергия будет зависеть от этих двух квантовых чисел s_x и s_y . И здесь она будет плавной функцией этих чисел в определенных интервалах их изменения, т. е. в некоторых областях плоскости (s_x, s_y), и будет испытывать разрывы непрерывности на границах этих областей, причем и здесь каждая граница будет соответствовать отражению, по Вульфу — Брэггу, на некоторой системе линий, заполненных „атомами“. Например, для квадратной двухмерной системы потенциальных ям некоторые из этих областей будут иметь вид, представленный на рис. 10.

Действительно, решения уравнения Шредингера для двухмерной модели, согласно (3.8) и (3.8а), будут иметь вид:

$$\psi_s(x, y) = f_{s_x s_y}(x, y) \cdot e^{\frac{2\pi i}{L} (xs_x + ys_y)} = f_s(r) e^{\frac{2\pi i}{L} (rs)}.$$

„Волновые линии“, т. е. линии равной фазы, будут, очевидно, такие линии, для которых $(rs) = \text{const}$. Это есть прямые, перпендикулярные векторам s ; поэтому направления распространения волн совпадают с направлениями этих векторов s . Длины волн, т. е. расстояния, отложенные вдоль по направлениям распространения волн, на которых фазы волн отличаются на 2π , как легко получить, равны $\lambda = \frac{L}{|s|}$; следовательно, волновые векторы этих волн равны $k = \frac{s}{L}$.

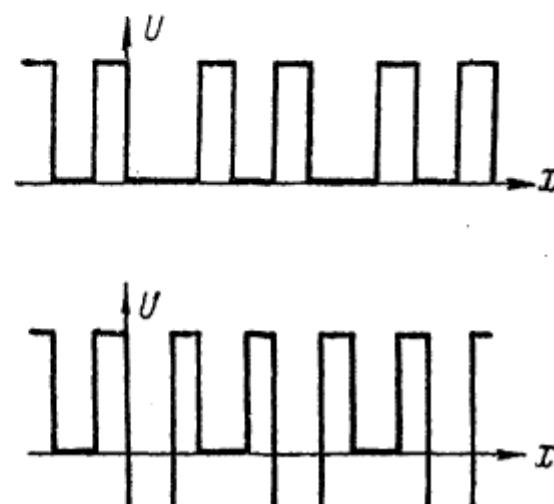


Рис. 9.

Выберем в двухмерном кристалле систему параллельных линий, заполненных атомами. Обозначим расстояние между соседними линиями через d , а единичный вектор нормали

к ним — через π . Условие Вульфа — Брэгга для отражения на этой системе линий будет иметь вид: $2d \cos \beta = m\lambda$, где β — угол между вектором π и направлением распространения волн, т. е. вектором k . Это уравнение можно переписать в виде:

$$(ns) = \frac{mL}{2d},$$

т. е. на данной системе отражающих линий испытывают отражение все волны, для которых одинаковы проекции векторов s на направление нормали π . Следовательно, геометрическое место концов векторов s , удовлетворяющих условию Вульфа — Брэгга, есть прямые линии, перпендикулярные векторам π , причем расстояния s_m этих линий от начала

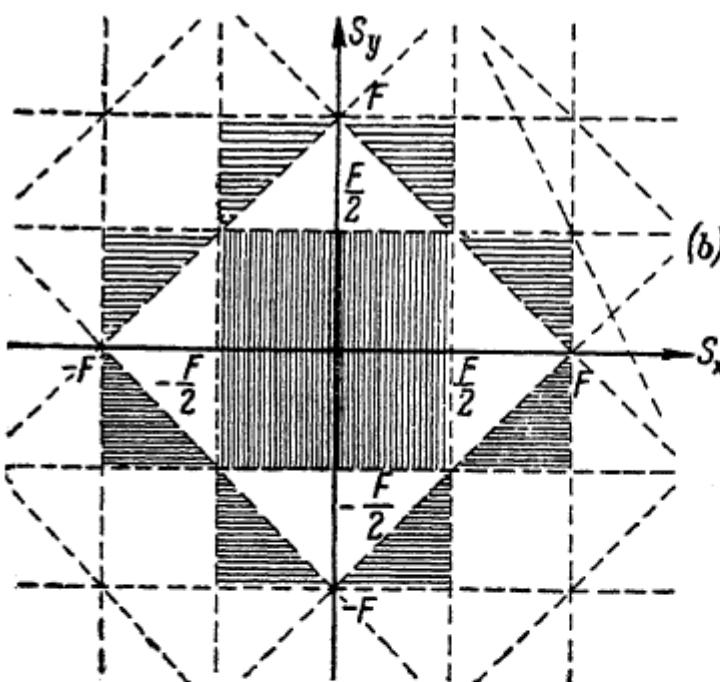


Рис. 10.

координат в плоскости (s_x, s_y) равны $m \frac{L}{2d}$. Например, для «кристаллографических линий» с индексами $(1,0)$ имеем $d = c$ и это будут линии, параллельные оси s_y , проходящие на расстояниях $m \frac{L}{2c} = m \frac{F}{2}$, т. е. $\pm \frac{F}{2}, \pm F, \pm \frac{3}{2}F$ и т. д.; для линий $(0,1)$ будут линии, параллельные оси s_x , проходя-

щие на расстояниях $\pm \frac{F}{2}$, $\pm F$, $\pm \frac{3}{2} F$ и т. д. Для „кристаллографических линий“ (11) расстояние d равно $\frac{c}{\sqrt{2}}$ и поэтому условие вульф-брэгговского отражения будет выполнено для векторов s , концы которых лежат на прямых, идущих под углом в 45° к осям (s_x, s_y) , на расстояниях $\pm \frac{F\sqrt{2}}{2}$, $\pm F\sqrt{2}$, $\pm \frac{3}{2} F\sqrt{2}$ и т. д. На рис. 10б справа проведена одна из граничных линий, соответствующих отражению на системе плоскостей с индексами (21). Эти линии, как видно, разбивают плоскость (s_x, s_y) на зоны: первая — заштрихованная вертикальными линиями, вторая — незаштрихованная, третья — заштрихованная горизонтальными штрихами; следующие зоны не показаны. Заметим, что и здесь площадь каждой области одинакова. Первая область — сплошная, следующие состоят из нескольких частей.

Зависимость энергии от квантовых чисел теперь уже не может быть изображена кривой, как для одномерного случая, но лишь некоторой поверхностью $E(s_x, s_y)$. План такой поверхности в „горизонталях“ (линиях одинакового E) схематически изображен на рис. 11 для первой зоны. Сечение этой поверхности плоскостью, параллельной оси s_x или оси s_y , имеет тот же вид, что $E(s)$ в одномерном случае.

На рис. 11 внизу показаны такие сечения по линии (aa) и линии (bb).

Условие периодичности (2.5) определяет в пределах одной области по F целочисленных значений для каждого квантового числа s_x и s_y , т. е. каждой зоне соответствуют F^2 квантовых состояний. Совокупность этих состояний образует энергетическую зону или полосу.

В состояниях, соответствующих границам областей, некоторые компоненты импульса электрона равны нулю. Например, в состояниях, соответствующих линии bb рис. 11,

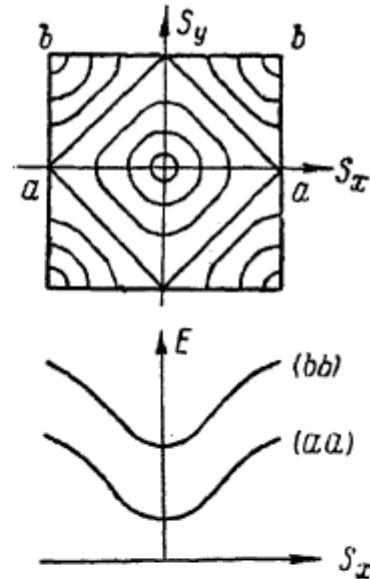


Рис. 11.

$\frac{\partial E}{\partial s_y} = 0$ и поэтому $\eta = 0$; для линии cc будет $\xi = 0$. Для точки их пересечения и $\xi = 0$ и $\eta = 0$. Таким образом, и для нижней границы зоны ($s_x = s_y = 0$) и для верхней ее границы ($s_x = s_y = \frac{F}{2}$) обе компоненты импульса равны нулю. Отсюда, аналогично (3.25), следует квадратичная зависимость энергии $E(s_x, s_y)$ от $(s_x - s_{x\text{гран}})$ и $(s_y - s_{y\text{гран}})$ вблизи обеих границ зоны, т. е.

$$E(s_x, s_y) = E_{\text{гран}} + \frac{h^2}{2m^*L^2} [(s_x - s_{x\text{гран}})^2 + (s_y - s_{y\text{гран}})^2].$$

Эта зависимость для энергии имеет место вблизи границ любой зоны.

При $P \rightarrow \infty$ (например, при удалении ям друг от друга) энергетическая зона стягивается в один из дискретных уровней изолированной потенциальной ямы.

Существенно новое, что может иметь место в энергетической диаграмме двухмерной модели по сравнению с одномерной, это возможность перекрывания энергетических интервалов, соответствующих различным зонам плоскости (s_x, s_y) , т. е. возможность исчезновения некоторых запрещенных интервалов. Так, например, если взять зависимость E от s_x при $s_y = 0$ (сечение aa рис. 11 а), то она изобразится кривой с разрывом при $s_x = \pm \frac{F}{2}$. Сечение $E(s_x, s_y)$ по линии (bb)

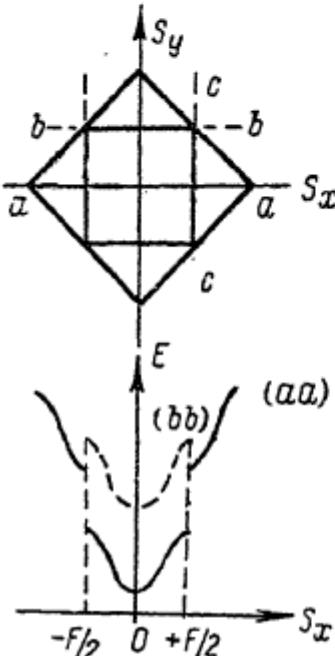


Рис. 11а.

для первой зоны изобразится кривой, лежащей выше, чем кривая (aa) для этой зоны (пунктирная кривая рис. 11а); если разрыв энергетической кривой (aa) мал, а подъем кривой (bb) для первой зоны над (aa) значительный, то может оказаться, что в состояниях, в которых s_x и s_y соответствуют углам первой области, электрон будет обладать энергией большей, чем наименьшая энергия во второй области. Тогда в энергетическом спектре не будет разрыва между первой и второй зонами. Такое перекрывание, очевидно, более вероятно для зон с большими значениями „свободных“ квантовых чисел.

При переходе к трехмерной системе потенциальных ям (трехмерный кристалл) основные особенности энергетического спектра, установленные для двухмерной модели, сохраняются. Но теперь E есть функция трех квантовых чисел:

$$E = E(s_x, s_y, s_z)$$

и области плавного изменения этой функции суть области в пространстве (s_x, s_y, s_z) , разделенные плоскостями, на которых $E(s_x, s_y, s_z)$ имеет разрывы непрерывности. Интервалы энергий, соответствующие этим областям (зонам Бриллюэна), также при $P \rightarrow \infty$ превращаются в дискретные уровни изолированной потенциальной ямы. Каждая из плоскостей, ограничивающая „зону Бриллюэна“, соответствует состояниям, для которых компонента импульса по направлению, перпендикулярному поверхности, равна нулю.

Решение задачи об энергетическом спектре кристалла $E = E(s_x, s_y, s_z)$ приводит к большим математическим трудностям, которые преодолимы лишь в двух предельных случаях: а) для случая почти свободных электронов, состояния которых описываются функциями, не сильно отличающимися от тех, которые используются в модели Зоммерфельда, и б) для случая сильно связанных электронов, состояния которых описываются в каждой ячейке кристалла функциями ψ , близкими к функциям изолированного атома. В первом случае периодический потенциал решетки рассматривается как малое возмущение решений уравнения Шредингера для потенциальной ямы с гладким дном, во втором — влияние полей соседних атомов рассматривается как малое возмущение решения для изолированного атома.

В последнем случае характер расщепления атомного энергетического уровня в зону уровней зависит от исходного атомного состояния. Например, для зоны, возникшей из S -состояний атомов, образующих кубическую решетку, значения энергии выражаются формулой:

$$E(s_x, s_y, s_z) = E_0^{(S)} + \alpha^{(S)} + 2\beta^{(S)} \left[\cos \frac{2\pi a}{L} s_x + \right. \\ \left. + \cos \frac{2\pi a}{L} s_y + \cos \frac{2\pi a}{L} s_z \right],$$

где $E_0^{(S)}$ — уровень энергии изолированного атома, a — постоянная решетки, L — размеры кристалла, $\alpha^{(S)}$ и $\beta^{(S)}$ — некоторые

постоянные, s_x, s_y, s_z — приведенные квантовые числа. Таким образом, S -зона содержит F^3 квантовых состояний, соответствующих различным комбинациям трех квантовых чисел s_x, s_y, s_z , меняющихся в пределах $-\frac{F}{2} < s_i < +\frac{F}{2}$. Если же учесть еще две возможные ориентации спина электрона, т. е. считая, что статический вес g каждого квантового состояния (s_x, s_y, s_z) равен двум, то общее число состояний в S -зоне будет равно $2F^3$.

Зона, возникающая из P -состояний электронов в атомах, оказывается тройной. Для одной из них энергия выражается уравнением:

$$\cdot E(s_x, s_y, s_z) = E_0^{(P)} + \alpha^{(P)} + 2\beta^{(P)} \cos \frac{2\pi a}{L} s_x + \\ + 2\gamma^{(P)} \left[\cos \frac{2\pi a}{L} s_y + \cos \frac{2\pi a}{L} s_z \right];$$

выражения для энергии других двух зон получаются перестановкой s_x, s_y, s_z . Таким образом, данному энергетическому уровню $E(s_x, s_y, s_z) = E$ соответствуют три различных квантовых состояния (s_x, s_y, s_z) или, учитывая двоякую ориентацию спина электрона, можно сказать, что статистический вес g квантового состояния (s_x, s_y, s_z) в P -зоне равен шести.

Вблизи границы отдельной зоны зависимость энергии $E(s_x, s_y, s_z)$ от $(s_x - s_{x\text{гран}})$, $(s_y - s_{y\text{гран}})$ и $(s_z - s_{z\text{гран}})$, подобно (3.27), квадратична:

$$E(s_x, s_y, s_z) = E_{\text{гран}} + \frac{\hbar^2}{2m^* L^2} [(s_x - s_{x\text{гран}})^2 + (s_y - s_{y\text{гран}})^2 + (s_z - s_{z\text{гран}})^2].$$

Отсюда тем же путем, как из (2.7) было найдено (2.10), можно получить для единицы объема кристалла:

$$dZ_E = g \frac{2\pi}{\hbar^3} (2|m^*|)^{3/2} \sqrt{|E - E_{\text{гран}}|} dE. \quad (3.31)$$

Число квантовых состояний dZ , соответствующих некоторому интервалу энергий dE в трехмерном кристалле не вблизи границ зон, выражается довольно сложно, в особенности в тех случаях, когда зоны перекрываются. На рис. 12 дано графическое изображение плотности состояний в зависимости от энергии для зоны проводимости вольфрама [5].

Как известно, наличие разрешенных и запрещенных энергетических зон позволяет понять 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. 13а). Электрическое поле E_x в кристалле вызовет изменение состояний электронов, заставляя их переходить в состояние с большими значениями

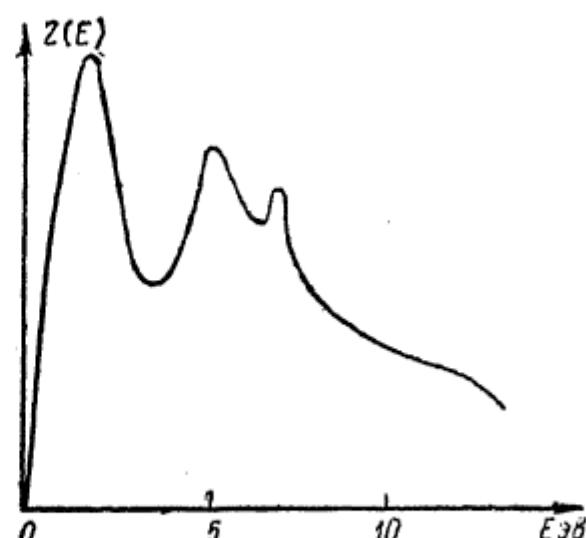


Рис. 12.

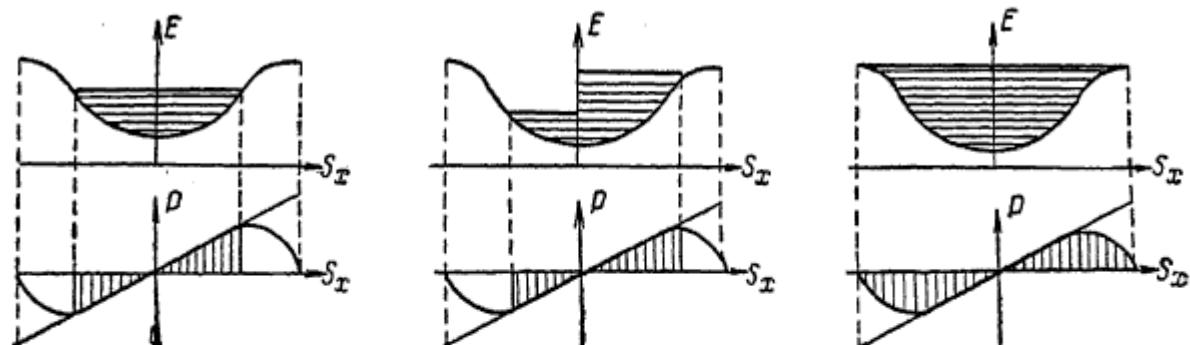


Рис. 13а.

Рис. 13б.

Рис. 13с.

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. 13б).

Взаимодействие электронов с тепловыми колебаниями ионов решетки твердого тела ограничивает такое переселение их в состояние с импульсами, направленными в одну

сторону, и приводит к установлению при каждом электрическом поле внутри кристалла стационарного распределения электронов по состоянию. 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 вышележащей зоны имеется достаточно широкий запрещенный энергетический интервал, то такое тело будет диэлектриком. Действительно, так как все состояния зоны заняты электронами (рис. 13с), то запрет Паули не позволит электрическому полю создать асимметрию в распределении электронов по импульсам, т. е. вызывать ток.

§ 4. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Если для некоторого твердого тела энергетический интервал между верхними уровнями заполненной зоны (будем ее называть „основной зоной“) и нижними уровнями вышележащей зоны (назовем ее „зоной проводимости“) небольшой, то при достаточно высокой температуре тепловое движение ионной 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 сделается 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 естественными полупроводниками.

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.

Рассмотрим энергетическую схему щелочногалоидного кристалла, например NaCl . Валентный электрон атома натрия находится в $3S_{\text{Na}}$ -состоянии; из этого состояния при образовании кристалла в нем возникает $3S_{\text{Na}}$ -зона. Из семи валентных электронов атома Cl два находятся в состояниях $3S_{\text{Cl}}$ и пять — в $3P_{\text{Cl}}$ -состояниях, и из этих состояний образуются $3S_{\text{Cl}}$ -зона, содержащая $2N^*$ различных квантовых состояний (где N^* — число молекул NaCl в кристалле), и $3P_{\text{Cl}}$ -зона из $6N^*$ квантовых состояний. При этом оказывается, что зона $3S_{\text{Na}}$ вся лежит выше $3P_{\text{Cl}}$ -зоны, а последняя — выше $3S_{\text{Cl}}$ -зоны (рис. 14). Восемь валентных электронов, приходящихся на ячейку кристалла NaCl , т. е. $8N^*$ штук на весь кристалл, стремясь занять состояния с возможно меньшей энергией, окажутся в состояниях $3S_{\text{Cl}}$ -зоны и $3P_{\text{Cl}}$ -зоны, заполнив их, а $3S_{\text{Na}}$ -зона окажется пустой. Возникнет неметаллический кристалл, так как в нем не окажется зон, не вполне заполненных электронами. Подобным же образом обстоит дело и в других гетерополярных кристаллах соединений с насыщенными валентностями. Однако правильная периодичность потенциала в пространстве имеет место лишь в идеальных кристаллах. В реальных кристаллах, обычно, стехиометрическое соотношение чисел атомов различного сорта выполняется не вполне точно, но содержится небольшой избыток атомов какого-либо сорта над стехиометрическим соотношением. Эти излишние атомы, распределенные в основной массе кристалла беспорядочно, создают в нем нарушения периодичности хода потенциала. При избытке атомов металла, положительные ионы металла, если их объем достаточно мал, могут быть вкраплены внутри некоторых ячеек (лишние металлические ионы), либо входить в решетку на положенных им местах, но соседние металлоидные узлы окажутся пустыми. Избыток же металлоида приводит к появлению в решетке либо лишних отрицательных ионов, либо пустых металлических узлов.

Нарушения периодичности могут существовать и в кристаллах с нарушенной стехиометрией.

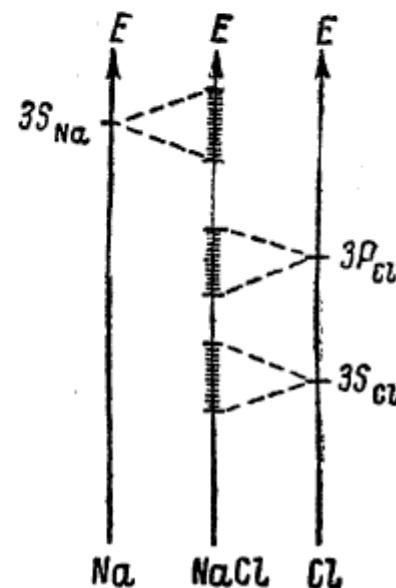


Рис. 14.

Такие явления неупорядоченности могут возникать в результате теплового движения узлов кристаллической решетки, которое способно перебросить некоторое число атомов или ионов из их упорядоченного расположения в неупорядоченное. Число таких нарушений, в отличие от дефектов, обусловленных нарушением стехиометрии, должно существенно зависеть от температуры кристалла.

Состояния электронов в теле с местными нерегулярными нарушениями периодичности потенциала, вызванными дефектами решетки, распадаются на два сорта [6]. Во-первых, это зонные состояния такого же типа, как у идеального кристалла, функции ψ которых отличны от нуля во всем кристалле и каждое из которых описывает состояния с различным, вообще говоря, от нуля импульсом и с энергиями, соответствующими разрешенным зонам. Во-вторых, это локальные состояния, функции ψ которых отличны от нуля лишь около дефекта; соответствующие этим состояниям импульсы равны нулю, а значения энергии — дискретны и могут лежать в области запрещенных зон энергии кристалла. Впрочем, при большой плотности дефектов дискретные локальные уровни также могут расширяться в зону уровней дефектов, тем более широкую, чем больше плотность этих дефектов. Число различных зонных квантовых состояний в каждой зоне равно числу ячеек кристалла, а число локальных состояний равно числу нарушений. В электрически нейтральном кристалле дополнительным локальным уровням лишних положительных ионов или пустых металлоидных узлов (электроположительные дефекты) будут соответствовать и дополнительные электроны, т. е. эти состояния будут заняты электронами; дополнительные уровни отрицательных ионов или пустых металлических узлов (электроотрицательные дефекты), наоборот, не будут заняты электронами.

Рассмотрим кристалл с электроположительными дефектами, уровни которых расположены вблизи дна его верхней незаполненной зоны.

При температуре $T = 0$ электроны будут заполнять нижнюю зону, а дополнительные электроны дефектов — локальные уровни; верхняя зона будет пуста. Так как локальным состояниям электронов соответствуют импульсы, равные нулю, то совокупность электронов при этих условиях даже и при наличии электрического поля в кристалле не может создать

тока. Тело будет изолятором. Однако при $T > 0$ тепловое движение может перевести часть электронов с локальных уровней в пустую зону, дно которой отделено от уровней дефектов сравнительно небольшим энергетическим интервалом ΔE (рис. 15a). При наличии электрического поля эти электроны распределяются несимметрично по состояниям зоны проводимости с импульсами по полю и против него и создадут ток. Тело станет проводником.

Электроположительные дефекты, которые могут отдавать свои электроны в зону проводимости, называются донорами.

Чем выше температура кристалла, тем больше электронов сможет перейти в зону проводимости, тем больше будет электропроводность кристалла. Итак, наличие нарушений в периодичности строения кристалла сделало его полупроводником.

В кристалле с электроотрицательными дефектами, локальные уровни которых лежат близко над верхним уровнем заполненной зоны, при $T = 0$ все электроны находятся в состояниях, соответствующих нижней зоне, заполняя ее. Ни один из них не будет поднят на энергетические уровни, соответствующие локальным состояниям, и тем более на уровни верхней зоны. При $T > 0$ часть электронов из заполненной зоны будет возбуждена и перейдет в локальные состояния (рис. 15b). Эти возбужденные электроны не могут дать тока. Но зато оставшиеся в нижней зоне электроны уже не будут заполнять всех квантовых состояний этой зоны, и электрическое поле в кристалле сможет создать асимметрию их распределения по состояниям с различными направлениями импульсов — тело становится электропроводным. Электропроводность в этом случае также будет расти с температурой, так как с ростом ее все большее число состояний в нижней зоне будет освобождаться вследствие перехода электронов на локальные уровни дефектов и, следовательно, большее число электронов этой зоны сможет перейти в состояния с импульсами, направленными вдоль поля. Такие не занятые электронами состояния в почти заполненной зоне, наличие которых необходимо для возникновения

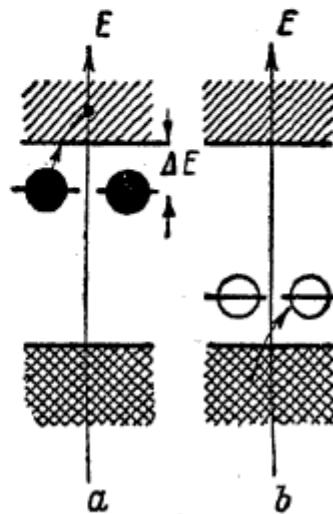


Рис. 15.

тока за счет электронов этой зоны, называются „дырками“, а этот тип проводимости — „дырочной“ электропроводностью. Электроотрицательные дефекты, принимающие электроны из основной зоны, называют акцепторами.

Мы не будем останавливаться на особенностях дырочной электропроводности, связанной с отрицательным знаком эффективной массы для состояний, соответствующих верху зоны. Укажем лишь, что это обстоятельство приводит к изменению знака эффекта Холла в дырочных полупроводниках по сравнению с электронными проводниками. Это позволяет экспериментально выяснить характер проводимости полупроводника. Есть и другие методы решения этой задачи (знак термоэлектродвижущей силы и др.).

Заметим, что одним из „нарушений периодичности“ кристалла являются его границы. Это приводит, как показал И. Е. Тамм [7], к появлению в кристалле, кроме зонных состояний, дополнительных „поверхностных“ состояний, функции ψ для которых отличны от нуля лишь вблизи поверхностей кристалла и энергии которых, вообще говоря, могут быть расположены в области запрещенных интервалов энергий. Число таких поверхностных уровней равно числу поверхностных ячеек кристалла.

Помимо поверхностных состояний, связанных с наличием границы кристалла, дополнительные уровни и состояния на поверхности могут образоваться вследствие адсорбции посторонних атомов на внешней поверхности твердого тела или вследствие нарушения правильности строения (наличия дефектов) на ней. Если энергетические уровни электронов адсорбированных атомов или дефектов окажутся лежащими в запрещенной энергетической зоне кристалла, то функции ψ , соответствующие этим дополнительным уровням энергии, оказываются локализованными лишь вблизи адсорбированных атомов (адатомов) или дефектов, не распространяясь на заметную глубину в кристалл, т. е. электрон, находящийся в таком состоянии, будет локализован у поверхности твердого тела.

При малой поверхностной концентрации таких адатомов или дефектов, энергии поверхностных состояний должны быть дискретны. При значительной концентрации их возникнет взаимодействие электронов в соседних адатомах, и энергетический спектр поверхностных состояний превратится

в более или менее широкую полосу энергий, лежащую в запрещенной зоне энергетического спектра кристалла.

Распределение электронов по различным энергетическим состояниям в полупроводнике, как и во всякой системе, определяется формулой Ферми:

$$dN_i = \frac{e^{dZ_i}}{\frac{E - E_0}{kT} + 1}, \quad (4.1)$$

где E_0 — уровень электрохимического потенциала в полупроводнике. Но выражения (2.16) и (2.17), определяющие E_0 согласно (2.27), здесь, очевидно, уже не применимы.

Общее выражение для уровня химического потенциала полупроводника довольно сложно. Величина E_0 зависит от природы основной зоны и зоны проводимости (S -зоны, P -зоны), от плотности дефектов n_g , от положения уровней нижней границы зоны проводимости E_1 , верхней границы основной зоны E_2 и локальных уровняй E_L , а также и от температуры T . Для естественного полупроводника ($n_g = 0$), если $E_1 - E_2 \gg kT$, уровень электрохимического потенциала будет лежать приблизительно посередине запрещенной зоны, точнее:

$$E_0 = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) - \frac{kT}{2} \ln \frac{g_1}{g_2} \left(\frac{m_1^*}{m_2^*} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.2)$$

где g_1 — статистический вес зоны проводимости (для S -зоны $g = 2$, для P -зон $g = 6$ и т. д.), m_1^* — эффективная масса электрона у дна этой зоны, g_2 и m_2^* — соответствующие величины для верхних уровней основной зоны.

Уровень электрохимического потенциала E_0 определяется из условия постоянства числа электронов в нейтральном кристалле, выражаемого уравнением (1.14). В случае естественного полупроводника это условие, очевидно, сводится к равенству числа электронов, находящихся в состояниях зоны проводимости, и числа электронов, ушедших из основной зоны при любой температуре T .

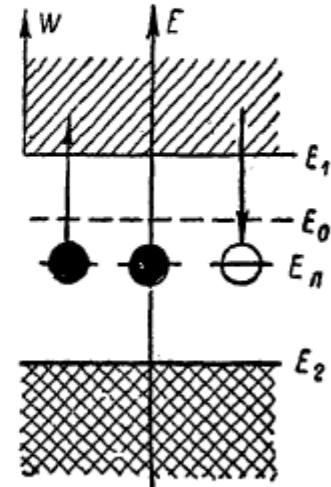


Рис. 16.

Число электронов, находящихся в состояниях некоторого интервала энергий dE вблизи дна зоны проводимости, согласно (4.1) и (3.31), будет равно:

$$dN_1 = g_1 \frac{2\pi}{h^3} (2|m_1^*|)^{3/2} \frac{\sqrt{E - E_1} dE}{e^{\frac{E - E_0}{kT}} + 1}.$$

Если $E_1 - E_0 \gg kT$ (тогда очевидно, что для $E - E_0$ тем более имеем $E - E_0 \gg kT$), то можно пренебречь единицей в знаменателе. Полное число электронов во всех состояниях зоны проводимости поэтому можно представить в виде:

$$\begin{aligned} N_1 &= g_1 \frac{2\pi}{h^3} (2|m_1^*|)^{3/2} \int_{E_1}^{\infty} \sqrt{E - E_1} e^{-\frac{E - E_0}{kT}} dE = \\ &= g_1 \frac{2\pi}{h^3} (2|m_1^*|)^{3/2} e^{\frac{E_0 - E_1}{kT}} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-y} \sqrt{y} dy. \end{aligned}$$

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 (3.31), справедливой лишь вблизи границ зон.

Число электронов, ушедших из состояний некоторого интервала энергий dE вблизи верхней границы основной зоны, согласно (4.1), можно представить в виде:

$$(dZ_2 - dN_2) = dZ_2 \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{E - E_0}{kT}} + 1} \right) = dZ_2 \frac{e^{\frac{E - E_0}{kT}}}{e^{\frac{E - E_0}{kT}} + 1}.$$

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 (3.31) и интегрируя по всем состояниям основной зоны, найдем для полного

числа электронов ΔN_2 , ушедших из состояний основной зоны, выражение:

$$\begin{aligned} \Delta N_2 &= g_2 \frac{2\pi}{h^3} (2|m_2^*|)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_2} V \sqrt{E_2 - E} e^{\frac{E-E_0}{kT}} dE = \\ &= g_2 \frac{2\pi}{h^3} (2|m_2^*|)^{3/2} e^{\frac{E_2-E_0}{kT}} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-y} \sqrt{y} dy. \end{aligned}$$

Приравнивая N_1 и ΔN_2 , находим:

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

откуда и получается выражение (4.2).

Вычислим положение уровня электрохимического потенциала и распределение по энергиям электронов, находящихся в зоне проводимости, для электронного полупроводника, в котором плотность дефектов равна n_g (мы будем полагать ее не зависящей от температуры). Будем, кроме того, предполагать, что число электронов Δn_g , перешедших с уровней дефектов в зону проводимости, мало по сравнению с числом дефектов n_g и что переходы в зону проводимости из основной зоны в рассматриваемых условиях отсутствуют (т. е. $E_1 - E_2 \gg kT$; обозначения см. на рис. 16).

При этом, для любого интервала энергий в зоне проводимости, число занятых электронами состояний $dN_{\text{п}}$ составляет малую часть всех состояний этого интервала dZ , т. е.

$$\frac{dN_{\text{п}}}{dZ} \ll 1.$$

Для числа электронов на уровнях дефектов $E_{\text{л}}$, по (4.1), имеем:

$$N_g = \frac{n_g}{e^{\frac{E_{\text{л}}-E_0}{kT}} + 1}. \quad (4.3)$$

По нашему предположению число электронов, перешедших в зону проводимости $n_g - N_g = \Delta n_g$, значительно меньше n_g , т. е. $1 - \frac{N_g}{n_g} \ll 1$.

Согласно (4.3), это условие будет выполнено, если

$$e^{\frac{E_{\text{л}} - E_0}{kT}} \ll 1. \quad (4.4)$$

Для числа электронов в зоне проводимости $N_{\text{л}}$ можем написать:

$$N_{\text{л}} = \int_{E_1}^{\infty} \frac{dZ_E}{e^{\frac{E - E_0}{kT}} + 1},$$

подставляя сюда для dZ_E его выражение (3.31) и на основании $\frac{dN}{dZ} \ll 1$ пренебрегая единицей в знаменателе подинтегрального выражения, найдем:

$$N_{\text{л}} = \frac{g}{h^3} (2\pi m_i^* kT)^{3/2} e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}}. \quad (4.5)$$

Но $N_{\text{л}} + N_g = n_g$, поэтому

$$\frac{g}{h^3} (2\pi m_i^* kT)^{3/2} e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}} = n_g - \frac{n_g}{e^{\frac{E_{\text{л}} - E_0}{kT}} + 1} = \frac{n_g}{1 + e^{-\frac{E_{\text{л}} - E_0}{kT}}}.$$

Учитывая (4.4), это равенство можно переписать в виде:

$$\frac{g}{h^3} (2\pi m_i^* kT)^{3/2} e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}} = n_g e^{\frac{E_{\text{л}} - E_0}{kT}}.$$

Определяя отсюда E_0 , найдем:

$$E_0 = \frac{E_1 + E_{\text{л}}}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{g}{h^3 n_g} (2\pi m_i^* kT)^{3/2}. \quad (4.6)$$

Подставляя это значение в выражение (4.5) для $N_{\text{л}}$, получим:

$$N_{\text{л}} = \frac{g^{1/2}}{h^{3/2}} (2\pi m_i^* kT)^{3/4} \sqrt{n_g} e^{-\frac{E_1 - E_{\text{л}}}{2kT}}. \quad (4.7)$$

Электропроводность с электронного полупроводника пропорциональна числу электронов в зоне проводимости. Поэтому для полупроводника, для которого выполняются перечислен-

ные выше предположения, эта величина будет возрастать с повышением его температуры по уравнению:

$$\sigma = K e^{\frac{E_1 - E_{\text{д}}}{2kT}} \quad (4.8)$$

(здесь K — медленно изменяющаяся с температурой по сравнению с экспоненциальным членом величина). Отсюда

$$\ln \sigma = \ln K - \frac{E_1 - E_{\text{д}}}{2kT}, \quad (4.9)$$

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 $E_{\text{д}}$ и дном зоны проводимости E_1 .

Подставляя (4.6) в (4.1) и отбрасывая из условия $\frac{dN_{\text{п}}}{dZ} \ll 1$ единицу в знаменателе по сравнению с экспоненциальным членом, учитывая (4.5) и (3.31), найдем закон распределения электронов в полосе проводимости по энергиям:

$$dN = N_{\text{п}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{E-E_1}{kT}} \sqrt{E-E_1} dE$$

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

$$dN = N_{\text{п}} \cdot \frac{(kT)^{-\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-W/kT} \sqrt{W} dW, \quad (4.10)$$

т. е. максвелловское распределение электронов по энергиям W . Напомним, что $N_{\text{п}}$ в (4.10) непостоянно, но зависит от температуры по (4.7).

Итак, ту часть электронов, которая находится в состояниях, соответствующих зоне проводимости, можно рассматривать как газ, подчиняющийся статистике Максвелла — Больцмана. Но электронный газ в зоне проводимости можно рассматривать как классический, во-первых, с заменой истинной массы электрона эффективной массой (влияние наличия периодического потенциала решетки) и, во-вторых, при условиях $\frac{dN_{\text{п}}}{dZ} \ll 1$ (т. е. $E_1 - E_0 \gg kT$) и $\Delta n_g \ll n_g$ (или $N_g \approx n_g$, т. е. по (4.3), $E_0 - E_{\text{д}} \gg kT$). При невыполнении первого

неравенства газ в полосе проводимости будет уже вырожденным. При достаточно высокой температуре, когда почти все

электроны с локальных уровнях перейдут в зону проводимости ($N_g \ll n_g$) и начнется переход электронов из основной зоны, уровень химического потенциала E_0 будет понижаться, стремясь к значению, определяемому выражением (4.2). На рис. 17 [8] изображены графики изменения уровня химического потенциала в зависимости от температуры у донорного полупроводника для трех различных концентраций доноров n_g

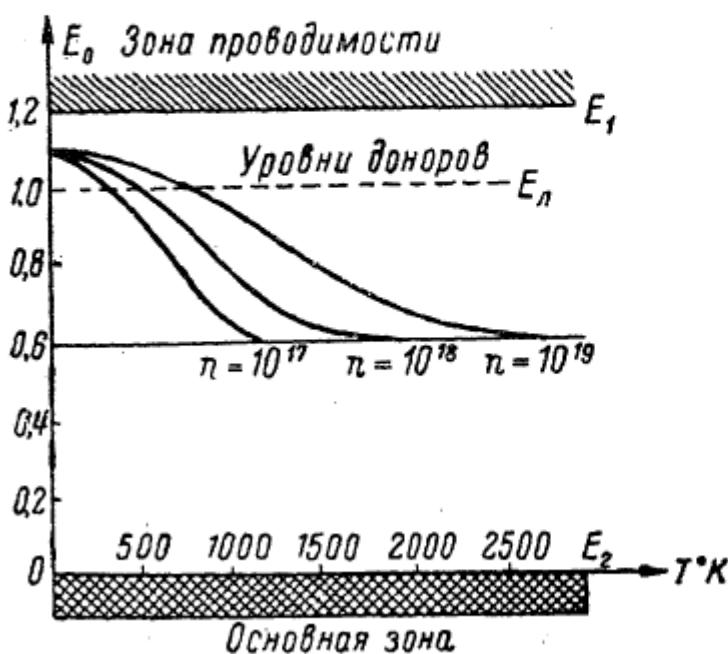


Рис. 17.

$(n_g = 10^{17}, 10^{18}, 10^{19} \frac{1}{\text{см}^3}; E_1 - E_0 = 0,2 \text{ эв}; E_1 - E_2 = 1,2 \text{ эв}$, $m_1^* = m_2^*$ и $g_2 = g_1 = 2$). Обратим внимание на то, что E_0 , при $T = \text{const}$, повышается при увеличении концентрации дефектов, например, для случая, иллюстрируемого рис. 17, при $T = 1000^\circ \text{K}$, E_0 повышается на $0,3 \text{ эв}$ при возрастании плотности дефектов от 10^{17} до $10^{19} \frac{1}{\text{см}^3}$.

§ 5. ТЕРМОДИНАМИКА ТЕРМОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Мы предполагаем, что читателю известны основные факты, касающиеся термоэлектронной эмиссии, в частности, существование тока насыщения, при котором все эмиттируемые катодом электроны доходят до анода и дают измеряемый ток термоэлектронной эмиссии. Рассмотрим, что можно установить относительно этого тока, основываясь лишь на законах термодинамики, т. е. не обращаясь к каким-либо гипотезам о механизме эмиссии и ограничиваясь минимумом предположений о свойствах электронов в металле [9].

Рассмотрим цикл Карно с электронным газом в качестве рабочего вещества (рис. 18). Этот электронный газ, наполняющий рабочий объем машины Карно, пусть образуется за счет „испарения“ электронов (термоэлектронной эмиссии) из стенок цилиндра машины Карно. При этом его давление будет определяться природой и температурой металла. Изотермическое при температуре T (и в то же время изобарическое) испарение v молей электронного газа требует притока тепла из нагревателя в количестве $Q_1 = vl$, где l — теплота испарения электронов из металла при температуре T .

Работа, произведенная за один цикл, будет, очевидно, $A = v \nu dp$, где ν — мольный объем электронного газа при давлении p и температуре T .

По теореме Карно:

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{v \nu dp}{vl} = \frac{\nu dp}{l} = \frac{dT}{T},$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{\nu T} \quad (5.1)$$

(уравнение Клаузиуса — Клапейрона).

Электронный газ, вне металла находящийся в равновесии

над всеми известными эмиттерами, можно считать идеальным. Действительно, числовую плотность n его можно, по известной формуле кинетической теории газов, выразить через температуру T и плотность j тока эмиссии:

$$n = \frac{4j}{e} \sqrt{\frac{\pi}{8}} \sqrt{\frac{m}{kT}} \cdot \frac{1}{(1 - R)}, \quad (5.2)$$

где R — средний коэффициент отражения электронов от поверхности металла. Для вольфрама при $T = 3000^\circ\text{K}$, $j \sim 15 \text{ а/см}^2$, взяв $R = 0,5$, найдем $n \sim 2 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{см}^3}$; для оксидного катода при $T = 1000^\circ\text{K}$, полагая $j \approx 10 \text{ а/см}^2$ и $R = 0,5$, получим $n \sim 2,5 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{см}^3}$. Температура вырождения при этих концентрациях оказывается около $3 \cdot 10^{-4}^\circ\text{K}$. Таким образом, при всех практически интересных температурах электронный газ не вырожден.

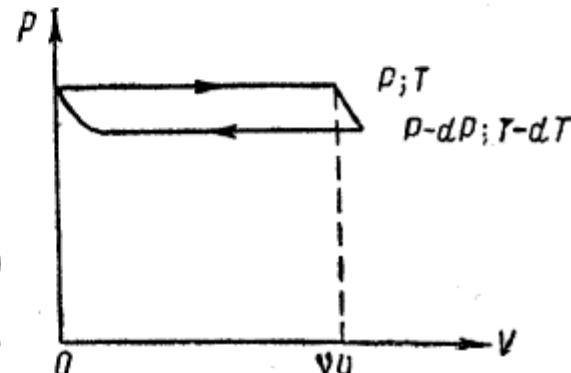


Рис. 18.

Влияние сил взаимного отталкивания, которое может вызвать отступления от свойств идеального газа, можно оценить, сравнивая взаимную потенциальную энергию электронов

$$U_1 = \frac{e^2}{r} \sim e^2 \sqrt[3]{n}$$

с кинетической энергией теплового движения $\frac{3}{2} kT$. Подставляя $n \sim 10^{18}$, найдем, что $U_1 \sim 10^{-16}$ эрг, а $\frac{3}{2} kT$ даже при $T = 300^\circ\text{K}$ — порядка 10^{-14} эрг, т. е. на два порядка выше. Таким образом, и вызванные этим взаимодействием электронов отступления от идеальности можно не учитывать. Но для идеального газа

$$v = \frac{BT}{P}$$

(где $B = Nk$ — универсальная газовая постоянная), следовательно, уравнение Клаузиуса — Клапейрона можно переписать в виде:

$$\frac{dp}{p} = \frac{l}{BT^2} dT. \quad (5.3)$$

Как известно, из первого начала термодинамики следует равенство:

$$\frac{dl}{dT} = C_p - C'_p,$$

где C_p — мольная теплоемкость газа при постоянном давлении, а C'_p — теплоемкость конденсированной фазы. Для идеального электронного газа, очевидно,

$$C_p = \frac{5}{2} \cdot B,$$

поэтому:

$$l(T) = l_0 + \frac{5}{2} BT - \int_0^T C'_p(T) dT, \quad (5.4)$$

где l_0 — работа испарения электронов из катода при данной температуре его. Если электронный газ в металле, как это предполагалось в классической электронной теории, также 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:

$$I(T) = I_0 + BT, \quad (5.5)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{I_0}{B} \frac{dT}{T^2} + \frac{dT}{T}, \quad (5.6)$$

$$p = C' T e^{-\frac{I_0}{BT}}. \quad (5.7)$$

Если же принять, как это следует из теории „свободных“ электронов (§ 2), что $C'_p \approx 0$, то:

$$I(T) = I_0 + \frac{5}{2} BT, \quad (5.8)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{I_0}{B} \frac{dT}{T^2} + \frac{5}{2} \frac{dT}{T}, \quad (5.9)$$

$$p = C'' T^{5/2} e^{-\frac{I_0}{BT}}. \quad (5.10)$$

Число частиц, падающих на 1 cm^2 стенки в 1 сек., как известно из кинетической теории газов, пропорционально $\frac{p}{\sqrt{T}}$;

если средний коэффициент отражения равен \bar{R} , то число электронов, уходящих из газа в металл за 1 сек. через 1 cm^2 поверхности, будет пропорционально $(1 - \bar{R}) \frac{p}{\sqrt{T}}$. Но в равновесии этот уход электронов должен компенсироваться эмиссией электронов из металла. Отсюда плотность эмиссионного тока в предположениях классической электронной теории оказывается равной:

$$j = A (1 - \bar{R}) \sqrt{T} e^{-\frac{I_0}{BT}}, \quad (5.11)$$

а по теории „свободных“ электронов:

$$j = A' (1 - \bar{R}) T^{5/2} e^{-\frac{I_0}{BT}}. \quad (5.12)$$

По поводу величины I_0 следует заметить, что она лишь в первом приближении есть постоянная, не зависящая от температуры. В случае зоммерфельдовского газа в металле более точно вместо (5.8) следует написать:

$$I(T) = I_0 + f(T) + \frac{5}{2} BT,$$

Здесь $f(T)$ учитывает, хотя и небольшую, но не равную нулю теплоемкость электронного газа в металле.

Если в отношении электронного газа внутри тела ограничиваться лишь предположением о равенстве нулю его теплоемкости, а в отношении газа вне эмиттера использовать лишь положение о его идеальности, то термодинамика не может дать значения постоянных A различных металлов, которые, как мы сейчас покажем из термодинамических соображений, не должны отличаться друг от друга. Действительно, если два различные металла, соединенные между собой проводником (рис. 18 a), эмиттируют при некоторой общей температуре электронные токи с плотностью:

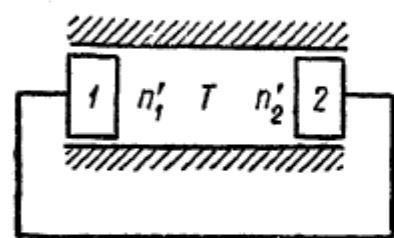


Рис. 18 a .

$j_1 = A_1 (1 - \bar{R}_1) T^2 e^{-\frac{\chi_1}{kT}}$,

$$j_2 = A_2 (1 - \bar{R}_2) T^2 e^{-\frac{\chi_2}{kT}}$$

(здесь $\chi = \frac{l_0}{N}$ — работа испарения, рассчитанная на один эмиттированный электрон), то над поверхностями эмиттеров установятся числовые плотности электронного газа n'_1 и n'_2 , пропорциональные $\frac{1}{1 - \bar{R}} j$, т. е.

$$\frac{n'_1}{n'_2} = \frac{j_1 (1 - \bar{R}_2)}{j_2 (1 - \bar{R}_1)} = \frac{A_1}{A_2} e^{-\frac{\chi_1 - \chi_2}{kT}}. \quad (5.13)$$

Различие в плотностях n'_1 и n'_2 электронного газа в равновесной системе должно уравновешиваться разностью потенциальных энергий электронов в поле контактной разности потенциалов между металлами. Последняя, как известно, равна

$$V_{12} = \frac{1}{e} (\chi_2 - \chi_1). \quad (5.14)$$

Но для уравновешивания разности давлений газа с числовыми концентрациями n'_1 и n'_2 , по Больцману, необходима

разность потенциалов, равная $\frac{kT}{\epsilon} \ln \frac{n'_1}{n'_2}$, которую, в силу (5.13), можно записать в виде:

$$\frac{kT}{\epsilon} \left[\ln \frac{A_1}{A_2} - \frac{\chi_1 - \chi_2}{kT} \right].$$

Приравнивая эту необходимую для равновесия разность потенциалов контактной разности потенциалов, получим:

$$\frac{kT}{\epsilon} \ln \frac{A_1}{A_2} - \frac{\chi_1 - \chi_2}{\epsilon} = \frac{\chi_2 - \chi_1}{\epsilon}$$

или

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = 0,$$

т. е.

$$A_1 = A_2. \quad (5.15)$$

Для контактной разности потенциалов двух металлов в классической электронной теории приводилось выражение, отличающееся от (5.14), а именно:

$$V_{12} = \frac{1}{\epsilon} (\chi_2 - \chi_1) + \Pi_{12},$$

где Π_{12} — коэффициент Пельтье для этой пары металлов. Однако, как указано в § 2, эффект Пельтье не связан с существованием скачка потенциала на границе металлов. Кроме того, значения величин χ в формуле классической электронной теории и в уравнении (5.14) неодинаковы. Там эти величины были равны высотам потенциальных порогов на границах металлов. В (5.14) χ обозначают разности энергий покоящегося электрона вне металлов над их поверхностями и общим, для приведенных в соприкосновение металлов, уровнем электрохимического потенциала. Тождественность значения величин χ в уравнениях для плотности тока эмиссии со значением их в формуле (5.14) будет показана в § 13.

Уравнение (5.12) и значение константы A можно получить, если считать, что электронный газ, находящийся в термодинамическом равновесии с металлом, представляет собой невырожденный газ, числовая плотность которого n связана с его электрохимическим потенциалом W , соотношением (2.14) [20]. Однако использование соотношения (2.14) в применении

к электронному газу, граничащему с металлом, требует обоснования. Действительно, как это видно из вывода, (2.14) справедливо для электронного газа, плотность состояний dZ_W в котором выражается формулой (2.10). Но такая плотность состояний соответствует лишь плоским, немодулированным волнам де-Бройля, являющимся решением уравнения Шредингера для области пространства с потенциальной функцией U , не зависящей от координат при условии обращения в нуль функций ψ на малых расстояниях за границами области. Не очевидно, что решения уравнения Шредингера и спектр собственных значений его не изменятся, если вне части пространства, где потенциальная функция U постоянна, будет иметься периодический в пространстве потенциал решетки того или иного металла. Если же наличие периодического хода потенциала в области металла изменит спектр собственных значений для области энергий, соответствующих электронам, могущим выходить из металла (т. е. функции ψ которых отличны от нуля и внутри и вне металла), то формула (2.10) и вытекающая из нее (2.14) окажутся неприменимыми к электронному газу над металлом. Повидимому, все же обоснование применимости соотношения (2.14) к электронному газу, граничащему с металлом, можно дать. Однако это задача выходит за рамки вопросов, рассматриваемых в этой книге.

§ 6. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Плотность тока термоэлектронной эмиссии можно вычислить, зная состояние электронного газа внутри металла. Известно, что рассматривая электроны в металле как газ с максвелловским распределением по скоростям находящейся в „потенциальном ящике“ глубиной χ Ричардсон получил

$$j = AT^{1/2}e^{-\frac{\chi}{kT}}, \quad (6.1)$$

где

$$A = \epsilon n \left(\frac{k}{2\pi m}\right)^{1/2}, \quad (6.2)$$

причем n — число электронов в 1 см^3 металла.

При вычислении плотности тока эмиссии производилось, как известно, суммирование потоков электронов, падающих

за 1 сек. изнутри металла на единицу его поверхности. При этом учитывались лишь те электроны, нормальная составляющая импульса которых удовлетворяет условию:

$$\frac{1}{2m} \xi^2 \geq W_a,$$

т. е. для которых кинетическая энергия, соответствующая нормальной к поверхности компоненте импульса $\frac{1}{2m} \xi^2$, достаточна для преодоления потенциального порога на границе металла.

Эту схему вычислений можно сохранить и в современной теории металлов, с учетом лишь возможности отражения электронов от потенциального порога на границе металла и при $\frac{1}{2m} \xi^2 \geq W_a$.

В § 2 было определено число электронов $d\nu_\xi$, падающих за 1 сек. на 1 cm^2 поверхности металла изнутри его, кинетическая энергия которых $\frac{1}{2m} \xi^2$, соответствующая нормальной составляющей ξ импульса, лежит в пределах от W_x до $W_x + dW_x$. Согласно формулам (2.24) и (2.25), для сильно вырожденного газа Ферми имеем:

$$d\nu_\xi = \frac{4\pi m}{h^3} (W_i - W_x) dW_x,$$

если

$$\frac{W_i - W_x}{kT} \gg 1$$

и

$$d\nu_\xi = \frac{4\pi m kT}{h^3} e^{-\frac{W_x - W_i}{kT}},$$

когда

$$\frac{W_x - W_i}{kT} \gg 1.$$

Если вероятность выхода электрона с данным W_x за границу потенциального порога равна $D(W_x)$, то плотность термоэлектронного тока будет, очевидно, равна:

$$j = e \int_{W_x=0}^{W_x=\infty} D(W_x) d\nu_\xi. \quad (6.3)$$

При слабом внешнем электрическом поле $D(W_x) = 0$ при $W_x < W_a$, где W_a — высота потенциального порога на границе металла (рис. 19) (глубина потенциального ящика металла). В таком случае:

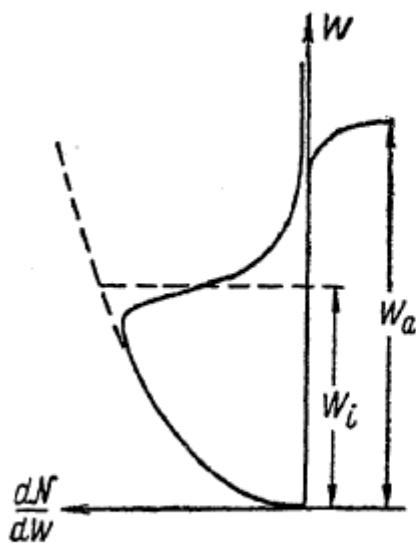


Рис. 19.

$$j = e \int_{W_x=W_a}^{W_x=\infty} D(W_x) d\nu_\xi. \quad (6.4)$$

Выполнение интегрирования в (6.4) требует, как видно, знания функции $D(W_x)$ для $W_x \geq W_a$. Хотя принципиально эта функция и может быть вычислена при заданной форме потенциального порога и известном виде функций ψ , описывающих состояния электронов в металле, однако вследствие неизбежных при этом предположений о форме барьера такие вычисления мало ценные. Поэтому в теории Зоммерфельда делается предположение, что для области $W_x \geq W_a$ вероятность выхода $D(W_x)$ можно заменить, для всех электронов, которые способны выйти из металла, некоторым постоянным средним значением.

Обозначая $\bar{D} = 1 - \bar{R}$ это среднее значение коэффициента прозрачности порога (\bar{R} — соответствующий средний коэффициент отражения), можем написать:

$$j = e (1 - \bar{R}) \int_{W_x=W_a}^{W_x=\infty} d\nu_\xi. \quad (6.5)$$

Заметим, что в действительности D , хотя и незначительно, зависит от W_x , т. е.

$$D = D(W_x),$$

и поэтому \bar{R} и \bar{D} должны зависеть от температуры, так как распределение эмиттированных электронов по W_x будет различно при разных T , и усредненное $D(W_x)$ придется брать для этих различных распределений. Это замечание сохраняет силу и для термодинамического вывода уравнения $j(T)$.

Так как для всех известных эмиттеров при практически интересных температурах

$$W_a - W_i \gg kT,$$

а следовательно, для всех электронов, которые могут участвовать в термоэлектронной эмиссии, имеет место неравенство:

$$\frac{W - W_i}{kT} \gg 1,$$

то согласно (2.25):

$$j = (1 - \bar{R}) \frac{4\pi m e k T}{h^3} \int_{W_a}^{\infty} e^{-\frac{W_x - W_i}{kT}} dW_x. \quad (6.6)$$

Выполняя интегрирование, получим

$$j = (1 - \bar{R}) \frac{4\pi m e k^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{W_a - W_i}{kT}}, \quad (6.7)$$

$$j = A_0 (1 - \bar{R}) T^2 e^{-\frac{\chi}{kT}}, \quad (6.8)$$

где

$$A_0 = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} = 120 \frac{a}{cm^2 \cdot grad^2} \text{ и } \chi = W_a - W_i,$$

Рис. 19а.

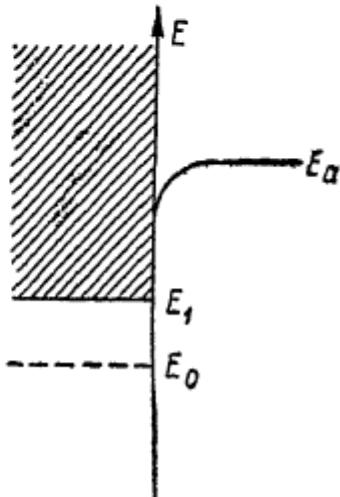
причем значение A_0 получилось одинаковым для всех металлов.

Проведем несколько иной вывод уравнения (6.7), из которого будет видна его применимость и к термоэлектронной эмиссии полупроводников. Обозначим энергию покоящегося электрона на бесконечности через E_a (рис. 19а), уровень электрохимического потенциала — через E_0 , а энергию, соответствующую дну зоны проводимости, через E_1 . При этом уровень E_1 может лежать как выше, так и ниже E_0 . Пусть зависимость энергии E от квантовых чисел s_x, s_y, s_z можно представить в виде:

$$E = E(s_x, s_y, s_z).$$

Функции ψ для электронов внутри эмиттера, по (3.8), будут иметь вид:

$$\psi_{s_x s_y s_z} = f_{s_x s_y s_z}(x, y, z) \cdot e^{\frac{2\pi i}{L} (x s_x + y s_y + z s_z)},$$



или, заменяя квантовые числа s_i компонентами волнового вектора \mathbf{k} (k_x, k_y, k_z), из соотношения $k_i = \frac{s_i}{L}$ имеем:

$$\Psi_{s_x s_y s_z} = f_{s_x s_y s_z}(x, y, z) \cdot e^{2\pi i (xk'_x + yk'_y + zk'_z)}. \quad (6.9)$$

Если считать, что электронный газ вне эмиттера можно рассматривать как газ свободных электронов (см. конец § 5), то функция ψ , описывающая состояние этого электрона после его выхода из эмиттера, будет соответствовать одной из плоских, немодулированных волн де-Броиля с той же энергией, т. е.

$$\psi' = e^{2\pi i (xk'_x + yk'_y + zk'_z)}, \quad (6.9a)$$

где k'_x, k'_y и k'_z — компоненты волнового вектора электрона вне эмиттера. При этом энергия его будет равна:

$$E = E_a + \frac{\hbar^2}{2m} (k'^2_x + k'^2_y + k'^2_z) = E(s_x, s_y, s_z).$$

Из условия непрерывности функции ψ на границе эмиттера следует, что периодичность (6.9) и (6.9a) в плоскости (yz) должна быть одинакова, т. е.

$$k'_y = k_y; \quad k'_z = k_z.$$

Энергии эмиттированных электронов с компонентами волнового вектора k'_y и k'_z , но любыми k'_x , очевидно, удовлетворяют соотношению:

$$E \geq E_a + \frac{\hbar^2}{2m} (k'^2_y + k'^2_z),$$

или, учитывая равенства k_y и k_z внутри и вне эмиттера и возвращаясь к квантовым числам s_y и s_z , найдем что для электрона, находящегося внутри тела в состоянии с квантовыми числами s_y и s_z , но любыми s_x , условие возможности выхода из эмиттера будет иметь вид:

$$E(s_x, s_y, s_z) \geq E_a + \frac{\hbar^2}{2m L^2} (s_y^2 + s_z^2) = E_{\min}. \quad (6.10)$$

Число квантовых состояний, соответствующих интервалу значений квантовых чисел от (s_x, s_y, s_z) до $(s_x + ds_x, s_y + ds_y, s_z + ds_z)$,

$s_z + ds_z$), будет $2ds_x ds_y ds_z$ (коэффициент два — из-за двойкой возможной ориентации спина электрона). Число же электронов в состояниях, соответствующих этому интервалу, находящихся в 1 см^3 эмиттера, по формуле Ферми окажется равным:

$$\frac{2}{L^3} \frac{ds_x ds_y ds_z}{e \frac{E(s_x, s_y, s_z) - E_0}{kT} + 1}. \quad (6.11)$$

Компонента скорости электронов по оси x в этих состояниях, согласно (3.9), будет $\frac{L}{h} \frac{\partial E}{\partial s_x}$, а следовательно, число частиц этой группы, падающих на 1 см^2 за 1 сек., будет равно:

$$dv = \frac{2}{hL^3} \frac{\frac{\partial E}{\partial s_x} ds_x ds_y ds_z}{e \frac{E - E_0}{kT} + 1}. \quad (6.12)$$

Отсюда, учитывая условие выхода (6.10), заменяя интегрирование по s_x интегрированием по E , так как $\frac{\partial E}{\partial s_x} ds_x = dE$, и обозначая средний коэффициент отражения электронов от потенциального порога через \bar{R} , можем написать для плотности тока эмиссии выражение:

$$j = (1 - \bar{R}) \frac{2\varepsilon}{hL^2} \int_{-\infty}^{+\infty} ds_y \int_{-\infty}^{+\infty} ds_z \int_{E_{\min}}^{\infty} \frac{dE}{e \frac{E - E_0}{kT} + 1}.$$

Если $E_a - E_0 \gg kT$, то, отбросив единицу в знаменателе и выполнив интегрирование по E , найдем:

$$j = (1 - \bar{R}) \frac{2\varepsilon k T}{h L^2} e^{\frac{E_0}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{kT} [E_a + \frac{\hbar^2}{2mL^2} (s_y^2 + s_z^2)]} ds_y ds_z,$$

и, наконец, выполнив интегрирования по s_y и по s_z , получим окончательно:

$$j = (1 - \bar{R}) \frac{4\pi\varepsilon k^2 m}{h^3} T^2 e^{-\frac{E_a - E_0}{kT}}, \quad (6.7a)$$

что совпадает с (6.7) при замене $W_a - W_0$ через равное ей $E_a - E_0$.

Однако, как указывалось в § 4, положение уровня электрического потенциала E_0 в случае полупроводников зависит от многих причин, в том числе от концентрации дефектов и от температуры, т. е. даже для данного образца полупроводника величина $(E_a - E_0)$ будет не постоянна, но существенно зависит от T . Поэтому уравнение для термоэлектронной эмиссии полупроводниковых эмиттеров обычно представляют в другом виде. Благодаря малой числовой концентрации совокупность электронов в полосе проводимости, как указывалось выше, аналогична газу с максвелловским распределением по скоростям (рис. 20), находящемуся в потенциальном ящике глубиной $E_a - E_1 = \chi$. Поэтому плотность эмиссионного тока из полупроводника можно вычислять, пользуясь уравнениями (6.1) и (6.2):

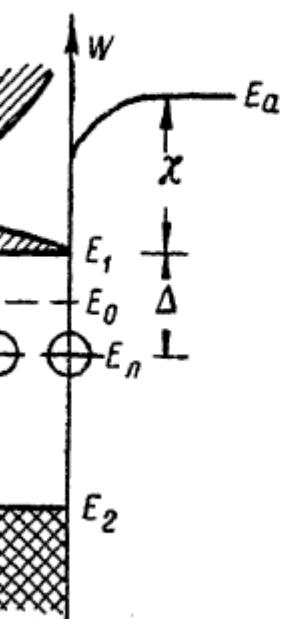


Рис. 20.

где $N_{\text{п}}(T)$ — числовая концентрация электронов в зоне проводимости при температуре T .

Для полупроводника, рассмотренного в конце § 4, эта концентрация вычислена и выражается формулой (4.7). А в таком случае плотность тока выразится следующей формулой:

$$j = (1 - \bar{R}) A \sqrt{n_g} T^{3/4} e^{-\frac{\chi + \Delta/2}{kT}}, \quad (6.13)$$

где

$$A = g^{1/2} \frac{(2\pi m^*)^{1/4} \epsilon k^{5/4}}{h^{3/2}} \quad \text{и} \quad \Delta = E_1 - E_{\text{п}}. \quad (6.14)$$

Подставляя в выражение для A численные значения входящих в него величин, найдем:

$$A \approx 10^{-6} \frac{a}{\text{см}^2 \text{град}^{3/4}}.$$

Формула (6.13) получена впервые Т. П. Козляковской [10].

Нетрудно убедиться, что это же выражение для плотности тока получается из формулы (6.7а), если для E_0 использовать его выражение (4.6). В случае полупроводника, для которого предположения § 4 не выполняются, формула (6.13), естественно, будет не применима.

Заметим, что формулы (6.7) или (6.13) получены в предположении, что состояние электронного газа в эмиттере не отличается от равновесного. Эмиссия должна приводить к нарушению распределения электронов по импульсам в области эмиттера, близкой к эмиттирующей поверхности. Кроме того, на состоянии электронного газа должно сказаться и наличие электрического поля, существующего внутри эмиттера при прохождении сквозь него тока.

Влияние этих обстоятельств на термоэлектронную эмиссию рассмотрено С. М. Левитиным. Им показано, что для металлических катодов это влияние ничтожно. Однако в случае эффективных полупроводниковых термокатодов их необходимо учитывать, и этот учет приводит к существенно иным закономерностям для эмиссионной способности катода, чем изложено выше [11].

§ 7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Проверка теории и исследование термоэлектронных свойств металлов требуют, как следует из предыдущего, измерения токов эмиссии эмиттера с известной поверхностью при различных температурах. Измерение токов не требует особых пояснений.

Рассмотрим методы определения температуры раскаленных катодов. Основным методом является метод оптического пирометрирования, основанный на том, что температура и излучение твердого тела связаны теоретическими соотношениями — законами теплового излучения. Но теория теплового излучения определяет интегральноелучеиспускание и распределение энергии в спектре излучения лишь для абсолютно черного тела. Реальные металлические катоды не являются, конечно, абсолютно черными. Можно, однако, сравнить излучение данного металла и абсолютно черного тела при

одинаковой температуре их, если изготовить из исследуемого металла трубку с небольшим отверстием в ее боковой поверхности (рис. 21). Это отверстие будет обладать свойствами почти абсолютно черной поверхности. Нагревая трубку,

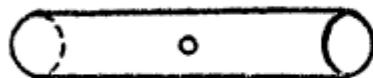


Рис. 21.

например пропуская по ней электрический ток, можно измерить лучеиспускание отверстия и лучеиспускание боковой поверхности самой трубки. По излучению отверстия, используя законы теплового излучения, можно определить тем-

пературу трубы, а исследуя излучение самой трубы, определить лучеиспускание металла при этой температуре, например удельную мощность $\omega(T)$, излучаемую в 1 сек. с 1 см^2 поверхности. Подобные измерения позволяют определить как яркостную, так и энергетическую температуры металла как функции истинной температуры его, а впоследствии находить уже истинную температуру по измеренной пирометром энергетической или яркостной температуре. Отсюда уже можно найти температурные зависимости и других физических величин металла, например, сопротивления $R(T)$; зная излучаемую мощность $W(T) = \omega(T) \cdot S$, где S — лучеиспускающая поверхность, и $R(T)$ для прямолинейной проволоки, можно вычислить силу тока накала $j(T)$ и падение напряжения на 1 см длины $v(T)$ для проволоки заданного диаметра. Такие измерения наиболее тщательно выполнены для вольфрама [12] и платины; в частности, для вольфрама наиболее известные данные можно найти в книге А. П. Иванова „Электрические источники света“, ч. 1.

Таким образом, для катодов непосредственного накала имеется возможность определения температуры по измерению электрических величин. Из них в принципе наиболее точным будет определение T по величине, наиболее резко возрастающей с температурой, — по мощности накала $W(T)$, которую определяют по току накала и падению напряжения на нити. Если излучаемая 1 см^2 мощность есть известная функция $\omega(T)$, то для нити длиной L и радиусом r :

$$W(T) = \omega(T) 2\pi r L. \quad (7.1)$$

Следующей по быстроте изменения с температурой величиной является падение потенциала $V(T)$, создаваемое током накала. Если падение потенциала $v(T)$ вдоль 1 см длины

нити радиуса r_0 есть известная функция температуры, то для нити радиуса r и длины L падение потенциала $V(T)$ можно определить из баланса излучаемой мощности

$$2\pi r L w(T) = \frac{V^2(T)}{\rho(T) L / \pi r^2}, \quad 2\pi r_0 w(T) = \frac{v^2(T)}{\rho(T) 1 / \pi r_0^2},$$

где $\rho(T)$ — удельное сопротивление материала нити. Отсюда имеем

$$V(T) = v(T) L \sqrt{\frac{r_0}{r}}. \quad (7.2)$$

Следующая, еще более медленно меняющаяся с температурой величина — ток накала $J(T)$. Если она известна для нити радиуса r_0 и равна $j(T)$, то для нити иного радиуса r можем найти ее так:

$$2\pi r L w(T) = \rho(T) \frac{L}{\pi r^2} J^2(T),$$

$$2\pi r_0 w(T) = \rho(T) \frac{1}{\pi r_0^2} j^2(T),$$

откуда

$$J(T) = j(T) \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7.3)$$

независимо от длины нити L .

Наконец, еще более медленно меняющаяся функция температуры — сопротивление нити $R(T)$. Здесь очевидно, что

$$R(T) = \rho(T) \frac{L}{\pi r^2}. \quad (7.4)$$

Трудности использования зависимостей $W(T)$, $V(T)$ и $R(T)$ для определения температуры нити, накаливаемой током, вызываются охлаждающим действием вводов, к которым прикреплены концы нити. К потере энергии, выделяемой током накала на излучение, здесь прибавляется отвод тепла к более холодным вводам за счет теплопроводности, что приводит к непостоянству температуры по длине и падению ее к концам нити. Поэтому измеряемые W , V и R относятся не к равномерно нагретой нити, а к нити с некоторым распределением $T = T(x)$ температуры вдоль нее. Поэтому,

например, измеряемое падение потенциала

$$V_{\text{изм}} = \int_0^L v(T_x) dx$$

будет зависеть, естественно, от вида зависимости $T(x)$. На рис. 22 приведено распределение температуры $T(x)$ вблизи

конца нити, а также обусловленное им распределение сопротивления $R(x)$, удельной излучаемой мощности $w(x)$ и плотности термоэлектронного тока $j(x)$. Заметим, что для нити достаточной длины средний участок будет иметь практически постоянную температуру. Для определения температуры T этого участка нити по измеренным W , V или R разработаны [13] полуэмпирические поправки на охлаждение концов, эквивалентные уменьшению длины нити на $2\Delta L$. При этом ΔL зависит от толщины нити (возрастает с r), от температуры (убывает с ростом T), температуры вводов T_k (убывает с повышением T_k) и различно для определения T по W , V и R . Чем сильнее зависит величина, используемая для определения T , от температуры, тем, очевидно, поправка ΔL больше, т. е.

Рис. 22.

Эти обстоятельства делают определение температуры, в особенности для толстых и коротких стержней, по измерению W , V или R сложным и ненадежным. Удобнее использовать зависимость $J(T)$, так как для участка нити, где охлаждающее действие вводов уже не заметно, температура будет правильно определяться при использовании этой зависимости без всяких поправок. Если же нить коротка, то и этот способ неудовлетворителен.

$$\Delta L_W > \Delta L_V > \Delta L_R.$$

При больших накалах, а следовательно, при больших эмиссионных токах с нити, сила тока накала заметно убывает от отрицательного конца нити (в который входят электроны из внешней цепи) к положительному, вследствие ответвления части тока накала в анодную цепь. Это вносит дополнитель-

ные осложнения в определение T . В этом случае функция $T(x)$ уже не симметрична относительно середины нити (рис. 23). Половина нити, присоединенная к отрицательному полюсу батареи накала, может иметь более высокие температуры, чем соответствующие части половины, присоединенной к положительному полюсу батареи.

Существенно сказывается на температуре нити состояние ее поверхности, которое влияет на лучеиспускательную способность металла. Например, слой окиси на вольфраме заметно повышает $\omega(T)$ и понижает поэтому T при данном J или V .

Все предыдущее относилось к поведению прямолинейной нити в вакууме, когда вся мощность накала расходуется (не учитывая отвода тепла вводами) в виде лучеиспускания. При значительных плотностях эмиссионного тока теплота, затрачиваемая на испарение эмиттируемых электронов, приводит к понижению температуры катода при данных W , V или J . Наличие газа, также приводящее к дополнительному отводу тепла за счет теплопроводности, понижает T при данных J , W и V .

При изменении состояния поверхности или при наличии газа, окружающего накаливаемую нить, остается возможность определения температуры по ее сопротивлению $R(T)$, которое связано только с ее температурой.

Свивание проволоки в спираль приводит к уменьшению ее лучеиспускания по сравнению с прямой нитью и делает невозможным нахождение температуры по W , V или J при использовании зависимостей, рассчитанных для прямолинейной нити. Возможность же определения T по $R(T)$ сохраняется. Существуют, однако, эмпирические поправки, позволяющие для спиралей с данной геометрией находить T по W , V или J [14].

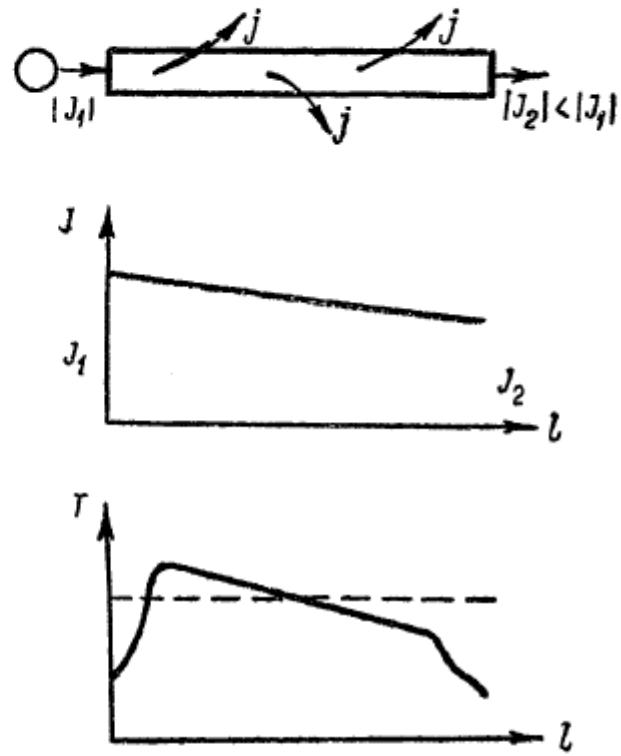


Рис. 23.

Чтобы исключить влияние более холодных концов нити на измеряемый ток эмиссии, пользуются методом „охраных“ анодов, собирающих эмиссионный ток с неоднородно нагретых участков нити и уводящих его в анодную цепь помимо электрического прибора, который измеряет, таким образом, ток лишь со среднего, равномерно накаленного участка нити (рис. 24).

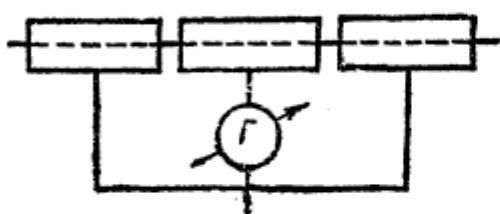


Рис. 24.

Заметим, наконец, что выведенные выше формулы для эмиссии определяют ее при малом электрическом поле у поверхности нити, и поэтому измерения эмиссии надо производить при достаточно малых напряжениях поля у катода. Для точного определения работы выхода и константы A_0 с помощью формулы (6.8) при внешнем электрическом поле, равном нулю, надо экстраполировать токи эмиссии, измеренные при анодных напряжениях, отличных от нуля, к $V_a \rightarrow 0$ по Шоттки (см. ниже).

Результаты исследования температурной зависимости эмиссионного тока обычно представляют в виде графика в полулогарифмическом масштабе. Из уравнения

$$i = sj = sAT^2 e^{-\frac{e\varphi}{kT}}$$

следует:

$$\ln \frac{i}{T^2} = \ln sA - \frac{e\varphi}{kT}, \quad (7.5)$$

или, в десятичных логарифмах, подставляя значения e , k и выражая φ в вольтах:

$$\lg \frac{i}{T^2} = \lg sA - \frac{5040}{T} \varphi. \quad (7.6)$$

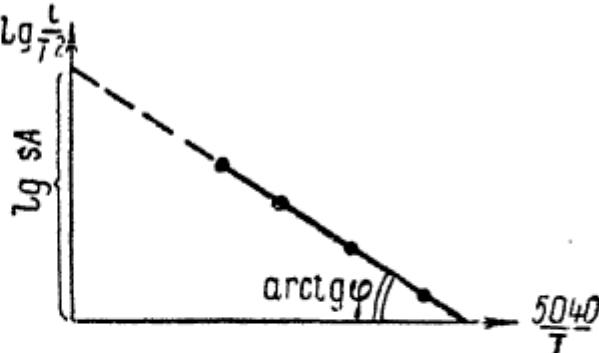


Рис. 25.

Откладывая по оси абсцисс $\frac{5040}{T}$, а по оси ординат $\lg \frac{i}{T^2}$, получим прямую линию (прямая Ричардсона; рис. 25), тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен φ , а отрезок, отсекаемый продолжением ее на оси ординат, дает $\lg sA$, т. е. при известной площади поверхности эмиттирующего участка катода позволяет определить величину константы A данного катода.

Если эмиссия некоторого катода определяется уравнением:

$$j' = A' T^n e^{-\frac{e\varphi'}{kT}},$$

где $n \neq 2$, то благодаря быстрому изменению экспоненциального множителя по сравнению с T^n , зависимость $\lg \frac{j}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ практически не отличается от прямой линии и в этом случае. Однако определенные указанным выше способом значения A и φ не будут равны истинным A' и φ' . Действительно, если зависимость $j(T)$, которая имеет вид:

$$j = A' T^n e^{-\frac{e\varphi'}{kT}}, \quad (7.7)$$

мы представим в виде

$$j = AT^2 e^{-\frac{e\varphi}{kT}},$$

или, иначе,

$$\ln \frac{j}{T^2} = \ln A - \frac{e\varphi}{kT}$$

заменим на

$$\ln \frac{j}{T^2} = \ln A - \frac{e\varphi}{kT},$$

то определенная из последнего представления работа выхода будет равна:

$$\frac{e}{k} \varphi = \frac{d \ln \frac{j}{T^2}}{d\left(\frac{1}{T}\right)},$$

между тем как истинная работа выхода определяется равенством:

$$\begin{aligned} \frac{e}{k} \varphi' &= \frac{d \ln \frac{j}{T^n}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{d \ln \left(\frac{j}{T^2} T^{2-n} \right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \\ &= \frac{d \ln \left(\frac{j}{T^2} \right)}{\left(d \frac{1}{T} \right)} + (2-n) \frac{d \ln T}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{e}{k} \varphi - (2-n) T. \end{aligned}$$

Следовательно:

$$\varphi' = \varphi - \frac{k}{e} (2 - n) T. \quad (7.8)$$

Подставляя численные значения k , e и выражая φ в вольтах, получим:

$$\varphi' = \varphi - 8,55 \cdot 10^{-5} (2 - n) T. \quad (7.9)$$

Поделив выписанные выше выражения для j и учитывая предыдущее равенство, найдем:

$$1 = \frac{A}{A'} T^{2-n} e^{n-2},$$

или

$$A' = A \left(\frac{T}{e} \right)^{2-n},$$

т. е.

$$A' = (0,368T)^{2-n} A. \quad (7.10)$$

Как видно, такая обработка результатов измерений приводит к не очень значительной ошибке в определении φ , но дает совершенно неверное значение A .

Из методов измерения работы выхода, основанных на явлении термоэлектронной эмиссии, рассмотрим так называемый калориметрический метод. Как было указано, эмиссия электронов термокатодом связана с затратой теплоты испарения; поэтому условия охлаждения нити при отсутствии эмиссии и при ее наличии различны, т. е. при той же мощности накала температура нити в случае эмиссии будет ниже, чем в ее отсутствии, или для поддержания одной и той же температуры T в обоих случаях потребуется разная мощность накала. Измеряя эту разницу в мощности накала, можно найти энергию, уносимую электронами из нити [15]. Эта энергия, однако, не равна теплоте испарения при изотермическом (и изобарическом) испарении

$$I = I_0 + \frac{5}{2} BT,$$

так как, во-первых, эмиттированные электроны не производят работы расширения BT и, во-вторых, средняя кинетическая энергия уходящих электронов не равна $\frac{8}{3} BT$ на моль, а равна $2BT$, поскольку более быстрых электронов будет уходить из катода относительно больше, чем медленных

[см. (9.7)]. Поэтому эффект охлаждения нити вследствие эмиссии будет определяться величиной

$$I' = I_0 + 2BT.$$

Уходящие из катода электроны компенсируются входящими из внешней цепи, приносящими энергию, соответствующую температуре места входа их в катод. Однако из-за малой теплоемкости электронного газа в металле поправку на это обстоятельство можно не вводить.

Найдя из опыта I' , а из нее I_0 , можно из последней определить и работу выхода ϕ . Найденные этим методом значения работ выхода чистых металлов в пределах точности измерений совпадают со значениями, найденными по наклону ричардсоновых прямых.

Определению термоэлектронных констант посвящено огромное число работ. Доверия заслуживают работы, начиная, примерно, с 1930—1932 гг., т. е. с тех пор, как физики научились создавать в приборах достаточный вакуум и хорошо очищать исследуемые катоды от примесей и окклюдированных газов, влияющих на термоэлектронные константы иногда и очень сильно.

Так например, для платины различные исследователи находили ϕ в пределах от 4,2 до 6,7 в, а A — от $8 \cdot 10^6$ до $30 \text{ а/см}^2 \text{ град}^2$ и лишь в 1936 г. путем очень длительного прогревания платины в вакууме при температуре, близкой к температуре ее плавления, удалось получить чистую платину со значениями $\phi = 5,32$ в и $A = 32 \text{ а/см}^2 \text{ град}^2$ [16].

В настоящее время имеются данные о работе выхода 57 элементов периодической системы [17]. Было предпринято несколько попыток установить связь величины работы выхода элементов с различными характеристиками их (плотность, атомный вес и валентность, энергия решетки, ионизационные потенциалы, электродные потенциалы и др.). Однако успехов в этом вопросе достигнуто не было.

Наименьшей работой выхода из исследованных металлов обладает цезий ($\phi = 1,87$ в, $A = 162 \text{ а/см}^2 \text{ град}^2$), наибольшей — платина ($\phi = 5,32$ в и $A = 32 \text{ а/см}^2 \text{ град}^2$). Для большинства металлов $\phi \sim 4—5$ в, а константа A лежит в пределах от 15 до $350 \text{ а/см}^2 \text{ град}^2$.

Большая часть измерений термоэлектронных констант металлов сделана с эмиттерами в виде поликристаллических

агрегатов, поверхность которых представляет мозаику различных кристаллографических граней. Существует лишь небольшое число работ по определению термоэлектронных констант, в основном — работы выхода, для отдельных граней монокристаллов. Так [18], при исследовании термоэлектронной эмиссии раскаленной полусферы, выточенной из монокристалла вольфрама, было обнаружено, что эмиссия различна с разных элементов полусферы, имевших, очевидно, различные кристаллографические индексы $[ikl]$. В другом случае [19] вольфрамовая нить была превращена путем перекристаллизации в монокристальную; используя ее в качестве термокатода, можно измерять $i(T)$ на приемник, собирающий ток эмиссии с узкой меридиональной полоски проволоки. Отсюда можно определить работы выхода φ_{ikl} и константы Ричардсона A_{ikl} для отдельных кристаллографических элементов $[ikl]$.

В табл. 1 приводим результаты таких измерений.

Таблица 1

	$[ikl]$				
	[111]	[112]	[116]	[001]	[110]
$\varphi_{ikl} \dots$	4,39	4,69	4,39	4,56	4,68
$A_{ikl} \dots$	35	125	53	117	15

В отношении данных для грани [110] есть основания думать, что они относятся к мозаике этой грани и грани [112] и что истинное значение работы выхода грани [110] значительно больше ($\varphi_{110} > 5\text{в}$), а значение константы Ричардсона для нее также больше, чем указано в таблице [20].

Из измерения полного тока с монокристальной нити было найдено:

$$\bar{\varphi} = 4,40 \text{ в}, \quad \bar{A} = 40 \text{ а/см}^2 \text{ град}^2.$$

Подобные измерения для других металлов также обнаружили различие в работах выхода различных кристаллографических граней [21].

Для поликристаллического катода термоэлектронные константы будут некоторыми средними из значений этих величин для различных граней, образующих поверхность. Это

среднее будет меняться при перекристаллизации, если при этом части поверхности, образованные разными гранями, будут меняться.

Таким образом, ϕ и A не являются константами, характеризующими только вещества катода, но зависят и от структуры его поверхности.

§ 8. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРОННУЮ ЭМИССИЮ

Из опыта известно, что ток термоэлектронной эмиссии не имеет истинного насыщения и непрерывно возрастает при увеличении электрического поля у поверхности эмиттера. Объяснение этого явления дано Шоттки [22]. Из условия эквипотенциальности поверхности проводника, как известно, вытекает, что когда перед ней находится точечный заряд, например электрон, то сила „электрического изображения“, действующая на электрон со стороны металла, поляризованного зарядом электрона e , равна $F_0 = \frac{e^2}{4r^2}$, где r — расстояние от поверхности металла (рис. 26). Работа удаления электрона с расстояния r от металла до бесконечности, совершаемая против этой силы, равна:

$$A(r) = \int_r^\infty \frac{e^2}{4r'^2} dr' = \frac{e^2}{4r}. \quad (8.1)$$

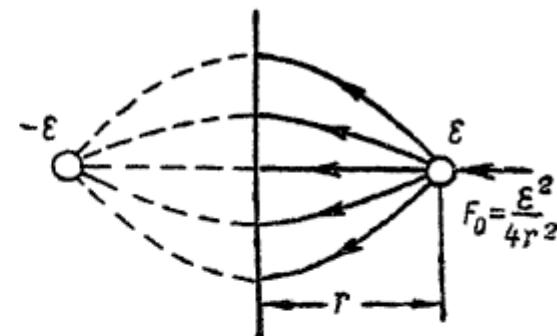


Рис. 26.

Заметим, что эту работу нельзя представить как произведение заряда e на потенциал некоторого поля $A(r) = eV(r)$, 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 $F_0(r)$ должен быть иной, 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. 27). Шоттки полагал, что работа выхода электронов есть работа против этих сил. Чтобы произвести вычисление величины этой работы, необходимо сделать какие-нибудь предположения о законе изменения сил вблизи поверхности металла. По Шоттки, до некоторого расстояния $r = a$ эти силы изменяются по закону электрического изображения, а от $r = a$ до поверхности металла $r = 0$ остаются постоянными. Работа выхода при этом выражается следующим образом:

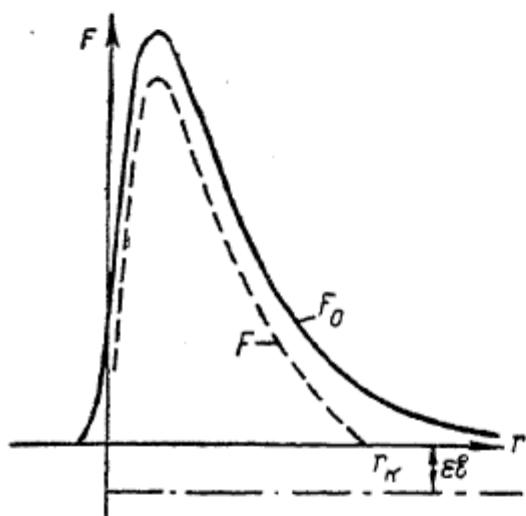


Рис. 27.

$$\chi = \int_0^a \frac{\epsilon^2}{4a^2} dr + \int_a^\infty \frac{\epsilon^2}{4r^2} dr = \\ = \frac{\epsilon^2}{4a} + \frac{\epsilon^2}{4a} = \frac{\epsilon^2}{2a}. \quad (8.2)$$

Подставляя в (8.2) значения ϵ и значение a порядка 10^{-8} см, получим значения χ правильного порядка 10^{-12} эрг. По Ленгмюру, до $r = a$ закон сил тот же, но $F_0(r)$ с $r = a$ до $r = 0$ меняется по закону

$$F_0(r) = F_{00} - K(r - c)^2,$$

причем так, что $F_0 = 0$ при $r = 0$, а кривая $F_0(r)$ при $r = a$ 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 $r = 0$ до $r = \infty$, найдем, что и в этом случае:

$$\chi = \frac{\epsilon^2}{2a}.$$

Для объяснения эффекта влияния внешнего поля на эмиссию (эффект Шоттки) не требуется, однако, знание закона изменения сил на малых расстояниях от поверхности металла.

Полная работа удаления электрона против этих сил может быть записана в виде:

$$A_0 = \int_{-b}^{\infty} F_0(r) dr, \quad (8.3)$$

где $F_0(r)$ при $r > a$ выражается формулой для силы электрического изображения; интегрирование производится от некоторой точки $-b$ внутри металла, где сила F_0 уже равна нулю. При наличии электрического поля \mathcal{E} , тянувшего электрона от металла с силой $e\mathcal{E}$, полная сила $F(r)$, удерживающая электрон вне металла, будет равна

$$F(r) = F_0(r) - e\mathcal{E},$$

поэтому работа против сил, удерживающих электрон, теперь записывается в виде:

$$A = \int_{-b}^{r_k} F(r) dr.$$

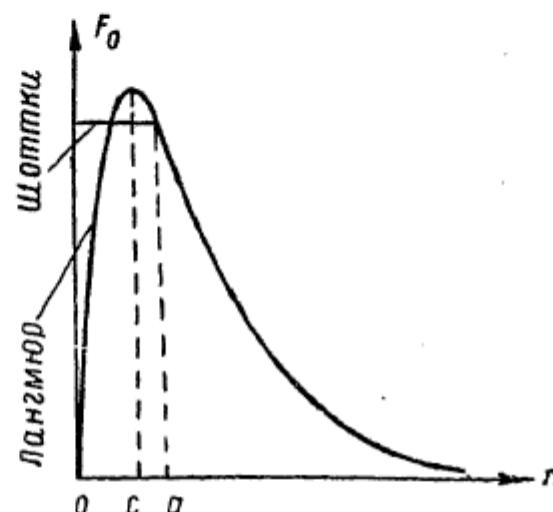


Рис. 27а.

Интегрирование здесь ведется лишь до некоторого расстояния

$r = r_k$, на котором полная сила $F(r)$ равна нулю, так как при $r > r_k$ полная сила $F(r)$ будет уже направлена от металла. Это значение r_k (если $r_k > a$) определяется уравнением

$$F(r_k) = \frac{e^2}{4r_k^2} - e\mathcal{E} = 0,$$

т. е.

$$r_k = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e}{\mathcal{E}}}. \quad (8.4)$$

Выражение для A можно преобразовать, учитывая (8.4), следующим образом:

$$\begin{aligned} A &= \int_{-b}^{r_k} F(r) dr = \int_{-b}^{\infty} F_0(r) dr - \int_{r_k}^{\infty} F_0(r) dr - \int_0^{r_k} e\mathcal{E} dr = \\ &= A_0 - \frac{e^2}{4r_k} - e\mathcal{E}r_k = A_0 - e\sqrt{e\mathcal{E}}, \end{aligned}$$

т. е. при наличии внешнего электрического поля работа удаления электрона уменьшится на величину

$$\Delta A = A_0 - A = e \sqrt{e \mathcal{E}}. \quad (8.5)$$

Работа A должна, очевидно, входить в полную работу выхода χ электрона из металла, а поэтому

$$\Delta \chi = \chi_0 - \chi = e \sqrt{e \mathcal{E}},$$

т. е.

$$\chi = \chi_0 - e \sqrt{e \mathcal{E}}. \quad (8.6)$$

Выражая понижение работы выхода в вольтах, φ в $в/см$ и подставляя численное значение e , найдем:

$$\Delta \varphi = 3,8 \cdot 10^{-4} \sqrt{\mathcal{E}}. \quad (8.7)$$

Вводя это выражение в уравнение (6.8), получим:

$$j = [AT^2 e^{-\frac{\chi_0}{kT}}] e^{\frac{e \sqrt{e \mathcal{E}}}{kT}} = j_0 e^{\frac{e \sqrt{e \mathcal{E}}}{kT}},$$

т. е.

$$\ln \frac{j}{j_0} = \frac{e \sqrt{e \mathcal{E}}}{kT}. \quad (8.8)$$

Подставляя значения e , k , переходя к десятичным логарифмам и выражая \mathcal{E} в $в/см$, получим:

$$\lg j/j_0 = 1,906 \frac{\sqrt{\mathcal{E}}}{T}. \quad (8.9)$$

Напряженность поля у поверхности эмиттера \mathcal{E} может быть вычислена, если известны разность потенциалов V между катодом и анодом и геометрия электродов. Например, для гладкой цилиндрической нити радиуса R_k , окруженной цилиндрическим коаксиальным анодом радиуса R_a , имеем:

$$\mathcal{E} = \frac{V}{R_k \ln \frac{R_a}{R_k}}.$$

В общем случае

$$\mathcal{E} = \alpha V,$$

тогда

$$\lg j/j_0 = 1,906 \sqrt{V} - \frac{V}{T}. \quad (8.10)$$

Следовательно, $\lg j$ как функция \sqrt{V} есть прямая линия, наклон которой убывает с повышением температуры катода (рис. 28).

Экспериментальная проверка для катодов из чистых металлов подтвердила выводы теории (за исключением области малых V , в которой, хотя ток эмиссии еще не ограничен объемным зарядом, но еще сказываются контактные поля, существующие над поверхностью поликристаллического катода).

Изложенная теория, очевидно, будет неверна для таких внешних полей $E > E_k$, для которых расстояние r_k делается порядка постоянной решетки, когда уже нельзя силу взаимодействия электрона с поверхностью металла рассчитывать по методу электрического изображения. Если считать, что $r_k \sim 10^{-7} \text{ см}$ еще лежит в пределах применимости теории, то по (8.4):

$$E_k = \frac{e}{4r_k^2} \approx 3 \cdot 10^6 \text{ в/см.} \quad (8.4a)$$

Однако при таких полях теория становится неприменимой вследствие появления автоэлектронной эмиссии.

Более точные исследования [23] обнаружили отступления от закона (8.8) в области значительных полей E , однако гораздо меньших, чем 10^6 в/см ; а именно, наблюдались волнообразные колебания кривой $\lg j = f(\sqrt{V})$ около прямой (8.10), схематически изображенные на рис. 29. Опыты потребовали очень большой точности и совершенно надежно установили отклонения $\lg j$ порядка процента (до 3%).

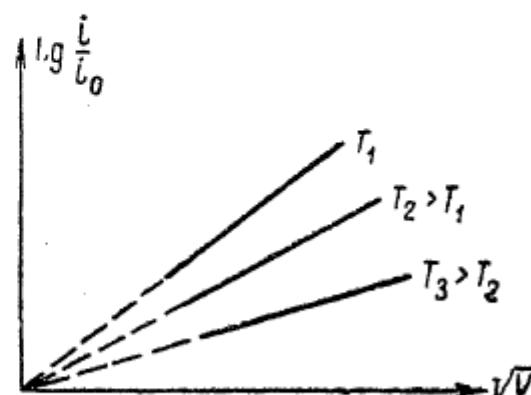


Рис. 28.

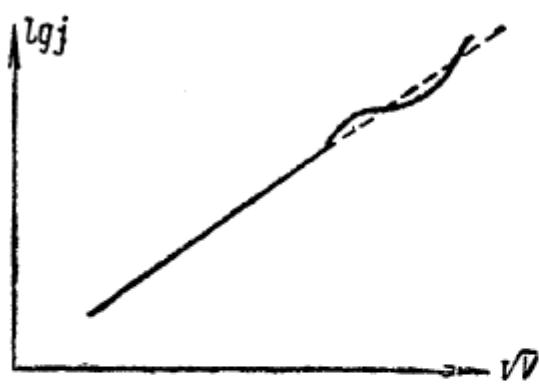


Рис. 29.

Объяснение [24] 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 барьераом, как вытекает из уравнений квантовой механики, должны частично отражаться от такого барьера. При этом коэффициент отражения, подобно коэффициенту отражения света от двух поверхностей, ограничивающих „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

$$j = A\bar{D}T^2 e^{-\frac{\chi}{kT}}$$

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

$$\ln j/j_0 = \frac{e\sqrt{\epsilon}}{k} \frac{V\mathcal{E}}{T} + \ln \frac{\bar{D}(\mathcal{E})}{\bar{D}_0}. \quad (8.11)$$

Математические расчеты, основанные на этом объяснении, дали очень хорошее согласие с опытом.

Итак, влияние внешнего электрического поля на термоэлектронную эмиссию металлов имеет удовлетворительную теорию, хорошо подтверждающуюся 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 внешнего электрического поля внутрь проводника. В самом деле, 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 внутри тела

вблизи его поверхности (рис. 30). В отсутствии такого поля электронный газ с различными давлениями в областях проводника, где числовая концентрация уменьшена, и в областях, где она увеличена благодаря перераспределению электронов, не мог бы быть равновесным.

Пусть мы имеем проводник, содержащий в отсутствии внешнего электрического поля n_0 электронов в 1 см^3 . При наличии поля \mathcal{E}_x у поверхности проводника внутри него установится некоторое распределение плотности $n(x)$. 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, действующими на электроны, находящиеся в слое dx :

$$dF = \epsilon n \mathcal{E}(x) dx = -\epsilon n \frac{dV}{dx} dx,$$

т. е.

$$kT \frac{dn}{dx} = -\epsilon n \frac{dV}{dx},$$

или

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = -\frac{\epsilon}{kT} \frac{dV}{dx},$$

откуда

$$n(x) = C e^{-\frac{\epsilon V(x)}{kT}},$$

т. е. получаем обычное распределение электронного газа по Больцману в силовом поле с потенциалом $V(x)$. При $x \rightarrow \infty$ $n(x) \rightarrow n_0$ и если считать, что при этом $V(x) \rightarrow 0$, то следует положить $C = n_0$, откуда

$$n(x) = n_0 e^{-\frac{\epsilon V(x)}{kT}}. \quad (8.12)$$

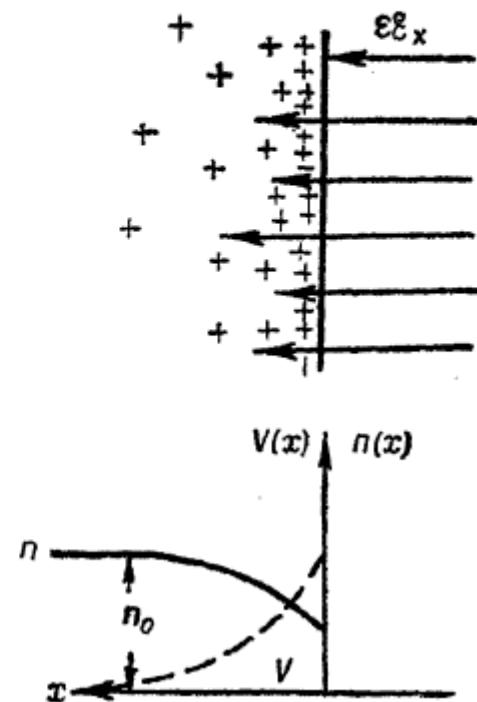


Рис. 30.

В нашем случае $n(x)$ и $V(x)$ связаны, кроме того, уравнением Пуассона. Объемная плотность зарядов в сечении x будет равна:

$$\rho(x) = -\epsilon [n(x) - n_0] = -\epsilon n_0 \left[e^{-\frac{\epsilon V(x)}{kT}} - 1 \right]. \quad (8.13)$$

Следовательно, для среды с диэлектрической постоянной D имеем:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D} \rho(x) = \frac{4\pi \epsilon n_0}{D} \left[e^{-\frac{\epsilon V(x)}{kT}} - 1 \right]. \quad (8.14)$$

Заменяя $\frac{\epsilon V}{kT}$ через новую переменную Φ , а x — через $\sqrt{\frac{DkT}{4\pi n_0 \epsilon^2}} \xi$, перепишем уравнение:

$$\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} = [e^{-\Phi(\xi)} - 1]. \quad (8.15)$$

Интегрируя это уравнение, найдем функцию $\Phi(\xi)$ [25], характеризующую проникновение поля внутрь проводника, в этих переменных одинаковую для всех тел. Если ξ_k есть значение ξ , при котором $\Phi(\xi)$ практически равна нулю, то глубина проникновения поля в данный проводник x_k выразится как:

$$x_k = \sqrt{\frac{DkT}{4\pi \epsilon^2 n_0}} \xi_k, \quad (8.16)$$

т. е. эта глубина тем больше, чем меньше n_0 , а именно:

$$\frac{x_{k_1}}{x_{k_2}} \approx \sqrt{\frac{n_{0_2}}{n_{0_1}}}.$$

Если для металлов, для которых $n_0 \sim 10^{22} \frac{1}{cm^3}$, глубина проникновения поля порядка одного-двух атомных слоев, т. е. $x_k \sim 10^{-8} cm$, то для полупроводников, в которых n_0 может лежать в пределах $10^{14} \div 10^{18} \frac{1}{cm^3}$, эта глубина составит уже $10^{-4} \div 10^{-8} cm$.

Таким образом, если для металлов пренебрежение проникновением внешнего поля внутрь проводника (и, следовательно, использование положения формальной электростатики об экви-потенциальности его поверхности) оправдано при рассмотрении тех вопросов, когда можно не учитывать атомистическую структуру тела, то в случае полупроводников глубина про-

никновения внешнего поля равна 100—10 000 атомных слоев и поэтому упомянутым выше положением электростатики уже нельзя пользоваться при рассмотрении многих задач, когда использование его для металлов не вызывает сомнений.

В частности, вычисление силы взаимодействия электрона с поверхностью полупроводника по методу электрического изображения, пригодное в случае металлов до расстояний порядка 10^{-7} см, здесь, по (8.4 а), может оказаться непригодным уже при $r \sim 10^{-6} - 10^{-4}$ см, т. е. теория Шоттки неточна, начиная с полей $\sim 10^4$ в/см (для $r \sim 10^{-6}$ см) и даже ~ 1 в/см (для $r \sim 10^{-4}$ см).

В большинстве случаев также нельзя рассчитывать силу взаимодействия электрона с полупроводником по методу электрических изображений, как взаимодействие заряда с диэлектриком, поляризованным электрическим полем этого заряда e . Величина заряда e' электрического изображения в диэлектрике с диэлектрической постоянной D , как известно, равна:

$$e' = \frac{D-1}{D+1} e. \quad (8.17)$$

Но вследствие большой скорости изменения поля в теле при удалении электрона (путь $\sim 10^{-6}$ см электрон при начальной энергии ~ 1 эв проходит за время $\sim 10^{-14}$ сек.) ориентационная часть диэлектрической поляризации молекул полупроводника (а большинство практически интересных полупроводниковых эмиттеров состоит из молекул, обладающих дипольным электрическим моментом) не проявится, а потому величина D делается неопределенной.

Все же силу взаимодействия электрона с поверхностью полупроводника, по Моргулису, можно представить в виде

$$F_0(r) = \alpha \frac{e^2}{4r^2},$$

где $\frac{D-1}{D+1} < \alpha < 1$. В этом случае уменьшение работы удаления электрона внешним электрическим полем E окажется равным:

$$\Delta\chi_{\text{ш}} = \chi_0 - \chi = e \sqrt{\alpha E}. \quad (8.18)$$

Кроме того, проникновение поля в полупроводник должно приводить к наклону зон вблизи поверхности, а это, как

указал Н. Д. Моргулис [26], в свою очередь должно приводить к дополнительному изменению работы выхода $\Delta\chi_m$ внешним электрическим полем (рис. 31).

Вычисления приводят Н. Д. Моргулиса к следующему выражению для полного понижения работы выхода полупроводникового катода внешним полем:

$$\Delta\chi = e \sqrt{ae\varepsilon} + 2kT \operatorname{arcsinh} \left[\frac{\varepsilon\rho}{2\sqrt{2DkT}} (\varepsilon \pm 4\pi\sigma) \right], \quad (8.19)$$

где σ — поверхностная плотность зарядов, которые могут находиться на катоде, и $\rho = \frac{x_k}{\xi_k}$ из формулы (8.16).

Однако на опыте в полупроводниках не всегда обнаруживаются [27] резкие отступления от уравнения (8.10).

Нам кажется, что теория Шоттки может сохранить свое значение и для полупроводников, имеющих поверхностные состояния электронов.

На рис. 32а изображена энергетическая диаграмма электронного полупроводника, имеющего поверхностные состояния

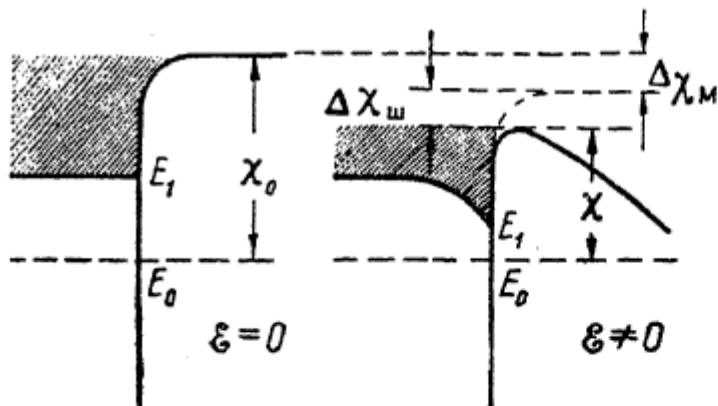


Рис. 31.

электронов, уровни которых изображены горизонтальными штрихами у поверхности тела: 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 химического потенциала E_0 , то часть электронов с уровнем дефектов E_l 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 таким образом двойного электрического слоя потенциальная энергия электронов на поверхности повысится, и стационарному состоянию будет соответствовать такое распределение электронов, при кото-

ром уровень E_k почти совпадет с уровнем химического потенциала E_0 (рис. 32б).

При наличии внешнего электрического поля E_x , например тянувшего электроны из полупроводника, потенциал поверхности несколько возрастет, граница E_k опустится несколько ниже E_0 и 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 , созидающего, 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 отсутствии поверхностных состояний. Наличие поверхностных состояний как бы экранирует область внутри проводника от проникновения внешнего поля.

По расчетам [28],

при плотности поверхностных состояний порядка $10^{18} \frac{1}{cm^2}$ 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 меньшим, чем в отсутствии электронов в поверхностных состояниях.

При наличии электрона вблизи поверхности полупроводника, имеющего достаточную плотность поверхностных состояний, электрическое поле внешнего заряда также не будет проникать внутрь тела, так как перераспределение

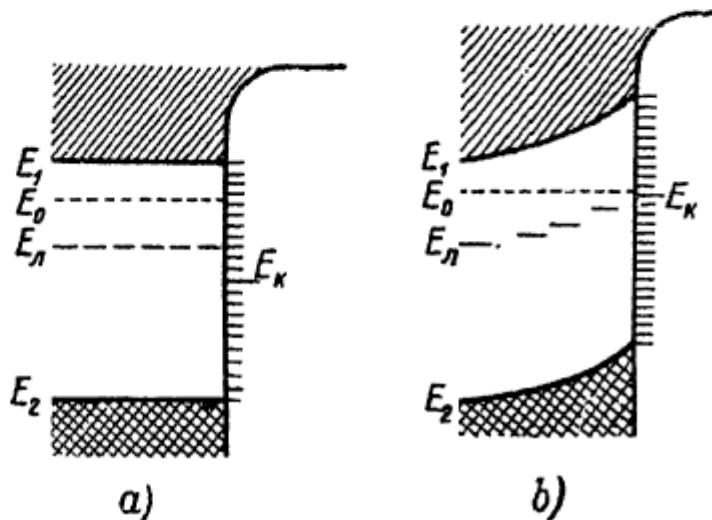


Рис. 32.

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 $\sigma_m(y, z)$ 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.

Изложенное выше относилось к влиянию электрического поля на эмиссию электронов в вакуум. В ряде работ [29] исследовался вопрос о термоэлектронной эмиссии в диэлектрик и о влиянии внешнего электрического поля на эту эмиссию. Хотя и экспериментальный материал и его интерпретация представляются нам сомнительными, упомянем об основных результатах этих исследований.

Если, рассматривая взаимодействие электронов с поверхностью катода, учесть, что формальная электростатика дает для силы электрического изображения заряда, находящегося в среде с диэлектрической проницаемостью D , величину в D раз меньшую, чем в вакууме, то можно прийти к заключению, что и работа выхода электронов из металла в диэлектрик будет примерно в D раз меньше, чем в вакууме. Вследствие этого и область температур T , при которых должен наблюдаться заметный эмиссионный ток из металла в диэлектрик, будет лежать значительно ниже, чем для эмиссии в вакууме. Зависимость эмиссии от внешнего электрического поля E , как легко убедиться, проделав вывод, аналогичный приведенному выше выводу, будет иметь вид:

$$\lg \frac{j}{j_0} = 1,906 \sqrt{\frac{E}{D}} \frac{1}{T}, \quad (8.20)$$

причем вследствие малости температур, при которых должна наблюдаться эмиссия, эта зависимость более сильная, чем для эмиссии в вакууме.

Действительно, на опыте было обнаружено, что если ввести металлические электроды в очень чистую диэлектрическую жидкость (толуол, гексан), то можно обнаружить электрический ток, возрастающий с температурой по закону, сходному с законом (6.8).

Если из наклона температурной характеристики определить работу выхода, то она оказывается меньше, чем для эмиссии в вакуум (например, для никеля, погруженного в толуол, $\sim 0,4$ эв); константа Ричардсона, получаемая из этих характеристик, также значительно меньше, чем для эмиссии в вакуум (для никеля в толуоле $10^{-11} - 10^{-18}$ а/см²град³).

Величина тока существенно зависит от состояния поверхности электродов. Например, прогревание платиновых электродов в водороде увеличивает ток примерно в 10^5 раз. Повторное прогревание в вакууме приводит вновь к уменьшению тока. Это повышение „эмиссионного“ тока может быть объяснено адсорбцией водорода, приводящей к понижению работы выхода электрода.

Наблюдаемый ток быстро возрастает с увеличением разности потенциалов между электродами, однако возрастание идет быстрее, чем дает формула (8.18). Расхождение может быть объяснено тем, что вследствие малой высоты потенциального барьера эмиссия осложнена явлением прохождения сквозь потенциальный барьер (см. § 19) уже при сравнительно слабых внешних электрических полях у поверхности катода. Все же экспериментальный материал недостаточен, чтобы утверждать, что наблюдаемый ток представляет термоэлектронную эмиссию в диэлектрик, и вопрос требует дальнейшего теоретического и экспериментального изучения.

§ 9. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРОНОВ ПО СКОРОСТИЯМ

Распределение электронов по импульсам (ξ , η , ζ) в твердом теле определяется уравнением

$$dN = \frac{dZ(\xi, \eta, \zeta)}{e^{\frac{E(\xi, \eta, \zeta) - E_0}{kT}} + 1}, \quad (9.1)$$

где $dZ(\xi, \eta, \zeta)$ — число катодных состояний с импульсами в пределах от (ξ , η , ζ) до ($\xi + d\xi$, $\eta + d\eta$, $\zeta + d\zeta$), а $E(\xi, \eta, \zeta)$ — энергия электрона с заданными компонентами импульса. Для „свободных“ электронов по (2.12) имеем:

$$dN = \frac{2V}{h^3} \frac{d\xi d\eta d\zeta}{e^{\frac{\frac{1}{2m}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - W_i}{kT}} + 1}$$

и, кроме того, из условия возможности выхода:

$$W_a = \frac{1}{2m} \xi^2 \gg W_a$$

можно считать, что

$$\frac{1}{2m} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - W_i > \frac{1}{2m} \xi^2 - W_i > W_a - W_i = \chi \gg kT,$$

и поэтому отбросить единицу в знаменателе, малую по сравнению с первым слагаемым. В этом случае

$$dN = \frac{2V}{h^3} e^{\frac{W_i}{kT}} e^{-\frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2mkT}} \cdot d\xi d\eta d\zeta, \quad (9.2)$$

а для числовой плотности $dn = \frac{dN}{V}$ электронов, которые могут принимать участие в термоэлектронной эмиссии, получим формулу:

$$dn = \frac{2}{h^3} e^{\frac{W_i}{kT}} \cdot e^{-\frac{1}{2mkT} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \cdot d\xi d\eta d\zeta, \quad (9.3)$$

т. е. максвелловское распределение по импульсам.

Изнутри металла на 1 см^2 его границы будет падать в 1 сек. таких электронов

$$dv = \frac{2}{h^3} e^{\frac{W_i}{kT}} e^{-\frac{1}{2mkT} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \cdot \frac{\xi}{m} d\xi d\eta d\zeta \quad (9.4)$$

и если прозрачность барьера на границе твердого тела для электронов с этим значением импульса по нормали равна $D(\xi)$, то число электронов этой группы, выходящих из эмиттера, окажется равным:

$$dv' = \frac{2}{h^3} D(\xi) e^{\frac{W_i}{kT}} e^{-\frac{1}{2mkT} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \frac{\xi}{m} d\xi d\eta d\zeta. \quad (9.5)$$

По выходе компоненты импульса электронов по осям Y и Z останутся прежними: $\eta' = \eta$ и $\zeta' = \zeta$, а компонента на оси X , нормальной к поверхности, уменьшится, определяясь соотношением:

$$\frac{1}{2m} \xi'^2 = \frac{1}{2m} \xi^2 - W_a. \quad (9.6)$$

Так как при этом $\xi' d\xi' = \xi d\xi$, то число этих электронов можно выразить и через их импульсы вне металла:

$$dv' = D'(\xi') \frac{2}{h^3} e^{-\frac{W_a - W_i}{kT}} e^{-\frac{1}{2mkT}(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)} \cdot \frac{\xi'}{m} d\xi' d\eta' d\zeta'. \quad (9.7)$$

Такое число электронов с импульсами (ξ' , η' , ζ') будет проходить в 1 сек. через 1 cm^2 поверхности катода, т. е. последняя формула дает закон распределения термоэлектронов по импульсам в потоке их. Вне катода эти электроны расположатся в объеме $\frac{\xi'}{m}$, т. е. в 1 cm^3 их будет:

$$dn' = \frac{2}{h^3} D'(\xi') e^{-\frac{1}{kT}} e^{-\frac{1}{2mkT}(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)} \cdot d\xi' d\eta' d\zeta'. \quad (9.8)$$

Это же выражение можно получить, рассматривая не состояния электронов в твердом теле, но лишь состояние равновесного электронного газа над поверхностью эмиттера и воспользовавшись принципом детального равновесия, требующим равенства потоков электронов любых скоростей, испускаемых некоторой площадью поверхности стенки и уходящих из газа через ту же площадь за то же время.

Если $D(\xi') = \text{const}$, то закон распределения эмитированных электронов по импульсам есть закон максвелловского распределения, соответствующего температуре катода. Вследствие различия законов распределения электронов по импульсам, проходящих в потоке через 1 cm^2 и находящихся в объеме 1 cm^3 , средние кинетические энергии их в объеме и в потоке не равны друг другу. Простой расчет показывает, что в объеме:

$$\overline{\frac{1}{2m}\xi'^2} = \overline{\frac{1}{2m}\eta'^2} = \overline{\frac{1}{2m}\zeta'^2} = \frac{1}{2} kT$$

и, следовательно:

$$\frac{1}{2} m \bar{v^2} = \frac{1}{2m} (\overline{\xi'^2} + \overline{\eta'^2} + \overline{\zeta'^2}) = \frac{3}{2} kT, \quad (9.9)$$

а в потоке:

$$\frac{1}{2m} \overline{\eta'^2} = \frac{1}{2m} \overline{\zeta'^2} = \frac{1}{2} kT,$$

но

$$\frac{1}{2m} \xi'^2 = kT,$$

следовательно:

$$\frac{1}{2} mv^2 = 2kT. \quad (9.10)$$

Естественно, что при $D(\xi) \neq \text{const}$, распределение эмиттированных электронов по импульсам будет отличаться от максвелловского, и среднее значение кинетической энергии в потоке не будет равно $2kT$.

„Свободные“ электроны, имевшие в металле одинаковые по величине импульсы $p^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$, будут и по выходе из металла иметь иные, но одинаковые же по величине импульсы $p'^2 = \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2$, так как

$$\frac{1}{2m} p'^2 = \frac{1}{2m} p^2 - W_a.$$

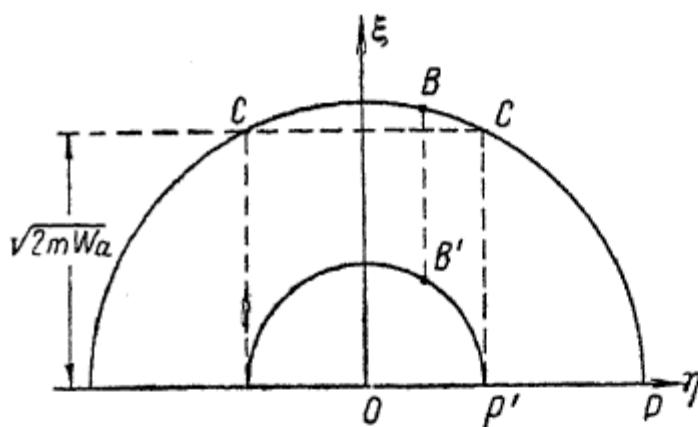


Рис. 33.

Следовательно, шаровой слой пространства импульсов для электронов в металле, соответствующий импульсам от p до

$p + dp$, превратится в шаровой же слой пространства импульсов для эмиттированных электронов. Так как при выходе из металла меняется только нормальная компонента импульса ξ , то электрон, состояние которого в металле изображается точкой B (рис. 33) на сфере радиуса p , по выходе окажется в состоянии, изображаемом точкой B' , лежащей на сфере радиуса p' под точкой B . Шаровой же сегмент CC' , соответствующий тем состояниям электронов, находясь в которых они могут выйти из катода, т. е. для которых

$$\frac{1}{2m} \xi^2 \geq W_a,$$

превратится в полусферу в пространстве импульсов для эмиттированных электронов.

Основной метод, применявшийся для экспериментального исследования распределения термоэлектронов по скоростям, есть метод задерживающего поля.

Пусть распределение термоэлектронов в потоке по кинетическим энергиям, связанным с нормальной составляющей импульса ξ' , т. е. по величине $W'_x = \frac{1}{2m} \xi'^2$, выражается уравнением

$$d\psi'_x = f(W'_x) dW'_x. \quad (9.11)$$

В задерживающем электрическом поле плоского конденсатора, одной из обкладок которого служит эмиттирующая поверхность, а другая является коллектором, дойдут до коллектора лишь те электроны, у которых:

$$W_x \geq eV_a,$$

где V_a — задерживающая разность потенциалов. Зависимость силы тока на коллектор от задерживающего потенциала V_a (кривая задержки) определяется соотношением:

$$i = es \int_{eV_a}^{\infty} f(W'_x) dW'_x, \quad (9.12)$$

откуда, дифференцируя по V_a :

$$f(W'_x) = -\frac{1}{e^2 s} \left[\frac{di}{dV_a} \right]_{V_a = \frac{W'_x}{e}}. \quad (9.13)$$

Таким образом, производная от полученной на опыте в плоском конденсаторе кривой задержки $i(V_a)$ дает кривую распределения термоэлектронов по энергиям W'_x , из которой легко получается и кривая распределения по компоненте импульса, нормальной к эмиттирующей поверхности.

В случае $D(\xi) = \text{const}$, т. е. для максвелловского распределения скоростей эмиттированных электронов, из выражения (9.5) для $d\psi'$ легко получить, что

$$i(V_a) = i_0 e^{-\frac{eV_a}{kT}}, \quad (9.14)$$

где i_0 — ток насыщения. Отсюда

$$\ln \frac{i}{i_0} = -\frac{eV_a}{kT}, \quad (9.15)$$

или переходя к десятичным логарифмам, подставляя численные значения e , k и выражая V_a в вольтах, будем иметь:

$$\lg \frac{i}{i_0} = -\frac{5040}{T} V_a. \quad (9.16)$$

Согласно (9.15) — (9.16), $\lg \frac{i}{i_0}$ линейно зависит от V_a , причем наклон прямой определяется температурой электронного газа в катоде. Примеры таких зависимостей даны на рис. 34..

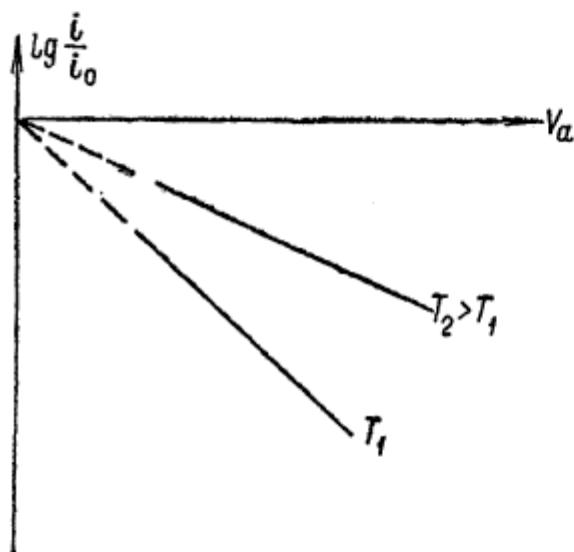


Рис. 34.

В случае сферического конденсатора, если радиус катода мал по сравнению с радиусом анода, di/dV_a дает кривую распределения по полным энергиям W' [80], где

$$W' = \frac{1}{2m} (\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2).$$

Действительно, все эмиттированные электроны движутся в этом случае практически по радиусам, и задерживающее поле тормозит не одну из составляющих импульса, а полный импульс. Условием достижения электроном внешней сферы (коллектора) будет поэтому $W' \geq eV_a$ и, следовательно:

$$\frac{1}{se^2} \left[\frac{di}{dV_a} \right]_{V_a=\frac{W'}{e}} = f(W'). \quad (9.17)$$

В цилиндрическом конденсаторе, в котором нить-эмиттер имеет радиус, малый по сравнению с радиусом анода, поле тормозит составляющую импульса, лежащую в плоскости, перпендикулярной оси конденсатора. Зависимость тока от задерживающего потенциала V_a для случая максвелловского

распределения электронов в таком конденсаторе выражается [81] уравнением

$$i = i_0 \frac{2}{V\pi} \left[\sqrt{\frac{eV_a}{kT}} \cdot e^{-\frac{eV_a}{kT}} + \sqrt{\frac{eV_a}{kT}} \int_{-\infty}^0 e^{-x^2} dx \right] \quad (9.18)$$

(погрешность этого выражения меньше 0,5% при $\frac{r_a}{r_k} > 30$).

При $\frac{eV_a}{kT} \gg 1$ интегралом можно пренебречь по сравнению с первым членом, и тогда

$$\ln i = a + \frac{1}{2} \ln \frac{eV_a}{kT} - \frac{eV_a}{kT}, \quad (9.19)$$

или, пренебрегая изменением $\frac{1}{2} \ln \frac{eV_a}{kT}$ по сравнению с изменением $\frac{eV_a}{kT}$, можно написать приближенное равенство

$$\ln i = b - \frac{eV_a}{kT}. \quad (9.20)$$

Исследование распределения скоростей методом задерживающего поля затрудняется из-за наличия поля объемных зарядов, которое изменяет распределение потенциала в промежутке эмиттер—коллектор.

Как известно, объемные заряды электронов создают у катода задерживающее поле, которое налагается на поле, создаваемое внешней разностью потенциалов, приложенной к электродам (см. § 27). На рис. 35 схематически показан ход потенциала $V(x)$ между плоскими электродами при различных внешних разностях потенциалов и некоторой плотности тока эмиссии. Например, при $V_a = 0$ (кривая 4) задерживающее поле объемных зарядов не позволит дойти до

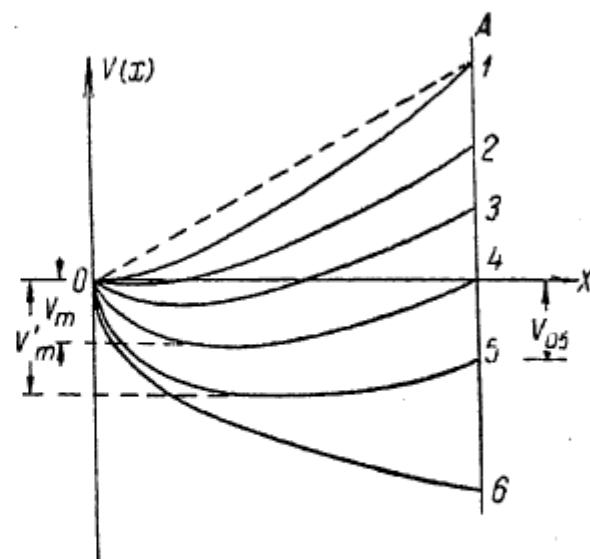


Рис. 35.

коллектора электронам, если для них $W'_x < \varepsilon V_m$. При небольшом задерживающем потенциале (кривая 5) будут задержаны электроны с $W'_x < \varepsilon V'_m$, а не с $W'_x < \varepsilon V_{05}$. Только при больших задерживающих потенциалах (кривая 6) минимум на кривой $V(x)$ исчезает, и торможение определяется внешней разностью потенциалов, т. е. кривая $i(V_a)$ 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 $i(V_a)$ не годится для нахождения $f(W'_x)$ или $f(W')$, причем это $V_{\text{крит}}$ тем больше, чем большее плотность тока насыщения j_0 . Так, для некоторого цилиндрического конденсатора при $j_0 \sim 10^{-5} \text{ a/cm}^2$, $V_{\text{крит}} \sim 1,0 \text{ в}$, а при $j_0 \sim 10^{-9} \text{ a/cm}^2$

для этого же конденсатора $V_{\text{крит}} \sim 0,1 \text{ в}$. Таким образом, объемный заряд не позволяет исследовать закон распределения электронов по скоростям в области малых значений W'_x или W' .

Усложняющим исследования обстоятельством является магнитное поле тока накала, и,

в особенности, падение потенциала вдоль нити, создающее различные задерживающие потенциалы для электронов, эмиттируемых различными участками катода. С этими явлениями можно бороться, пользуясь эквипотенциальными эмиттерами с косвенным накалом или используя импульсный накал эмиттера. Кривая зависимости силы тока от времени $J_d(t)$ такого импульсного накала показана на рис. 36. Измерения эмиссии производятся в промежутки времени, когда сила тока накала равна нулю: $J_d = 0$, т. е. нет падения потенциала $J_d R$ вдоль нити и нет магнитного поля тока.

Возможно исследовать $f(W')$ для термоэлектронов по отклонению их в магнитном поле или в цилиндрическом конденсаторе Юза — Рожанского.

Из довольно многочисленных работ по исследованию распределения скоростей термоэлектронов укажем на работы Джермера (1925 г.), Ноттинггама (1936 г.) и автора совместно с П. Я. Уваровым [32]. Джермер нашел, что распределение

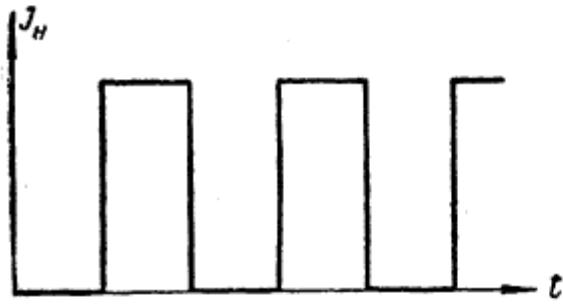


Рис. 36.

термоэлектронов максвелловское. Однако по условиям опыта область малых W'_x была исследована наименее надежно. Ноттингам изучал $i(V_a)$ при значительно меньших токах i и мог надежно исследовать $f(W'_x)$ до $W'_x \sim 0,3$ эв. Для $W'_x > 1,5$ эв и у него в пределах погрешности опыта оказалось максвелловское распределение, но при $W'_x < 1,5$ эв обнаружились отступления от этого распределения, а именно, число медленных электронов было меньше, чем полагалось по закону Максвелла. Этот дефицит медленных электронов в эмиссии Ноттингам объясняет наличием заметного отражения электронов на границе металл — вакуум и находит, что зависимость коэффициента отражения от W'_x имеет вид:

$$R(W'_x) = e^{-\frac{W'_x}{w}},$$

где $w = 3,1 \cdot 10^{-13}$ эрг (или 0,19 эв).

В работе автора и П. Я. Уварова распределение термоэлектронов по скоростям исследовалось не методом задерживающего поля, а отклонением в электрическом поле конденсатора Юза — Рожанского. Результаты измерений находятся в хорошем согласии с максвелловским законом распределения.

Анализ результатов Ноттингама [38] приводит к заключению, что наблюдавшиеся им отступления от распределения Максвелла, повидимому, в значительной степени обусловлены влиянием „полей пятен“ (см. § 11) над поверхностью поликристаллической нити, с которой производилось исследование.

§ 10. ТОРИРОВАННЫЙ ВОЛЬФРАМ

Помимо чистых металлов, в качестве эмиттеров применяются металлы, на поверхности которых нанесены тем или иным путем атомы других веществ (пленочные катоды). Одним из первых представителей пленочных катодов был вольфрам, покрытый слоем атомов тория (торированный вольфрам). Многие особенности эмиссии сложных катодов были установлены и изучены на этом классическом представителе эмиттеров такого сорта.

В вольфрамовых нитях ламп накаливания для затруднения перекристаллизации довольно давно пользовались присадкой окислов тория (0,5—1,5% по весу). Работая с нитью

такого сорта в качестве термокатода, Ленгмюр и Роджерс [34] 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 $1,8 \cdot 10^5$ раз. Термическая обработка состоит в следующем: производят прокаливание катода до $T > 2600^\circ\text{K}$, приводящее к восстановлению окиси тория в металлический теорий (для нитей, содержащих углерод, т. е. для карбидированного вольфрама, восстановление идет при $T \sim 2000^\circ\text{K}$); затем — прогревание при $T \sim 2000 - 2300^\circ\text{K}$, при котором электронная эмиссия возрастает от значения, соответствующего чистому вольфраму, до гораздо большей величины (активирование). Процесс активирования может итти 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 процессе предшествующей активировки, произведенной при более высоких температурах.

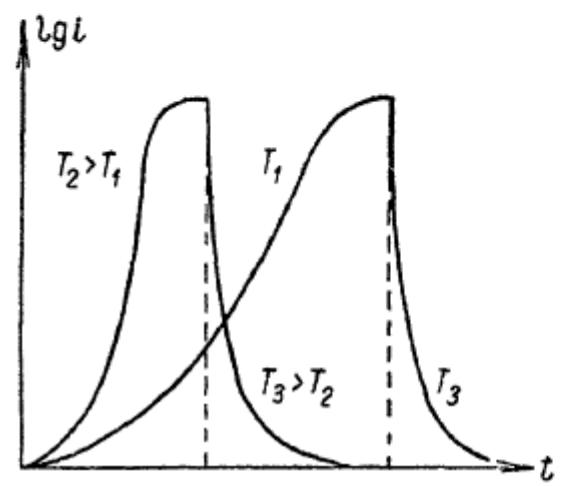


Рис. 37.

активированию окиси тория в металлический теорий (для нитей, содержащих углерод, т. е. для карбидированного вольфрама, восстановление идет при $T \sim 2000^\circ\text{K}$); затем — прогревание при $T \sim 2000 - 2300^\circ\text{K}$, при котором электронная эмиссия возрастает от значения, соответствующего чистому вольфраму, до гораздо большей величины (активирование). Процесс активирования может итти 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 процессе предшествующей активировки, произведенной при более высоких температурах.

Эмиссионные свойства, полученные в течение достаточно продолжительного активирования при различных температурных режимах (при $1800^\circ < T < 2300^\circ\text{K}$), т. е. токи эмиссии, измеренные при некоторой температуре $T < 1800^\circ\text{K}$, оказываются почти одинаковыми. Если активированную нить накалить 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 (dezактивирование). Эффект dezактивирования получается также при ионной бомбардировке активированной нити даже в холодном состоянии (катодное распыление тория).

Если, например, активированием достигнута максимальная эмиссия катода, то ход dezактивирования (при постоянной

температуре $T > 2300^{\circ}\text{K}$) со временем не зависит от предшествовавшего режима активирования. На рис. 37 схематически изображены режимы активирования при двух разных температурах T_1 и T_2 , а также режим дезактивирования из конечных равновесных состояний, достигнутых в результате того и другого режима, при одинаковой температуре дезактивирования T_3 .

Время активирования при данной температуре T зависит от структуры нити: чем мельче кристаллики вольфрама в нити, тем быстрее идет активирование. Активирование и дезактивирование можно прекратить на любой стадии и получить, снизив температуру ниже 1800°K , катод с промежуточными свойствами между чистым и максимально активированным.

Помимо активирования за счет собственных запасов тория в нити, можно достичнуть того же напылением тория на чисто вольфрамовую нить. Для этого

торий испаряют с нити торированного вольфрама, накаливаемой до $T > 2000^{\circ}\text{K}$, расположенной по соседству с активируемой нитью. Зависимость эмиссии активируемой нити от времени активирования напылением представлена качественно на рис. 38. После достижения максимальной эмиссии, при продолжающемся напылении тория на нить, эмиссия начнет падать и, уменьшившись примерно в 10 раз, достигает стационарного значения, уже не меняющегося при дальнейшем напылении.

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

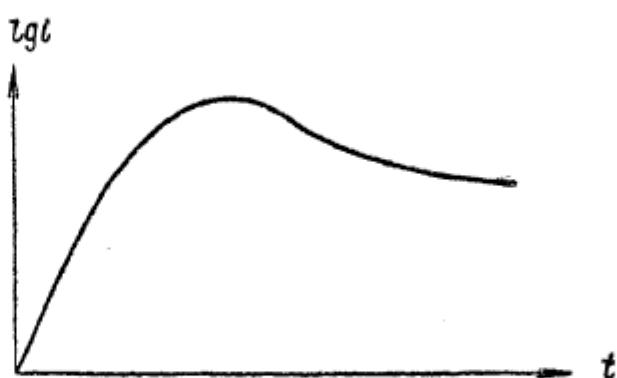


Рис. 38.

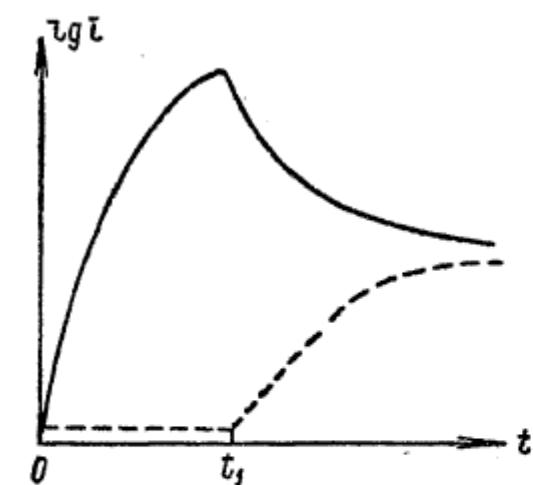


Рис. 39.

Б. "Наука и экспедиция России"

вольфраму. Однако при длительном прокаливании такой ленты ($T \sim 1500-1600^\circ\text{K}$) эмиссия с обеих сторон выравнивается за счет перераспределения атомов тория по обеим сторонам

ленты вследствие перемещения их по поверхности вольфрама (миграция атомов). На рис. 39 схематически изображена эмиссия с обеих сторон ленты: за время t_1 происходит напыление тория, а при $t > t_1$ — миграция.

Температурные характеристики тока эмиссии катода, степень активирования которого возвращает

стает от кривой 1 к кривой 4, изображены на рис. 40. Как видно, и работа выхода и константа Ричардсона уменьшаются по мере повышения степени активирования. Уменьшение работы выхода при активировании следует также из измерений контактной разности потенциалов между ториевыми вольфрамом и какой-нибудь стандартной поверхностью [35].

Вольтамперные характеристики торированного вольфрама в области анодных напряжений, в которой объемный заряд не ограничивает эмиссионный ток, обнаруживают значительные отступления от характерного для чистых металлов нормального эффекта Шоттки, а именно: рост логарифма тока с полем идет значительно быстрее, чем следует по линейному закону (8.8), вплоть до полей приблизительно 10^4 в/см у поверхности катода (аномальный эффект Шоттки). На рис. 41 показан ход $\lg i = f(\sqrt{V_a})$ для различных степеней активирования.

Числа у кривых идут в порядке возрастания

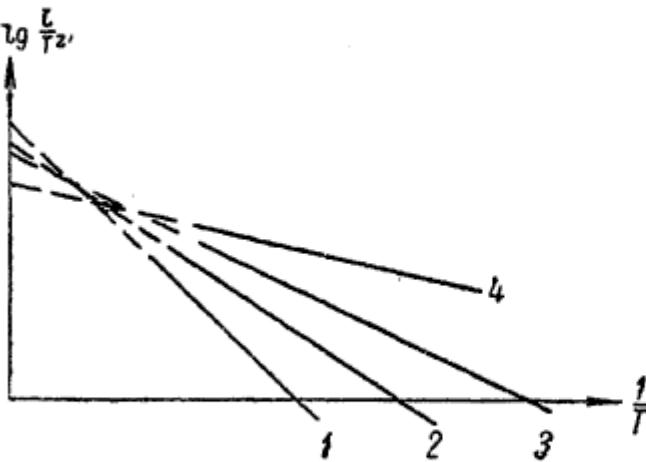


Рис. 40.

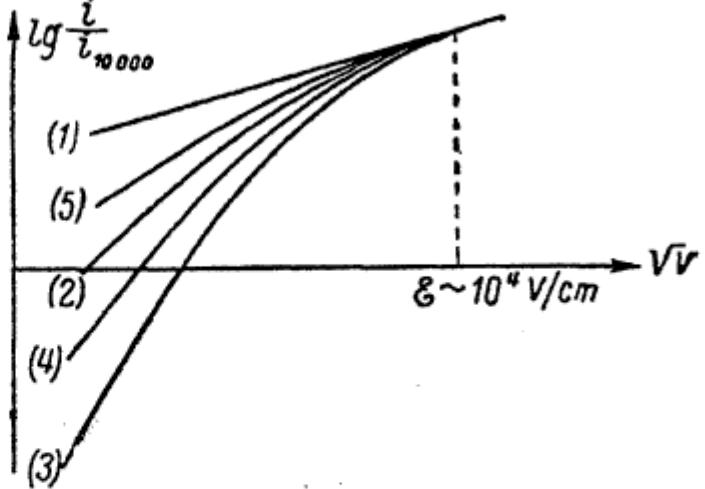


Рис. 41.

активирования. Цифра 1 соответствует чистому вольфраму. Наибольшие отступления от прямой Шоттки имеют место для средних степеней активирования (кривая 3).

Электроннооптические исследования эмиссии торированного вольфрама показали, что плотность эмиссионного тока не одинакова, но значительно отличается для различных элементов поверхности катода. При этом размеры областей, эмиссия которых приблизительно одинакова, примерно совпадают с размерами граней микрокристалликов вольфрама.

Электроотрицательные газы „отравляют“ активированный катод, т. е. если атомы или молекулы этих газов попадают на поверхность катода, эмиссионный ток с него сильно уменьшается.

Изменение термоэлектронных свойств вольфрама при активировании связано, очевидно, с наличием на его поверхности атомов тория, понижающих работу выхода катода. По Ленгмюру [36], каждый атом тория, находящийся на поверхности вольфрама, поляризуется адсорбционными силами и обращается в электрический диполь, отрицательный полюс которого обращен к вольфраму (рис. 42). Совокупность таких диполей

образует двойной электрический слой с моментом pr , где n — число диполей на 1 см^2 , а p — момент отдельного диполя. Скачок потенциала этого двойного слоя $\Delta\varphi = 4\pi pr$ (рис. 43) и понижает работу выхода, т. е. если обозначить работу выхода чистого вольфрама через Φ_W , а покрытого торием через φ , то

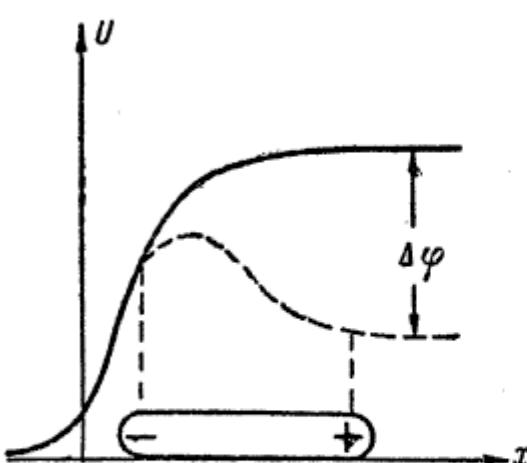


Рис. 43.

$$\Phi_W - \varphi = 4\pi pr. \quad (10.1)$$

По первоначальным представлениям Ленгмюра, наибольшее понижение работы выхода $\Delta\varphi_{\max}$ соответствует мономолекулярному покрытию вольфрама атомами тория, т. е.

$$\Delta\varphi_{\max} = 4\pi pr_1, \quad (10.2)$$

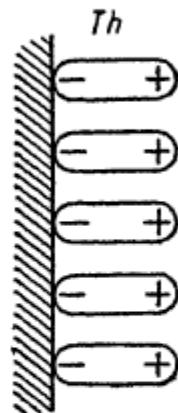


Рис. 42.

где n_1 — число атомов на 1 cm^2 в монослое. При $n < n_1$

$$\Delta\varphi = 4\pi p n = \frac{n}{n_1} 4\pi p n_1 = \Theta \Delta\varphi_{\max}, \quad (10.3)$$

где $\Theta = \frac{n}{n_1}$ 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:

$$i_W = SA_W T^2 e^{-\frac{\epsilon\varphi_W}{kT}}, \quad i_1 = SA_1 T^2 e^{-\frac{\epsilon\varphi_1}{kT}}, \quad i_\Theta = SA_\Theta T^2 e^{-\frac{\epsilon\varphi_\Theta}{kT}},$$

откуда:

$$\frac{i_\Theta}{i_W} = \frac{A_\Theta}{A_W} \cdot e^{-\frac{\epsilon(\varphi_\Theta - \varphi_W)}{kT}} = \frac{A_\Theta}{A_W} e^{\frac{\epsilon}{kT} \Theta \Delta\varphi_{\max}},$$

$$\frac{i_1}{i_W} = \frac{A_1}{A_W} \cdot e^{-\frac{\epsilon(\varphi_1 - \varphi_W)}{kT}} = \frac{A_1}{A_W} e^{\frac{\epsilon}{kT} \Delta\varphi_{\max}},$$

и, следовательно,

$$\Theta = \frac{\ln \frac{i_\Theta}{i_W} - \ln \frac{A_\Theta}{A_W}}{\ln \frac{i_1}{i_W} - \ln \frac{A_1}{A_W}}. \quad (10.4)$$

Ленгмюр полагал, что $A_1 = A_\Theta = A_W$, тогда:

$$\Theta = \frac{\lg i_\Theta - \lg i_W}{\lg i_1 - \lg i_W}. \quad (10.5)$$

Эта же формула также получится, как легко видеть, в предположении, что $\lg A_\Theta$ пропорционально φ_Θ , что приблизительно и имеет место в действительности.

При мономолекулярном покрытии атомы тория располагаются в определенном порядке относительно атомов поверхностных граней кристаллов вольфрама. Атомный радиус атомов тория примерно в полтора раза больше, чем вольфрама, поэтому атомы тория не могут продолжать решетку вольфрама. Числовая

плотность атомов тория в монослое вдвое меньше, чем плотность поверхностных атомов вольфрама (расстояния в $\sqrt{2}$ раз больше).

Расположение атомов тория относительно атомов вольфрама, соответствующее этому предположению, дано на рис. 44. Если это так, то поверхностная плотность атомов

тория равна $n_1 = 7,1 \cdot 10^{14} \frac{1}{cm^2}$.

Измерив на опыте $\Delta\phi_{max}$, можно отсюда найти p — электрический момент атомов тория. Он оказался порядка $\sim 10^{-17} CGSE$.

Предположение о том, что $\Delta\phi$ пропорционально n , однако, не точно. Опыты по активированию нитей испарением тория с соседних нитей, т. е. в условиях, в которых число атомов тория на вольфраме возрастает пропорционально времени испарения, $n = n(t) = at$, показывают, как это иллюстрирует рис. 45,

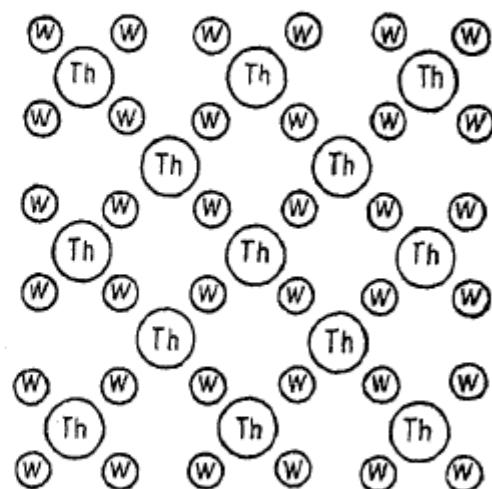


Рис. 44.

что $\ln i$ не линейно меняется со временем, т. е. $\Delta\phi$ не пропорционально истинному покрытию $\Theta' = \frac{n}{n_1}$. Все же значением Θ , определяемым по (10.5), пользуются как условной характеристикой степени активирования, хотя истинное Θ' не равно Θ , определяемому из уравнения Ленгмюра. Если бы второе предположение Ленг-

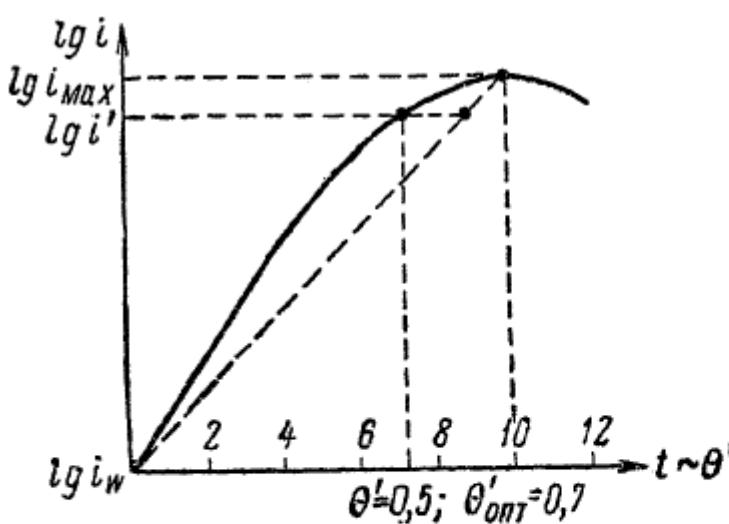


Рис. 45.

мюра о том, что $\Delta\phi_{max}$ 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. 45 достигается за время напыления, составляющее 0,72 от времени напыления,

соответствующего наибольшему току, а $\lg i - \lg i_w$ составляет 0,90 от $\lg i_{\max} - \lg i_w$, т. е. соответствует $\Theta = 0,90$. В действительности, кроме того, оказалось, что наибольшая эмиссия, т. е. $\Delta\Phi_{\max}$, соответствует не $\Theta' = 1$, но $\Theta' = 0,7$, поэтому различие Θ и Θ' еще больше. Например, ток i' на рис. 45 соответствует истинному Θ' , равному 0,5.

Нелинейный ход $\Delta\Phi$ с Θ' и падение $\Delta\Phi$ при $\Theta' > 0,7$ объяснялись деполяризующим действием соседних диполей

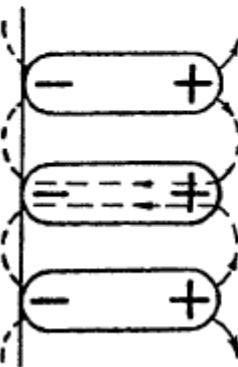


Рис. 46.

тория друг на друга. Действительно, как видно из рис. 46, 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 $4\pi pr(n)$ будет расти медленнее, чем Θ' , а при $\Theta' > 0,7$ эффект

деполяризации окажется сильнее, чем влияние увеличения числовой плотности n , и $\Delta\Phi$ 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 $\Phi_2 = \Phi_{\text{ть}}$ (хотя $A_2 \sim 2A_{\text{Th}}$).

Рассмотрим теперь процессы активирования и дезактивирования вольфрама. При активировании атомы тория, возникающие внутри нити в результате восстановления окиси тория, выходят на поверхность. Повидимому, атомы тория движутся не сквозь микрокристаллики вольфрама, а по межкристаллическим стыкам и микротрецинам кристалликов, мигрируя по поверхности граней вольфрамовых кристалликов. 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 такой энергии $E > U_m$ будет возрастать с температурой по закону: $e^{-\frac{U_m}{kT}}$. Подвижность, следовательно, существенно растет с температурой, а именно, как $e^{-\frac{U_m}{kT}}$.

Если обозначить поверхностную концентрацию атомов тория на поверхности кристалликов вольфрама внутри проволоки через Θ_i (очевидно, что в очагах, где выделился металлический торий, $\Theta_i \gg 1$), а поверхностную концентрацию, т. е. покрытие поверхности катода, через Θ' , то скорость возрастания числа атомов тория на поверхности вследствие миграции будет пропорциональна разности концентраций $\Theta_i - \Theta'$ и подвижности, т. е.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_m = A (\Theta_i - \Theta') e^{-\frac{U_m}{kT}},$$

или, так как $\Theta_i \gg \Theta'$, то

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_m = A \Theta_i e^{-\frac{U_m}{kT}},$$

следовательно:

$$\ln \left(\frac{dn}{dt}\right)_m = \ln A \Theta_i - \frac{U_m}{kT}. \quad (10.6)$$

Из измерений скорости миграции атомов тория по поверхности вольфрама при различных температурах возможно определить U_m ; оно оказалось равным 4,1 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 испаряться, причем, при испарении, каждый атом должен совершить работу против сил, удерживающих его на поверхности вольфрама. Поэтому вероятность испарения также будет возрастать с температурой примерно

по экспоненциальному закону $\omega \approx e^{-\frac{U_\infty}{kT}}$. Очевидно, что $U_\infty > U_m$; результаты измерения U_∞ , произведенные различными авторами, дали не совпадающие значения. Например, по Ленгмюру $U_\infty = 8,8$ эв (для $\Theta = 1$), по Эндрюсу

$U_\infty = 7,7$ эв (упомянем, что работа испарения атомов тория с поверхности куска тория равна $\sim 6,3$ эв, а атомов вольфрама с поверхности вольфрама $\sim 9,6$ эв). Так как $U_\infty > U_m$, то рост вероятности испарения с температурой идет быстрее, чем рост подвижности. Скорость уменьшения числа атомов

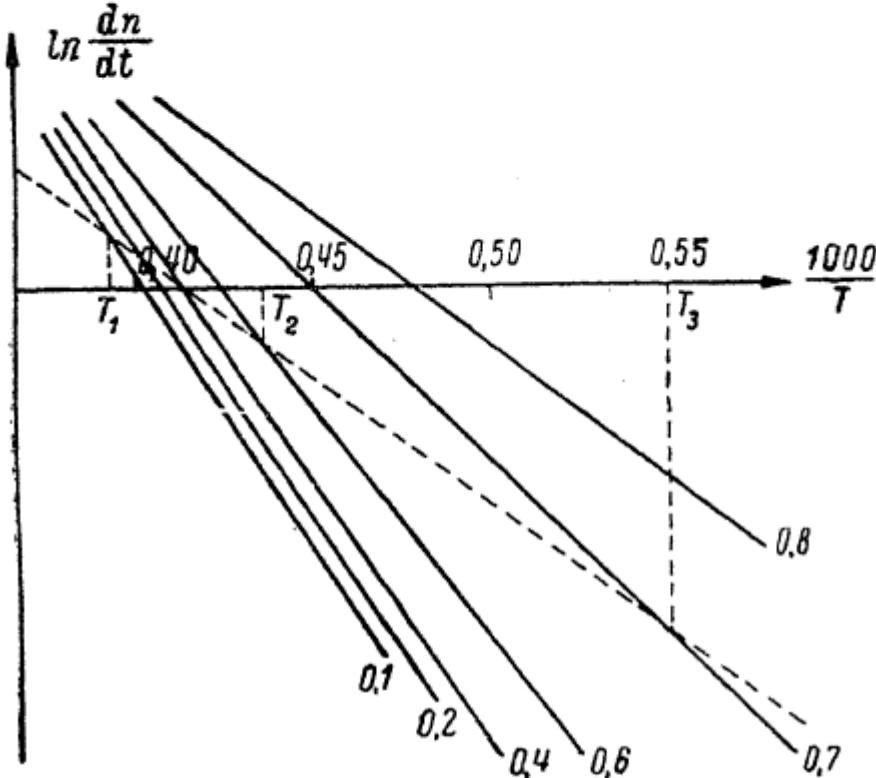


Рис. 47.

тория на поверхности вследствие испарения будет пропорциональна покрытию Θ' и вероятности испарения, т. е.

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_n = B \Theta' e^{-\frac{U_\infty}{kT}},$$

или

$$\ln \left(\frac{dn}{dt} \right)_n = \ln B + \ln \Theta' - \frac{U_\infty}{kT}. \quad (10.7)$$

На рис. 47 схематически изображены сплошными линиями $\ln \left(\frac{dn}{dt} \right)_n$ как функции обратной температуры $\frac{1}{T}$ для нескольких значений покрытия Θ' [соответствующие значения Θ' указаны внизу у прямых $\ln \left(\frac{dn}{dt} \right)_n = f \left(\frac{1}{T} \right)$], а штрихованной

линей—ход $\ln\left(\frac{dn}{dt}\right)_m$ как функция от $\frac{1}{T}$. Если взять дезактивированную нить и нагреть ее до некоторой температуры T_2 , 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:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_n = \left(\frac{dn}{dt}\right)_m.$$

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 накалить 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 $T < 2300^\circ K$ идет с различной скоростью, но в результате эмиттер приводится в одно и то же состояние с $\Theta' \approx 0,7$. Процесс подачи тория на поверхность и испарение 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 почему-то 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 поверхности 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, как упомянуто выше, значительно меньше, чем 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 тория на поверхность, они все успели бы испариться, не образуя сколько-

нибудь заметного покрытия во втором слое. Впрочем, при низких температурах возможно подобрать такой режим, что скорость подачи 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 в 13 раз, 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. 47 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.

Помимо торированного вольфрама, были исследованы и другие системы этого же типа, например MoTh, TaTh, WZr, WU и т. д., обнаружившие во всех отношениях свойства, аналогичные свойствам торированного вольфрама.

§ 11. 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 и оставляют часть поверхности катода чистой, не покрытой торием. Работы выхода областей поверхности, покрытых торием, и частей поверхности из чистого вольфрама не одинаковы. Поэтому между этими частями поверхности есть контактная разность потенциалов, т. е. над поверхностью существует

поле контактных разностей потенциалов (поле пятен). Это поле, как легко видеть, направлено так, что задерживает электроны, эмиттированные областями, покрытыми торием и обладающими малой работой выхода φ_{min} , и, наоборот, ускоряет электроны над чистой поверхностью с большей работой выхода φ_{max} (рис. 48); стрелки на рисунке указывают направления сил, действующих на электрон, а не „силовые линии“.

Поле пятен распространяется от поверхности ме-

талла на расстоянии порядка размеров пятен, т. е. многих атомных диаметров, в то время как почти все поле сил „работы выхода“ сосредоточено на протяжении нескольких атомных диаметров. Поэтому потенциальная энергия электрона в поле сил работы выхода резко меняется на малом расстоянии, в то время как изменение ее в поле пятен растянуто на значительно больших протяжениях. Вследствие этого напряженность поля пятен гораздо меньше напряженности поля сил работы выхода. Поле пятен над элементами с $\varphi = \varphi_{min}$ действует почти так же, как внешнее задерживающее поле между плоскими электродами, и уменьшает силу тока эмиссии приблизительно по закону

$$i_1 = i_0 e^{-\frac{e \Delta V_1}{kT}}, \quad (11.1)$$

где

$$\Delta V_1 = \int_0^{\infty} \mathcal{E}_{1x}(x) dx \quad (11.2)$$

дополнительный потенциальный порог поля пятен. Здесь $\mathcal{E}_{1x}(x)$ — компонента напряженности поля пятен по нормали к поверхности, на расстоянии x от нее. В противоположность этому электроны, эмиттируемые из тех областей катода, для которых $\varphi = \varphi_{max}$, ускоряются силами поля пятен. Однако действие этого ускоряющего поля сводится здесь лишь

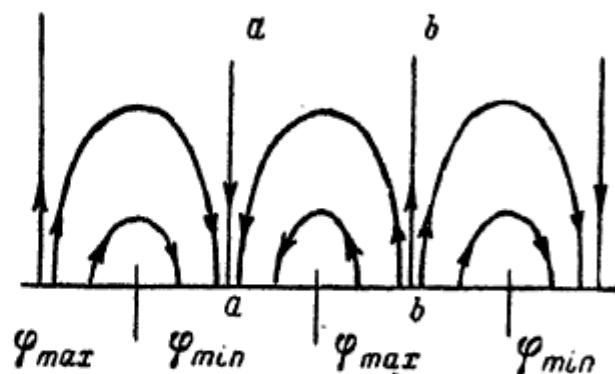


Рис. 48.

к нормальному эффекту Шоттки [см. соответствующую кривую потенциальной энергии (*bb*) на рис. 49], в результате которого сила тока i_2 этих элементов катода немного превышает ее значение i_{20} , которое было бы при отсутствии поля пятен. Включение внешнего ускоряющего поля \mathcal{E}_0 не меняет

качественно картину эмиссии в этих областях; поле \mathcal{E}_0 складывается с полем пятен, вызывая некоторое увеличение тока i_2 , соответствующеециальному эффекту Шоттки в суммарном поле.

Аномальный эффект Шоттки объясняется, по Ленгмюру, быстрым возрастанием тока i_1 , эмиттируемого областями катода с $\varphi = \varphi_{\min}$. Действительно, при включении внешнего электрического

Рис. 49.

поля \mathcal{E}_0 дополнительный порог поля пятен (11.2) превращается в потенциальный барьер, высота которого

$$\Delta V'_1 = \int_0^{x_{\text{кр}}} [\mathcal{E}_{1x}(x) - \mathcal{E}_0] dx \quad (11.3)$$

по крайней мере на величину $\mathcal{E}_0 x_{\text{кр}}$ ниже высоты порога (11.2). Здесь $x_{\text{кр}}$ — то расстояние от поверхности катода, на котором задерживающее поле пятен компенсируется внешним полем \mathcal{E}_0 , т. е. $\mathcal{E}_{1x}(x_{\text{кр}}) = \mathcal{E}_0$. 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 длиннодействующие силы поля пятен.

Соответственно этому $x_{\text{кр}}$ велико, $\Delta V'$ аномально быстро уменьшается с ростом \mathcal{E}_0 , и эмиссионный ток

$$i_1 = i_0 e^{-\frac{\Delta V'_1}{kT}} \quad (11.4)$$

аномально быстро растет.

При достаточно большой величине напряженности внешнего поля $\mathcal{E}_{0,kr} \geq \mathcal{E}_{x1}(0)$, оно компенсирует поле пятен над областями с малой работой выхода и вплоть до самой поверхности катода ($x = 0$) уничтожит барьер поля пятен ΔV_1 . Поэтому дальнейшее возрастание анодного напряжения приведет лишь к нормальному шоттки-эффекту.

При данной контактной разности потенциалов $\varphi_{max} - \varphi_{min}$ характер поля пятен $\mathcal{E}_{x1}(x)$ зависит от размеров областей, покрытых и непокрытых торием; а именно, при малых размерах пятен это поле будет обладать большей напряженностью вблизи поверхности, но будет быстрее убывать

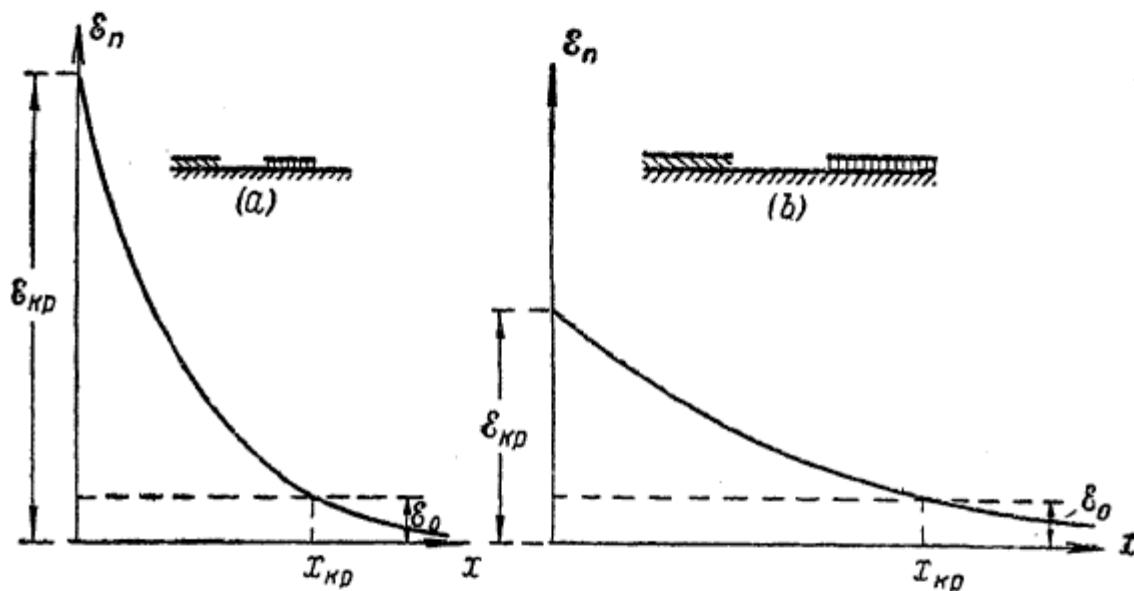


Рис. 50.

с удалением от нее (рис. 50 a), а при больших размерах — поле слабее, чем в первом случае, вблизи поверхности эмиттера, но будет медленнее спадать с удалением от нее (рис. 50 b). В первом случае изменение барьера поля пятен ΔV_1 при данном \mathcal{E}_0 будет меньше, чем во втором случае, и ток будет медленнее возрастать с увеличением анодного напряжения. Значение $\mathcal{E}_{0,kr}$, при котором внешнее электрическое поле скомпенсирует поле пятен вплоть до поверхности катода и при котором аномальный эффект перейдет в нормальный, в первом случае будет больше, чем во втором.

Ленгмюр и Комптон [87] произвели расчет изменения ΔV_1 в зависимости от \mathcal{E}_0 для схематизированного пятнистого катода, в котором пятна с покрытиями $\Theta = 1$ и $\Theta = 0$ имели

форму квадратов и чередовались, как черные и белые квадраты шахматной доски. Оказалось, что для объяснения наблюдающегося на опыте хода $i(V_a)$ надо приписать пятнам размеры порядка 10^{-4} см. Возможность существования столь крупных пятен, содержащих число атомов тория порядка 10^7 , казалась Ленгмюру невероятной, и он отказался от своей теории.

В 1934—1935 гг. Беккер [38] вернулся к этой идеи, полагая, что размеры неоднородностей покрытия близки к размерам микрокристалликов вольфрама, т. е. именно 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. контактная разность потенциалов не обязательно должна быть равна $\varphi_w - \varphi_1$. Для выполнения расчетов он заменил „резкую“ модель пятнистого катода, использованную Ленгмюром, моделью с синусоидальным законом распределения работы выхода по поверхности, т. е. положил

$$\varphi(y, z) = \varphi_0 + \Delta\varphi \cos\left(\frac{\pi}{a}y\right) \cos\left(\frac{\pi}{a}z\right),$$

где a — размеры неоднородностей, а $\Delta\varphi = \frac{1}{2}(\varphi_{\max} - \varphi_{\min})$. При этом φ_{\max} , по Беккеру, может и не соответствовать $\Theta = 1$.

В этом случае без особого труда вычисляется распределение потенциала $V(x, y, z)$ поля пятен и возможно вычислить эмиссионные токи $j(y, z, \mathcal{E}_0) ds$ для различных элементов поверхности при заданном \mathcal{E}_0 , а суммированием этих токов найти полный ток и изменение полного тока с пятнистой поверхностью катода при различных \mathcal{E}_0 .

Вычисления показали, что, подбирая значения $\Delta\varphi$ и a , можно не только добиться правильного общего вида зависимости силы тока от напряженности поля \mathcal{E}_0 и правильного значения \mathcal{E}_{kp} , 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 определившие размеры неоднородностей как раз порядка 10^{-4} см, почти не оставляют сомнений в правильности теории „пятен“.

Так как плотность тока эмиссии резко возрастает с уменьшением работы выхода, то в некоторых случаях можно приблизенно считать, что весь измеряемый ток идет только с областей, для которых $\phi = \phi_{\min}$. В этом случае исследование зависимости тока от анодного напряжения в области аномального эффекта Шоттки позволяет найти напряженность поля пятен $E(x)$ над этими частями поверхности катода с $\phi = \phi_{\min}$, на различных расстояниях x от поверхности. Действительно, измеряя $i(V_a)$, мы можем из формулы (11.1) вычислить барьер поля пятен над областями с $\phi = \phi_{\min}$ как функцию V_a :

$$\Delta V_1(V_a) = \frac{kT}{e} \ln \frac{i_{01}}{i(V_a)},$$

где i_{01} — ток, соответствующий уничтожению барьера поля пятен, т. е. переходу аномального эффекта в нормальный эффект Шоттки.

Зная геометрию электродов, можно из значений V_a вычислить значения E_0 — напряженности внешнего поля над поверхностью катода, т. е. найти $\Delta V_1(E_0)$. Но по формуле (11.3)

$$\Delta V_1(E_0) = \int_0^{x_{kp}} (E_{x1}(x) - E_0) dx = \int_0^{x_{kp}} E_{x1}(x) dx - E_0 x_{kp},$$

откуда

$$\frac{d\Delta V_1(E_0)}{dE_0} = E_{x1}(x_{kp}) \frac{dx_{kp}}{dE_0} - E_0 \frac{dx_{kp}}{dE_0} - x_{kp}.$$

По определению величины x_{kp} , имеем: $E_{x1}(x_{kp}) = E_0$, т. е. первые два члена взаимно сокращаются, и

$$\frac{d\Delta V_1(E_0)}{dE_0} = -x_{kp}.$$

Таким образом, производная полученной из опыта кривой $\Delta V_1(E_0)$, при данном значении E_0 , равна расстоянию x от поверхности катода, на котором напряженность поля пятен $E_x(x)$ равна данному E_0 .

Поле пятен имеет место и над поверхностью чистого металлического поликристаллического катода, если эта поверхность образована гранями микрокристалликов, имеющих различные работы выхода.

§ 12. ЦЕЗИЙ НА ВОЛЬФРАМЕ

Ленгмюр и Кингдон [39] в 1923 г. обнаружили большую термоэлектронную эмиссию вольфрама, находящегося в атмосфере паров цезия малой плотности, даже при сравнительно низких температурах вольфрама. Так, при $T = 690^{\circ}\text{K}$ (т. е. 417°C , нить еще темная) и при упругости паров цезия, соответствующей температуре $t = 30^{\circ}\text{C}$, плотность тока равнялась $j = 10^{-4} \text{a/cm}^2$ (для вольфрама этой температуре соответствует $j \sim 10^{-26} \text{a/cm}^2$)

повышение и понижение температуры вольфрама при данной упругости паров цезия приводило к уменьшению эмиссионного тока. Еще более резкое возрастание эмиссии наблюдалось у окисленного вольфрама в парах цезия, например, при $t = 30^{\circ}\text{C}$ и $T = 1000^{\circ}\text{K}$ $j = 0,35 \text{a/cm}^2$, хотя для чистого вольфрама ток был бы равен 10^{-24}a/cm^2 , а для окисленного (но без паров цезия) — был бы еще меньше.

Температурные характеристики термоэлектронного тока в этих случаях имели

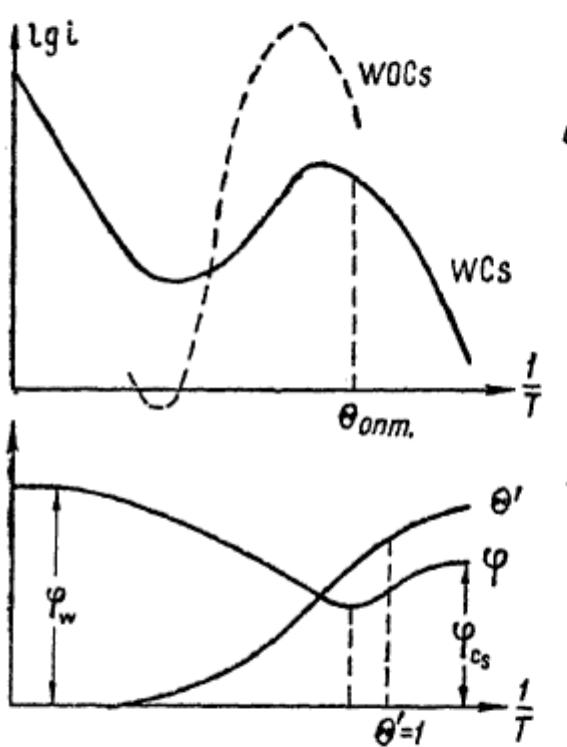


Рис. 51.

вид кривых, изображенных на рис. 51а. Объяснение этих явлений заключается в следующем. 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, уравновешивается числом испаряющихся за то же время. Количество атомов цезия, адсорбирующихся за 1 сек. на 1 cm^2 поверхности вольфрама, пропорционально числу падающих из пара атомов цезия, которое, как известно из кинетической теории газов, равно:

$$J \sim = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{p_{\text{Cs}}}{\sqrt{2\pi k m_{\text{Cs}} T_{\text{Cs}}}},$$

где p_{Cs} — давление, T_{Cs} — температура пара цезия, 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 $e^{-\lambda/kT}$ (здесь λ — теплота испарения цезия с поверхности вольфрама). Таким образом, условие равновесия примет вид:

$$\alpha \frac{p_{Cs}}{\sqrt{T_{Cs}}} = b \Theta'_{Cs} e^{-\frac{\lambda}{kT}}.$$

Чем выше температура катода, тем больше вероятность испарения, и, следовательно, тем меньше равновесное покрытие нити при данной упругости паров цезия. При низких температурах катод покрыт сравнительно толстым слоем атомов цезия и имеет работу выхода, близкую к работе выхода этого металла ($\varphi_{Cs} = 1,87$ эв), но вследствие низкой температуры эмиттирует электроны очень слабо. С повышением температуры нити происходит испарение излишков цезия и установление мономолекулярного, оптимального покрытия; при этом работа выхода падает от φ_{Cs} до φ_{min} (рис. 51 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 начинаетказываться 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 по закону (6.8) для чистого вольфрама. Для окисленного вольфрама оптимальное покрытие и максимум тока наблюдаются при более высокой температуре катода,

так как работа испарения атомов цезия с окисленного вольфрама больше, чем с чистого вольфрама, и, следовательно, нужна более высокая температура, чтобы при том же покрытии достигнуть прежнего значения вероятности испарения и уравновесить тот же поток атомов цезия, падающий из окружающего нить пары (см. пунктирную кривую рис. 51 а).

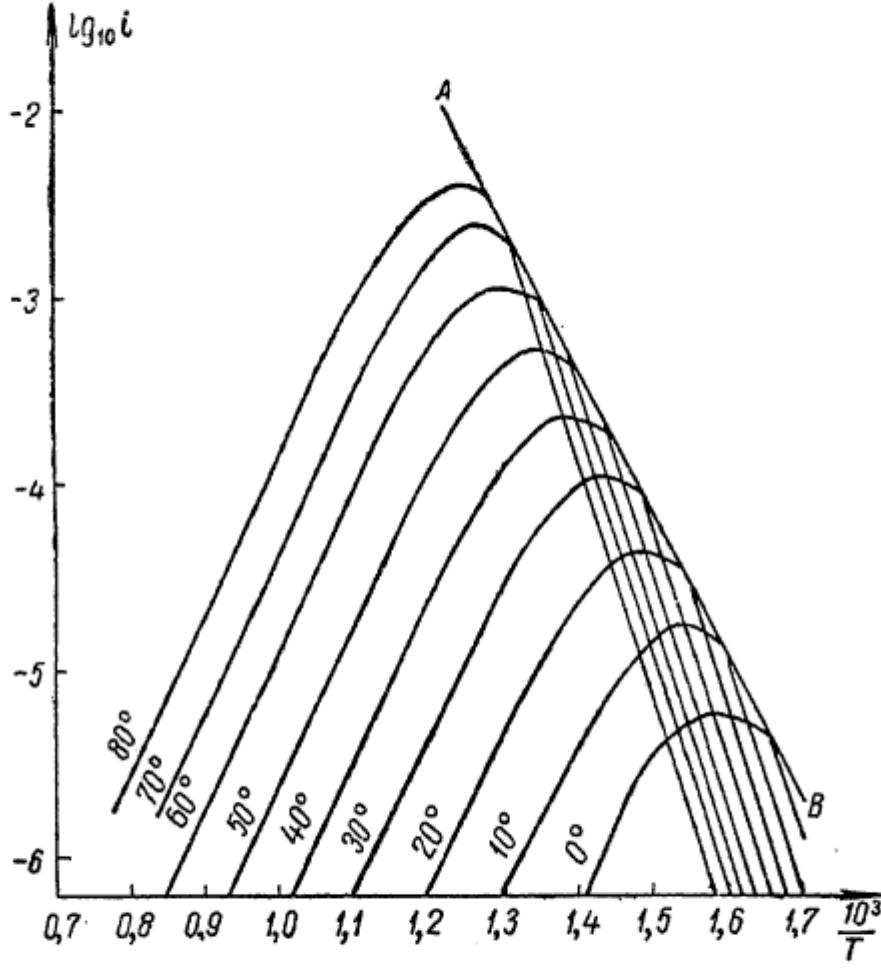


Рис. 52.

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; но при этом и величина максимального тока, в соответствии с повышением температуры катода, будет расти. При данной температуре нити T , чем больше p_{Cs} , а следовательно, и T_{Cs} , тем больше равновесное покрытие Θ_{Cs} . Для $\Theta < \Theta_{opt}$ рост покрытия приводит к уменьшению работы выхода. Поэтому

кривая $i(T)$, соответствующая большей T_{Cs} , идет выше, чем для меньшего T_{Cs} . При $\Theta > \Theta_{opt}$ увеличение покрытия сопровождается возрастанием работы выхода. Поэтому кривая $i(T)$ в области этих покрытий идет тем ниже, чем выше соответствующее ей T_{Cs} . Семейство кривых $\lg i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для ряда температур T_{Cs} , определяющих упругость пара цезия, приведено на рис. 52.

Рассмотрим методы определения термоэлектронных постоянных вольфрама, покрытого цезием. Если нить, находящуюся при некоторой, достаточно высокой температуре T_A (рис. 53), быстро охладить до температуры T_B , соответствующей равновесному значению $\Theta' > \Theta_{opt}$, то покрытие будет увеличиваться, стремясь к равновесному Θ' , соответствующему $T = T_B$. Вследствие адсорбции цезия, работа выхода со временем будет падать, достигнет минимума при $\Theta = \Theta_{opt}$ и затем снова станет

расти [85]. Электронный ток при этом будет возрастать со временем, достигнет максимума (точка B') в тот момент, когда покрытие сделается оптимальным, и затем упадет до постоянного значения (точка B), соответствующего равновесному покрытию $\Theta' > \Theta_{opt}$. Если после этого быстро поднять температуру до T_C , при которой равновесное покрытие $\Theta < \Theta_{opt}$, то начнется испарение цезия, эмиссия будет расти со временем, достигнет максимального значения (точка C') в момент, когда $\Theta' = \Theta_{opt}$, и затем упадет до постоянного равновесного значения (точка C). Точки C' и B' соответствуют эмиссии при температурах T_C и T_B и при одинаковом покрытии $\Theta = \Theta_{opt}$. Построив по ним ричардсонову прямую, можем найти Φ_{min} и A_{opt} . Эта прямая, очевидно, должна касаться равновесной температурной характеристики $\lg \frac{i}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, так как в интервале $T_C - T_B$ есть точка характеристики,

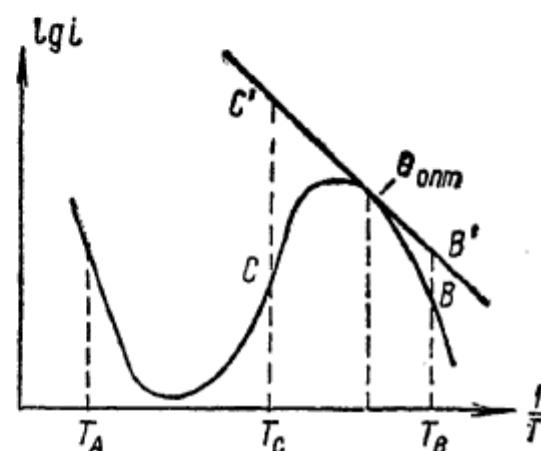


Рис. 53.

соответствующая эмиссии равновесного оптимально покрытого вольфрама при промежуточной температуре.

Величины φ_{\min} и $A_{\text{опт}}$ можно определять другим способом при помощи построения общей касательной к семейству температурных характеристик электронного тока, снятых при различных упругостях паров цезия [41]. Действительно, на каждой кривой есть точка, соответствующая эмиссии равновесного оптимального покрытия $\Theta' = \Theta_{\text{опт}}$, наступающего, как указывалось выше, при различных температурах нити T .

Поэтому семейство кривых

$$\lg \frac{i}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

должно иметь общую касательную, являющуюся ричардсоновой прямой для $\Theta' = \Theta_{\text{опт}}$.

Наконец, третий метод [42] определения φ_{\min} и $A_{\text{опт}}$ сводится к следующему. Если очищенную от цезия нить (прокаливанием до достаточно высокой температуры) быстро охладить до температуры, при которой равновесное Θ' больше $\Theta_{\text{опт}}$, то после этого с течением времени Θ' будет возрастать, стремясь к равновесному значению; при этом электронный ток также будет возрастать, пройдет через максимум при $\Theta' = \Theta_{\text{опт}}$ и затем упадет до равновесного значения (рис. 54).

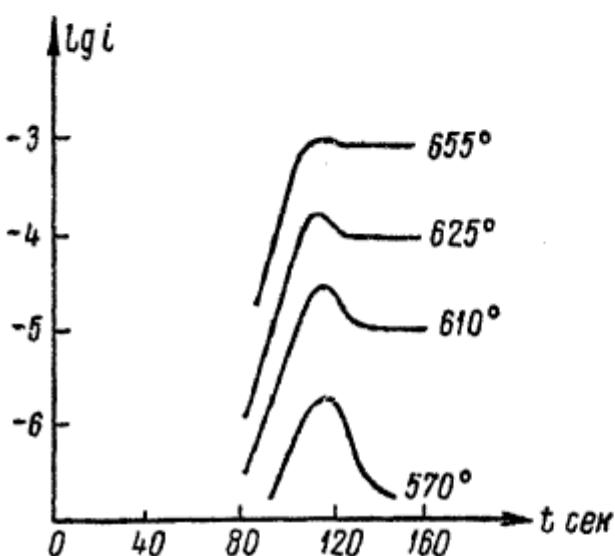


Рис. 54.

Проделав этот опыт для ряда температур нити, мы можем по точкам, соответствующим максимуму тока, построить ричардсонову прямую и определить φ_{\min} и $A_{\text{опт}}$. При этих опытах обнаружилось, что время t , в течение которого ток достигает максимума при данной плотности паров цезия, не зависит от температуры вольфрамовой нити. Это значит, что в этом температурном интервале при $\Theta' < \Theta_{\text{опт}}$ все падающие на поверхность нити атомы цезия адсорбируются на ней и практически не испаряются за время t .

Зная упругость паров цезия, их температуру и время t образования $\Theta_{\text{опт}}$, можно по формулам кинетической теории

газов определить число $n_{\text{опт}}$ атомов, адсорбировавшихся за время τ на 1 cm^2 , соответствующих $\Theta = \Theta_{\text{опт}}$, а сравнивая его с n_1 — числом атомов цезия в мономолекулярном слое, найти истинное $\Theta_{\text{опт}}$; оказалось, что $\Theta_{\text{опт}} = 0,67$.

Результаты измерения Φ_{min} и $A_{\text{опт}}$, полученные различными исследователями и разными методами, заметно расходятся между собой. Для вольфрама, покрытого цезием:

$$\Phi_{\text{min}} \sim 1,5 \text{ в}; \quad A_{\text{опт}} \sim 3 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2.$$

Для окисленного вольфрама, покрытого цезием, имеются две резко отличающиеся друг от друга группы результатов:

$$\text{I) } A \approx 10^{-4} \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2; \quad \Phi_{\text{min}} \sim 0,6 \text{ в};$$

$$\text{II) } A \approx 10^7 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2; \quad \Phi_{\text{min}} \sim 2 \text{ в.}$$

Явления, аналогичные описанным выше, имеют место также в парах рубидия и калия.

§ 13. РАБОТА ВЫХОДА (ОДНОРОДНЫЕ КАТОДЫ) [43]

Понятие „работы выхода“ как меры энергии связи электронов в твердом теле возникло уже на ранних стадиях развития электронной теории металлов. Для объяснения существования „электронного газа“ внутри металла было необходимо 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:

$$\gamma = \int_{-b}^{\infty} f(x) dx. \quad (13.1)$$

Таким образом, в классической теории металлов работа выхода равнялась скачку потенциальной энергии электрона на границе металла. Она равняется наименьшей энергии, которую надо сообщить одному из свободных электронов при температуре электронного газа $T = 0$ для удаления его из металла.

В зоммерфельдовской модели металла понятие работы выхода несколько усложнилось [44]. Интеграл выражения (13.1) определял так называемую „внешнюю работу выхода“ W_a , равную полной глубине потенциального ящика металла. Однако

при температуре электронного газа $T = 0$, в отличие от классической теории, считалось, что все электроны не 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

$$\chi = W_a - W_i, \quad (13.2)$$

но если энергию покоящегося электрона вне металла положить равной нулю, то

$$W_i - W_a = \left(\frac{1}{2m} \xi^2 \right)_{\max} + U = E_{\max},$$

поэтому

$$\chi = -E_{\max}, \quad (13.3)$$

т. е. работа выхода равна взятой с обратным знаком полной энергии верхнего электронного уровня в металле, занятого электроном при температуре электронного газа, равной нулю.

Удаление электрона с уровня E_{\max} не нарушит термодинамического равновесия оставшегося электронного газа при $T = 0$. Удаление электрона с энергией $E < E_{\max}$ потребует сообщения этому электрону энергии $-E$, но для того чтобы привести оставшийся электронный газ в равновесие при $T = 0$, необходимо отнять от него энергию $E_{\max} - E$, т. е. изменение энергии электронного газа при этом также окажется равным χ .

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.

Однако, независимо от модели металла, самый 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 $N'_e = N_p - 1$ электронами при той же температуре. Обозначая энергию первой системы через $E(N_p, N_e)$, а второй — через $E(N_p, N_e - 1)$,

можно записать изменение энергии при удалении одного электрона, т. е. работу выхода при $T = 0$, в следующем виде:

$$\chi = [E(N_p, N_e - 1) - E(N_p, N_e)]_{N_p = N_e, T=0}. \quad (13.4)$$

Это определение работы выхода аналогично определению работы ионизации нейтрального невозбужденного атома [45].

При $T > 0$ изотермическая работа выхода χ' должна определяться аналогично (13.4), т. е.

$$\begin{aligned} \chi'(T) &= [E(N_p, N_e - 1) - E(N_p, N_e)]_{\substack{N_e = N_p \\ T = \text{const}}} = \\ &= -\left(\frac{\partial E}{\partial N_e}\right)_{T=\text{const}}. \end{aligned} \quad (13.5)$$

Обычно работой выхода χ называют несколько иную величину, которая стоит, например, в числителе экспоненты формулы (6.8) и определяется равенством

$$\chi = -E_0 = -\left(\frac{\partial E}{\partial N_e}\right)_{S=\text{const}}, \quad (13.6)$$

где S — энтропия системы.

Здесь E_0 определяет положение уровня электрохимического потенциала по отношению к уровню энергии электрона, покоящегося на бесконечности. Работа χ производится, согласно (13.6), при таком удалении электрона, при котором энтропия системы остается постоянной. Естественно назвать величину χ адиабатической работой выхода.

Заметим, что в (13.5) и (13.6), кроме $T = \text{const}$, или $S = \text{const}$, считается, что и объем системы не меняется, т. е. производные берутся при $V = \text{const}$.

Различие между χ и χ' обычно очень невелико. Имеем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N_e}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial N_e}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial N_e}\right)_T, \quad (13.7)$$

где $F = E - TS$ — свободная энергия системы. Из термодинамики известно, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_e}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial N_e}\right)_S = E_0,$$

а $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N_e}$ (всюду $V = \text{const!}$). Поэтому производная $\left(\frac{\partial S}{\partial N_e}\right)_T$ определяется как:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_e}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial N_e \partial T} = -\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial N_e}\right)_T\right] = -\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{N_e}, \quad (13.8)$$

т. е. (13.7) дает:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N_e}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial N_e}\right)_S - T \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{N_e}. \quad (13.9)$$

Потому имеем:

$$\chi' = \chi + T \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{N_e}. \quad (13.10)$$

Для оценки величины $T \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{N_e}$ рассмотрим, например, модель металла Зоммерфельда. Из (2.17) следует, что

$$T \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{N_e} = T \frac{dW_i}{dT} = -\frac{\pi^2}{6} W_{i0} \left(\frac{T}{T_c}\right)^2, \quad (13.11)$$

т. е.

$$\chi' - \chi = -\frac{\pi^2}{6} W_{i0} \left(\frac{T}{T_c}\right)^2. \quad (13.12)$$

При $W_{i0} \sim 10$ эв и $T = 1000^\circ\text{K}$ эта разница составляет примерно 0,003 эв.

Таким образом, из (13.10) следует, что температура системы электронов останется неизменной, т. е. тепловое равновесие системы не нарушится, если удалить электрон, занимающий уровень

$$-\chi' = E_0 - T \cdot \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{N_e, V}. \quad (13.13)$$

При удалении же электрона с любого другого уровня температура тела, вообще, изменится (как нетрудно показать — на величину $\frac{\chi' - \varphi}{C_v}$, где φ — работа удаления с данного уровня, а C_v — теплоемкость металла). Так, удаление электрона с уровня электрохимического потенциала ($\varphi = -E_0$) повышает температуру на величину $\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{N_e, V}$.

Для того чтобы распространить определение изотермической работы выхода (13.5) и на случай полупроводников, его нужно несколько видоизменить. В металле уровень электрохимического потенциала и близкий к нему уровень — χ' лежат в зоне проводимости, т. е. существуют электроны, энергия которых совпадает с этим уровнем — χ' , и поэтому удаление одного электрона, не вызывающее нарушения термодинамического равновесия оставшихся, возможно. В полупроводниках, в общем случае, нет электрона с энергией — χ' , приблизительно равной уровню электрохимического потенциала (этот уровень лежит в запрещенном интервале энергий) и поэтому удаление одного электрона из имеющихся в нейтральном полупроводнике неизбежно приводит к нарушению равновесия, к изменению температуры оставшихся электронов (удаление электрона из зоны проводимости — к охлаждению, а с уровней основной зоны — к нагреванию оставшихся электронов). Возможно, однако, удалить из полупроводника некоторое число n электронов: часть из состояний с энергией выше уровня электрохимического потенциала, часть — с более низкими уровнями так, чтобы оставшаяся система электронов оказалась в равновесии при той же температуре. Изменение энергии системы, отнесенное к одному удаленному электрону, будет в этом случае изотермической работой выхода, т. е.

$$\chi' = \frac{1}{n} [E(N_p, N_e - n) - E(N_p, N_e)]_{N_p = N_e, T = \text{const.}} \quad (13.14)$$

Одно из первых объяснений физической природы работы выхода металлов было предложено Дебаем и Шоттки, рассматривавшими ее как работу, совершающую против сил взаимодействия электрона с индуцированными им на поверхности металла зарядами, т. е. против поляризационных сил [46]. Мы рассмотрели это объяснение в § 8.

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“

поверхность, привело к выражению, совпадающему с формулой (8.2) [47].

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 [48]. „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. Таким образом, полный скачок потенциальной энергии электрона на границе металла складывался из момента этого двойного слоя, умноженного на 4π и на заряд электрона, и скачка потенциальной энергии, обусловленного поляризационными силами. Было показано, что скачок потенциальной энергии в двойном слое при этом должен быть равным кинетической энергии электронов, соответствующей границе Ферми W_i , т. е. работа выхода $\chi = W_a - W_i$ попрежнему сводилась к работе против поляризационных сил.

Существование двойного электрического слоя на границах металла должно иметь место и с точки зрения современной теории твердого тела [49]. Плотность электронного облака $\rho(x, y, z) = \Psi\Psi^*$ внутри кристалла есть периодическая, с периодом 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 — 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 поверх-

ностная плотность зависят от структуры поверхности грани данного кристалла, и поэтому моменты двойных слоев различных граней одного кристалла могут быть неодинаковы.

Смолуховский сделал попытку количественного вычисления моментов двойных слоев для различных граней кристалла вольфрама [50]. Он учитывал при этом не только расширение электронных облаков, но и эффект сглаживания их, а также „стекание“ в промежутки между поверхностными атомами для граней с неплотной упаковкой. Разности вычисленных им моментов двойных слоев для нескольких граней не находятся в достаточно удовлетворительном соответствии с разностями работ выхода этих граней, найденных на опыте.

Опыт показывает, что если металл покрыть пленкой другого металла толщиной в два атомных слоя, то работа выхода будет равняться работе выхода металла покрытия, независимо от металла-подложки [51]. Таким образом, работа выхода определяется не объемно-структурными свойствами эмиттера, но лишь структурой его поверхностного слоя, хотя нередко можно встретить утверждение о том, что χ определяется и объемной структурой металла [52]. Из определения работы выхода (13.4) нетрудно объяснить эту независимость работы выхода от объемных свойств металла.

По теореме вириала полная энергия E системы частиц, которые взаимодействуют по закону Кулона, связана со средним значением потенциальной энергии U электронов в металле соотношением

$$E = \frac{1}{2} \bar{U},$$

но среднее значение потенциальной энергии электронов в кристалле равно:

$$\bar{U} = s \int_{\tau} V(x, y, z) \rho(x, y, z) d\tau,$$

где $\rho(x, y, z)$ — плотность электронного облака в некоторой точке (x, y, z) , а $V(x, y, z)$ — потенциал в той же точке; интегрирование производится по всему объему кристалла. Этот интеграл, очевидно, можно представить как сумму интегралов, взятых по объемам τ_a отдельных ячеек кристалла. Но внутри кристалла $\rho_s(x, y, z)$ и $V_s(x, y, z)$ — периодические функции с периодом, равным периоду решетки.

Поэтому интегралы по всем внутренним ячейкам $\int_{\tau_a} V_s \rho_s d\tau$ будут одинаковы. В поверхностных ячейках как $\rho_f(x, y, z)$, так и $V_f(x, y, z)$ будут отличаться от $\rho_s(x, y, z)$ и $V_s(x, y, z)$ и соответствующие интегралы $\int_{\tau_a} V_f \rho_f d\tau$ не будут равны $\int_{\tau_a} V_s \rho_s d\tau$.

Вследствие периодичности строения поверхности кристалла все поверхностные ячейки его также можно разбить на некоторое число q групп одинаковых ячеек. Поэтому:

$$\bar{U} = n_s \cdot e \int_{\tau_a} V_s \rho_s d\tau + \sum_{i=1}^q n_{fi} \cdot e \int_{\tau_a} V_{fi} \rho_{fi} d\tau, \quad (13.15)$$

где n_s — число внутренних ячеек, n_{fi} — число поверхностных ячеек i -того сорта в кристалле.

Удаление электронов из металла не вызывает, как известно, его объемной электризации, и заряд на проводнике располагается только на его поверхности. Поэтому при удалении электронов полные заряды внутренних ячеек кристалла $\int_{\tau_a} \rho'_s d\tau$

не изменяются и останутся равными $\int_{\tau_a} \rho_s d\tau$. Изменяются лишь заряды поверхностных ячеек $\int_{\tau_a} \rho'_f d\tau$. Интегралы по внутренним ячейкам $\int_{\tau_a} V'_s \rho'_s d\tau$ при этом также останутся неизменными.

Действительно, хотя V'_s и ρ'_s и будут отличны от V_s и ρ_s , однако это перераспределение поля и зарядов будет очень мало при удалении одного электрона из макроскопического куска металла. А так как равновесному состоянию электронов в металле соответствует минимум энергии, то малое перераспределение ρ и V не приведет к изменению $\int_{\tau_a} V'_s \rho'_s d\tau$. Для

поверхностных ячеек, полный электронный заряд которых

уменьшится, изменение $\int \limits_{\tau_a} V_{fi} p'_{fi} d\tau$ будет существенно. Поэтому полное изменение средней потенциальной энергии системы при удалении электрона сводится к изменению лишь второго слагаемого в (13.15):

$$\Delta \bar{U} = \sum_{i=1}^q \varepsilon n_{fi} \Delta \left[\int \limits_{\tau_a} V_{fi} p_{fi} d\tau \right].$$

Следовательно, и изменение полной энергии системы электронов, равное по (13.4) работе выхода, будет равно:

$$\Delta E = \chi = \frac{1}{2} \Delta \bar{U} = \frac{1}{2} \varepsilon \sum_{i=1}^q n_{fi} \Delta \left[\int \limits_{\tau_a} V_{fi} p_{fi} d\tau \right]. \quad (13.16)$$

Таким образом, χ будет определяться свойствами лишь наружных слоев металла.

Если слой вещества, нанесенного на металл, представляет собой полупроводник, то влияние материала подложки на работу выхода оказывается при толщинах, больших чем два атомных слоя [58]. В этом случае поле контактной разности потенциалов металла — полупроводник проникает в глубь полупроводника на глубину многих атомных слоев (см. § 8), изменяя в них V_s и p_s . Если слой полупроводника толще, чем глубина проникновения контактного поля, то в поверхностных ячейках распределения потенциала V_{fi} и заряда p_{fi} будут такие же, как в сплошном слое полупроводника. Работа выхода тогда оказывается равной ее значению для этого полупроводника. Если же контактное поле проникает до наружных слоев покрытия, то оно изменяет V_{fi} и p_{fi} в ячейках этих слоев. Вследствие этого и работа выхода окажется отличной от работы выхода материала покрытия, взятого сплошным куском.

При удалении электронов из диэлектрического кристалла заряд может оставаться локализованным, не распределяясь по поверхности, и поэтому работа выхода будет определяться и объемной структурой эмиттера. Если же эмиттер является телом с очень малой электронной проводимостью, то после удаления электронов, локализованный заряд будет нейтрализован некоторой системой токов в теле, и окончательное

состояние окажется подобным рассмотренному выше состоянию поверхности заряженного тела. Разность энергетических состояний не будет, однако, определяться только структурой поверхности, как в металле, так как система токов выделит в кристалле некоторое джоулево тепло. Поэтому энергия, необходимая для удаления электрона из такого тела, не равна изотермической работе выхода по (13.5) [энергия колебаний ионов решетки не включена в выражение (13.5)], но больше на величину этого тепла, складываясь из изменения энергии электронной конфигурации кристалла и изменения энергии теплового движения ионной решетки. Очевидно, что второе слагаемое, 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, которая может зависеть и от объемной структуры металла, остается неравной нулю.

Нетрудно понять происхождение этой необратимой части работы выхода с точки зрения сил электрического изображения. Заряд e , расположенный перед проводящей плоскостью, вызывает в электростатическом случае поверхности 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 $E(x, y, z, t)$, 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 с зарядами σ на поверхности не будет

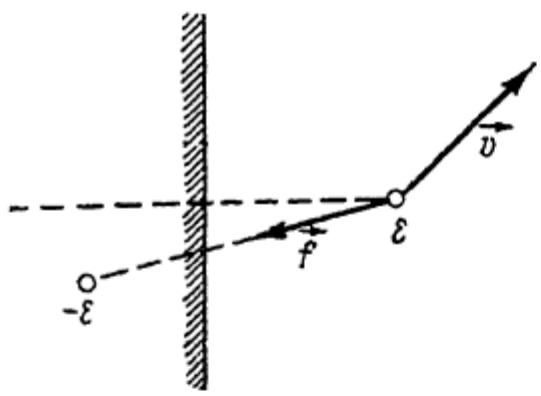


Рис. 55.

ненулевой. Заряд e , расположенный перед проводящей плоскостью, вызывает в электростатическом случае поверхности 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 $E(x, y, z, t)$, 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 с зарядами σ на поверхности не будет

равна $\epsilon^2/4x^2$, соответствующей взаимодействию с зарядами $\sigma_0(y, z, t)$. Можно показать, что при незначительных отклонениях σ от σ_0 , т. е. при $\sigma - \sigma_0 \ll \sigma_0$, последнее эквивалентно взаимодействию заряда ϵ с равным ему по величине и противоположным по знаку зарядом $\epsilon' = -\epsilon$, расположенным не в точке зеркального изображения, соответствующего мгновенному положению заряда ϵ , но в точке, соответствующей изображению более раннего по времени положения заряда ϵ (рис. 55). Движение электрического изображения как бы отстает от движения заряда. Величина этого отставания зависит от скорости движения заряда ϵ и от электропроводности металла λ , определяющей быстроту релаксационных процессов в нем. Работа $\epsilon\varphi$ против сил взаимодействия с „отстающим“ электрическим изображением, естественно, отличается от вычисленной по Шоттки работы $\epsilon\varphi_0$. Мы произвели расчет этой работы и пришли к следующему выражению:

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_0} = \frac{\epsilon}{10\sqrt{2\pi\lambda}\sqrt{m}} \frac{1}{a^{3/2}} \left(1 + \frac{5}{2} \frac{E_{x\infty}}{\varphi_0}\right), \quad (13.17)$$

где $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$, a — нижняя граница интеграла (8.2), а $E_{x\infty} = \frac{1}{2}mv_{x\infty}^2$, причем $v_{x\infty}$ — нормальная составляющая скорости эмиттированного электрона на бесконечности [54].

Помимо торможения нормальной составляющей скорости, сила взаимодействия „отстающего“ изображения изменяет и тангенциальную составляющую скорости. Расчет дает для эффекта „тангенциальной работы выхода“ выражение:

$$\frac{\Delta E_y}{E_y} = \frac{\epsilon}{24\sqrt{2\pi\lambda}\sqrt{m}} \frac{1}{a^{3/2}} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{E_{x\infty}}{\varphi_0}\right), \quad (13.18)$$

где $E_y = \frac{1}{2}mv_y^2$, причем v_y — тангенциальная составляющая скорости электрона внутри металла, а $\Delta E_y = \frac{1}{2}m(v_y^2 - v_{y\infty}^2)$, если $v_{y\infty}$ — тангенциальная составляющая скорости на бесконечности.

Определяя a из формулы (8.2) и подставляя для λ табличные данные для вольфрама, получим значения, представленные в табл. 2.

Таблица 2

T°K	500	1000	2000	3000
Δφ вольт	0,004	0,10	0,23	0,37
$\frac{\Delta E_y}{E_y} \%$	0,5	1,2	2,6	4,4

Конечно, произведенные расчеты неточны и имеют значение лишь для приближенной ориентации в порядках величин рассматриваемых эффектов. В частности, для малых областей металла, в которых при малых расстояниях электрона сосредоточено поле токов, и при быстроте изменения этого поля со временем, соответствующей движению электрона на этих малых расстояниях, обычный коэффициент электропроводности не будет вполне характеризовать быстроту релаксации.

Необратимая часть работы выхода будет сказываться в явлениях эмиссии электронов, но контактное равновесие, очевидно, от нее зависит не будет.

Работа выхода определенной грани кристалла не есть постоянная величина, но является функцией температуры тела. Проблема температурной зависимости работы выхода впервые была поставлена в связи с расхождением теоретического значения константы Ричардсона для металлов

$$A = 120 \text{ } a/cm^2 \cdot \text{град}^2,$$

вытекающего из теории Зоммерфельда, и значениями ее, получаемыми на опыте. Считали возможным [55] объяснить это, допустив, что работа выхода χ меняется с температурой, и полагая в первом приближении:

$$\chi = \chi_0 + \alpha T. \quad (13.19)$$

Подставляя это в уравнение (6.8), найдем:

$$i = A_0 e^{-\frac{\alpha}{k} T^2} e^{-\frac{\chi_0}{kT}} = AT^2 e^{-\frac{\chi_0}{kT}}, \quad (13.20)$$

т. е. наклон ричардсоновой прямой определит не работу выхода при температурах опыта, но величину, соответствующую температуре абсолютного нуля, а найденная на опыте A будет

отличаться от A_0 в $e^{-\alpha/k}$ раз. Это рассуждение нуждается, однако, в уточнении. Коэффициент α не может быть постоянным во всем диапазоне температур, так как при $T \rightarrow 0$ по теореме Нернста и α должно стремиться к нулю [58]. Считая температурный коэффициент α постоянным в некотором ограниченном интервале температур около T_0 , можно написать

$$\chi(T) = \chi(T_0) + \alpha(T - T_0), \quad (13.21)$$

что при подстановке в уравнение (6.8) дает:

$$i = A_0 e^{-\frac{\alpha}{k} T^2} e^{-\frac{\chi(T_0) - \alpha T_0}{kT}} = AT^2 e^{-\frac{\psi}{kT}}, \quad (13.22)$$

т. е. наклон ричардсоновой прямой равен не работе выхода при $T = 0$, но значению $\psi = \chi(T_0) - \alpha T_0$, получаемому линейной экстраполяцией работы выхода из области температур, где производились измерения эмиссии, к температуре абсолютного нуля (эффективной работе выхода) (рис. 56).

Вспоминая, что стоящая в показателе степени адиабатическая работа выхода χ равна $-E_0$, можем написать:

$$\psi = -E_0(T_0) + \left(\frac{dE_0}{dT}\right)_{T_0} T_0$$

или, учитывая (13.10):

$$\psi(T_0) = \chi'(T_0),$$

т. е. эффективная работа выхода есть изотермическая работа выхода при температуре T_0 .

Таким образом, при наличии температурной зависимости работы выхода наклоны ричардсоновых прямых не позволяют определить адиабатического значения этой величины. Это обстоятельство не дает возможности обнаружить и само возрастание χ с температурой, например, сравнением фотоэлектрических определений, дающих работу выхода при комнатных температурах, и термоэлектронных измерений, дающих лишь эффективные работы выхода. В частности, необратимая часть работы выхода, малая при комнатных температурах и

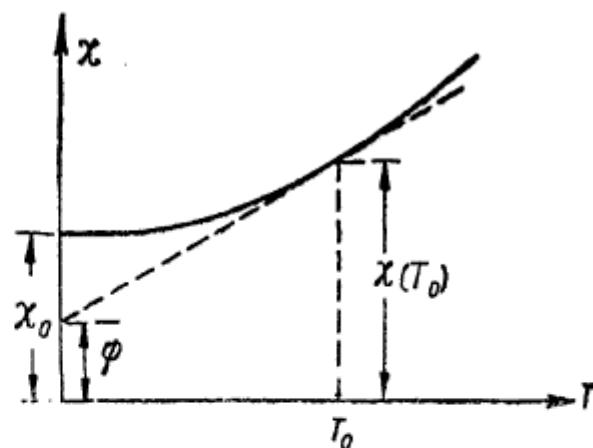


Рис. 56.

почти линейно возрастающая с T (вместе с сопротивлением металла), не скажется на эффективной работе выхода, но лишь — на температурном коэффициенте работы выхода.

Теория температурного коэффициента работы выхода для зоммерфельдовской модели металла сводится к следующему [57].

Граница Ферми по (2.16) равна

$$W_i = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/2},$$

где n — числовая 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, обусловливающих 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. Однако другие авторы приходят к выводу, что изменение W_i медленнее изменения W_a , и знак температурного коэффициента у них получается отрицательным.

Зависимость W_i от температуры, даваемая вторым членом в (2.17), для зоммерфельдовской модели дает изменение χ с температурой примерно на порядок меньше, чем вызываемый эффектом теплового расширения. В общем случае положение уровня электрохимического потенциала E_0 изменяется с температурой по закону [58]:

$$E_0(T) = E_0(0) - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d \ln Z}{dE} \right)_{E=E_0} kT^2, \quad (13.23)$$

где $Z(E)$ — плотность состояний, соответствующая энергии (E); это и дает для приближения „свободных электронов“ выражение (2.17).

Так как обычно $\frac{d \ln Z}{dE} > 0$, то $\frac{dE_0}{dT} < 0$, а поэтому смещение E_0 , даваемое вторым членом (13.23), приводит также к увеличению работы выхода. Однако для металлов, у которых заполнена электронами большая часть зоны, $\frac{d \ln Z}{dE} < 0$,

и поэтому $\frac{dE_0}{dT} > 0$. При этом, если незаполненная часть зоны невелика, то абсолютное значение изменения E_0 , даваемое вторым слагаемым (13.23), может оказаться больше, чем эффекты, рассмотренные выше, и температурный коэффициент работы выхода может стать по этой причине отрицательным. Дело особенно осложняется, если имеет место перекрытие зон [59] и переход электронов из состояний одной зоны в другую с ростом температуры.

Экспериментальные исследования температурной зависимости работы выхода чистых металлов производились с использованием той или иной разновидности метода контактной разности потенциалов при изменении температуры одного из электродов [60]. В то время как подобные исследования для сложных катодов (где, впрочем, температурная зависимость работы выхода имеет другую природу) дают удовлетворительно совпадающие результаты, для чистых металлов различные исследования не получают согласия даже в знаке температурного коэффициента. Заметим, что все эти исследования производились с поликристаллическими электродами.

Не менее сложно обстоит дело с температурным коэффициентом работы выхода полупроводниковых катодов. Уже для полупроводникового термокатода, рассмотренного в конце § 4, уровень электрохимического потенциала E_0 существенно зависит от температуры [см. (4.6)], и поэтому числитель показателя степени в экспоненциальном члене уравнения Козляковской (6.13) не равен работе выхода. Для примесного полупроводника, в котором нельзя игнорировать возбуждение электронов из основной зоны, как видно из рис. 17, зависимость работы выхода от температуры еще усложняется и усиливается. Для случая, приведенного на рис. 17, температурный коэффициент работы выхода $d\chi/dT$ должен быть порядка (2—5) 10^{-4} в/град. Однако опыты по исследованию изменения с температурой работы выхода кремния и герmania по контактной разности потенциалов ожидаемого изменения не обнаружили [61]. Повидимому, этот результат можно объяснить, если учесть наличие поверхностных состояний у этих полупроводников.

Вообще, вопрос о работе выхода полупроводников еще не достаточно изучен и нуждается как в теоретических, так и в экспериментальных исследованиях.

§ 14. РАБОТА ВЫХОДА (ПЛЕНОЧНЫЕ КАТОДЫ)

Над всеми элементами неоднородной поверхности (различные грани микрокристаллов, области с различными покрытиями чужеродными атомами) реального эмиттера существует поле контактных разностей потенциалов, создающее дополнительную часть работы выхода, которую мы будем называть барьером поля пятен $e\Delta V(y, z)$. 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 $e\varphi(y, z)$. Работу удаления электрона через данный элемент на бесконечность будем называть полной работой выхода $e\Phi(y, z)$ этого элемента. Очевидно, что

$$\Phi(y, z) = \varphi(y, z) + \Delta V(y, z). \quad (14.1)$$

Локальная работа выхода элемента поверхности катода, покрытого слоем чужеродных атомов (адсорбированных атомов — „адатомов“), отличается от работы выхода чистой поверхности. По Ленгмюру, как указывалось выше, это различие равняется скачку потенциала электрического двойного слоя, создаваемого поляризованными адатомами $\Delta\varphi = 4\pi npr$, где r — электрический момент каждого отдельного адатома, а n — их числовая поверхностная плотность.

Нам кажется, однако, что эти соображения, встречающиеся и в ряде более поздних работ, не вполне правильны, так как в них содержится сомнительное предположение, что слой чужеродных атомов оставляет неизменным взаимодействие электрона с металлом подкладки, характеризуемое работой выхода ее φ_0 , и сводит все действие слоя адатомов к ускорению электронов в электрическом поле двойного слоя. В действительности, наличие чужеродных атомов на поверхности

металла изменит характер электронного облака на границе катода. При этом изменение энергии электронного облака, соответствующее удалению из тела электрона и определяющее по (13.16) работу выхода, нельзя свести к сумме возрастания энергии электронного облака неизмененного металла подкладки и к работе перемещения сквозь двойной слой, образованный адатомами.

Адсорбция атома на поверхности металла может вызвать не только перераспределение электронного облака в адатоме, приводящее к появлению у него дипольного момента, но и частичную ионизацию его [62]. 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_s зоны проводимости, соответствуют электронные облака, плотность которых $p(x, y, z)$ отлична от нуля как внутри металла, так и в области адатома. При этом интеграл $v_s = \int_{\text{ад}} p_s(x, y, z) dv$, взятый по

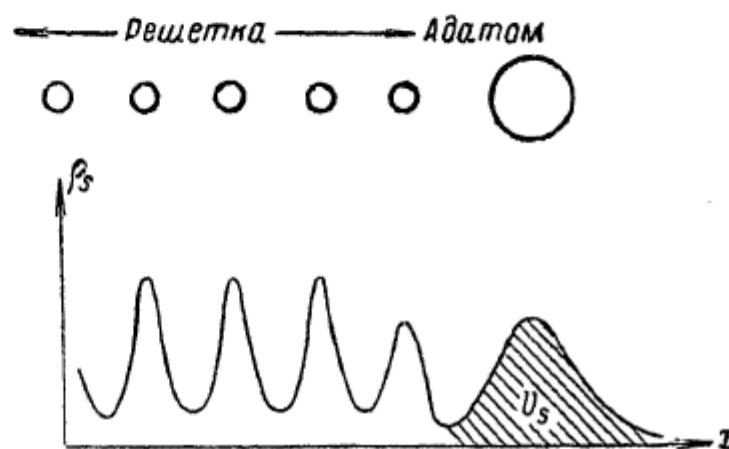


Рис. 57.

объему адатома, пропорционален вероятности нахождения электрона с энергией E_s в пределах адатома, а v_s дает долю заряда этого электрона, нейтрализующего положительный заряд атомного остатка адатома (рис. 57). Эта доля для данного E_s зависит от вида p_s для системы металл—адатом, т. е. от

природы металла и адатома. Для каждой такой системы v_s имеет наибольшее значение для некоторого состояния электрона, соответствующего энергии E_m , и убывает для больших и меньших E_s . Иначе говоря, кривая зависимости вероятности нахождения электрона в пределах адатома от энергии E_s имеет максимум при $E_s = E_m$, положение которого определяется природой адатома и металла (рис. 58).

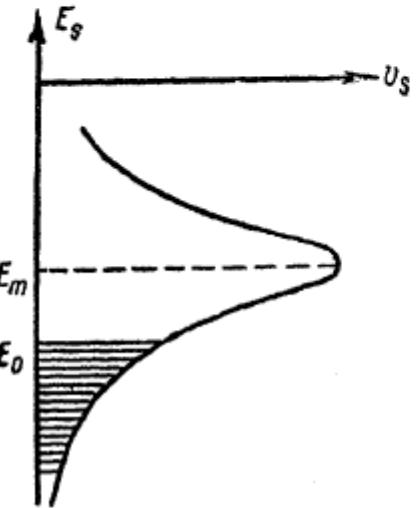
Полный отрицательный заряд, нейтрализующий заряд атомного остатка, равен сумме указанных выше интегралов, т. е.

$$e \sum_{s \text{ ад}} \int \rho_s dv,$$

где суммирование производится по всем s , 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 адатом заряжен положительно, во втором — отрицательно, причем заряд его может составлять любую долю заряда электрона.

Герни считает, что уровень — E_m совпадает с работой ионизации адатома и что заполнение электронами уровней до E_m соответствует значению $e \sum_{s \text{ ад}} \int \rho dv$, равному e . Поэтому, если уро-



вень электрохимического потенциала металла E_0 лежит выше E_m (т. е. ионизационный потенциал адатома V_i больше работы выхода металла ϕ), то адатом будет обладать избытком отрицательного электронного заряда над положительным зарядом атомного остатка, т. е. будет заряжен отрицательно, в случае же $V_i < \phi$, заряд адатома будет положителен (рис. 58) (подробнее мы рассмотрим этот вопрос в § 24). 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 адатоме — eV_i , лежит ниже дна зоны проводимости твердого тела, то в системе металл — адатом будут иметься, с одной стороны, состояния электронов, соответствующие полосе проводимости металла, для которых $p_s(x, y, z)$ отличны от нуля только в твердом теле (т. е. дающие $v_s = 0$), и, с другой стороны, одно состояние, соответствующее $E_a = -eV_i$. Плотность электронного облака p_a этого состояния отлична от нуля только в области адатома, т. е. соответствующий интеграл $v_a = 1$, и поэтому адатом окажется нейтральным. Однако, если адатомы обладают средством к электрону, равным eS , таким, что уровень — eS оказывается лежащим против уровней полосы проводимости, то величины v_s , соответствующие состояниям электронов в этой зоне, опять отличны от нуля. Электронный заряд адатома в этом случае будет всегда больше e , вследствие того, что сумма $e \sum v_s$, взятая по состояниям зоны проводимости, занятых электронами, дает избыток отрицательного заряда сверх значения $ev_a = e$, необходимого для нейтрализации положительного заряда атомного остатка, и адатом окажется отрицательно заряженным.

Действительно, атомы, обладающие заметным средством к электрону, такие как кислород и галоиды, адсорбированные на металлах, повышают их работу выхода.

Изложенные представления позволяют дать некоторые качественные соображения о состоянии адатомов и об изменении работы выхода лишь для малых покрытий, когда взаимным влиянием соседних адатомов можно пренебрегать.

Очевидно, что характер электронных облаков в адатомах определяется не только природой адатома и подложки, но и наличием соседних адатомов. Для изолированного адатома лишь с одной наружной стороны граничные условия совпадают с граничными условиями для атомов в наружном слое сплошного куска этого вещества. Поэтому в этом случае $p_s(x, y, z)$ в адатомах могут очень существенно отличаться от таковых для поверхностных атомов сплошного куска, а работа выхода металла, покрытого слоем адатомов, может сильно отличаться от работы выхода вещества адсорбата, взятого сплошным куском. В мономолекулярном слое граничные условия в адатоме уже лишь со стороны подложки отличны от граничных условий в поверхностных атомах сплошного куска адсорбата, поэтому и характер распределения плотностей $p_s(x, y, z)$ в

адатоме будет ближе к характеру распределения их в поверхностных ячейках куска адсорбата. Соответственно и работа выхода будет ближе к работе выхода сплошного куска адсорбированного вещества. При двухслойном покрытии металла пленкой другого металла в адатомах второго слоя имеются почти те же граничные условия, что и в поверхностных атомах сплошного куска, и работа выхода делается практически равной работе выхода адсорбированного вещества, независимо от природы подложки.

Как указывалось выше, полная работа выхода $\Phi(y)$ [в дальнейшем, для краткости, координаты элемента поверхности (y, z) будем обозначать одной буквой (y)] элемента поверхности неоднородного катода слагается из локальной работы выхода его $\varphi(y)$ и потенциального барьера поля пятен $\Delta V(y)$. Величина $\Delta V(y)$ существенно зависит от внешнего электрического поля \mathcal{E} , от покрытия $\Theta(y)$ как самого элемента y , так и распределения этого покрытия $\Theta(y')$ по соседним элементам поверхности катода, т. е.

$$\Phi[y, \mathcal{E}, \Theta(y), \Theta(y')] = \varphi[y, \Theta(y)] + \Delta V[y, \mathcal{E}, \Theta(y), \Theta(y')]. \quad (14.2)$$

В отсутствие внешнего электрического поля, т. е. при $\mathcal{E} = 0$, полная работа выхода, как легко вывести из закона сохранения энергии, должна быть одинаковой для всех элементов поверхности катода. Можно показать, что в этом случае работа выхода равна среднему по поверхности s катода значению локальной работы выхода $\varphi(y)$, т. е. при $\mathcal{E} \rightarrow 0$:

$$\Phi(y) \rightarrow \bar{\varphi}_s = \frac{1}{s} \int_s \varphi(y) ds. \quad (14.3)$$

Соответственно:

$$\Delta V(y) \rightarrow \bar{\varphi}_s - \varphi(y). \quad (14.4)$$

Значение $\bar{\varphi}_s$, в частности, будет определять контактную разность потенциалов между металлом с неоднородной поверхностью и другим металлом. При внешнем электрическом поле, достаточном для полной компенсации поля пятен, т. е. при $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{\text{кр}}$:

$$\left. \begin{aligned} \Delta V(y) &= 0 \\ \varphi(y) &= \varphi(y) \end{aligned} \right\} \quad (14.5)$$

и поэтому

Таким образом, для элементов с $\varphi < \bar{\varphi}_s$ при возрастании поля \mathcal{E} барьер поля пятен изменяется от $\varphi_s - \varphi(y)$ до нуля, а работа выхода — от $\bar{\varphi}_s$ до $\varphi(y)$, причем для $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{kp}$ локальная работа выхода этих элементов будет понижена, как и для чистого металла, по Шоттки, на величину $e\sqrt{\mathcal{E}'}$, где $\mathcal{E}' = \mathcal{E} - \mathcal{E}_k^0$ (здесь \mathcal{E}_k^0 — напряженность поля пятен у поверхности данного элемента катода).

Для элементов с $\varphi(y) > \bar{\varphi}_s$ ускоряющее электронами поле пятен почти не оказывается, как упоминалось выше (см. § 11), на эмиссии. Последняя будет определяться здесь локальной работой выхода, лишь немного измененной, по Шоттки, полем $\mathcal{E}' = \mathcal{E}_k^0 + \mathcal{E}$.

Полагая, что плотность тока электронной эмиссии $j(y)$ определяется уравнением (6.8), имеем:

$$j ds = di = A(y) T^2 e^{-\frac{e\Phi'(y)}{kT}} ds, \quad (14.6)$$

а полная эмиссия катода:

$$i = \int_s j ds = T^2 \int_s A(y) e^{-\frac{e\Phi'(y)}{kT}} ds, \quad (14.7)$$

где $\Phi' = \varphi(y)$ для элементов поверхности с $\varphi(y) > \bar{\varphi}_s$ и $\Phi' = \Phi(y)$ при $\varphi(y) < \bar{\varphi}_s$. Отсюда:

$$-\frac{d}{d \frac{1}{T}} \left(\ln \frac{i}{T^2} \right) = \frac{e}{k} \frac{\int_s j \Phi' ds}{\int_s j ds} = \frac{e}{k} \bar{\Phi}_e, \quad (14.8)$$

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 $\Phi(y)$, практически вся эмиссия пойдет с областей катода, где $\Phi(y) = \Phi_{min}$, и поэтому $\bar{\Phi}_e \approx \Phi_{min}$, а для $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{kp}$, $\bar{\Phi}_e = \varphi_{min}$. 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 поверхностная

ионизация, в особенности в случае, когда $\epsilon(V_i - \varphi) \gg kT$ (см. ниже § 24) [63].

По уравнению Саха — Ленгмюра, как будет показано в дальнейшем:

$$\frac{n_p}{n_a} = Be^{-\frac{\epsilon(V_i - \varphi)}{kT}}, \quad (14.9)$$

где n_p и n_a — числа ионов и атомов, испаряющихся при температуре T за одинаковое время с единицы поверхности металла, работа выхода которого равна φ , а V_i — ионизационный потенциал испаряющихся атомов.

В случае $\epsilon(V_i - \varphi) \gg kT$, это можно переписать в виде:

$$n_p = nBe^{-\frac{\epsilon(V_i - \varphi)}{kT}}, \quad (14.10)$$

где $n = n_p + n_a$ — число атомов, падающих в единицу времени на единицу поверхности металла. Отсюда плотность тока положительных ионов будет:

$$j_p^0 = \epsilon n_p = \epsilon nBe^{-\frac{\epsilon(V_i - \varphi)}{kT}}. \quad (14.11)$$

Однако поле пятен будет для областей с $\varphi(y) > \bar{\varphi}_s$ задерживать положительные ионы и будет уменьшать плотность тока в $e^{\frac{\epsilon \Delta V}{kT}}$ раз, т. е.

$$j_p = \epsilon nBe^{-\frac{\epsilon(V_i - \varphi + \Delta V)}{kT}} \quad (14.12)$$

или

$$j_p = \epsilon nBe^{-\frac{\epsilon(V_i - \Phi(y))}{kT}}, \quad (14.13)$$

где $\Phi(y) = \varphi(y) - \Delta V(y)$ есть полная работа выхода для элемента поверхности металла с $\varphi(y) > \bar{\varphi}_s$. Полный же ионный ток с поверхности раскаленного металла будет равен:

$$i_p = \int_s j_p ds = \epsilon n \int_s B(y) e^{-\frac{\epsilon[V_i - \Phi'(y)]}{kT}} ds. \quad (14.14)$$

Отсюда без труда получается выражение для наклона температурной характеристики ионного тока:

$$-\frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} (\ln i_p) = \frac{\epsilon}{k} \frac{\int_s [V_t - \Phi'(y)] j_p ds}{\int_s j_p ds} = \frac{\epsilon}{k} (V_t - \bar{\Phi}_p), \quad (14.15)$$

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 итти с областей, где $\Phi(y) = \Phi_{\max}$, и поэтому

$$\bar{\Phi}_p \approx \Phi_{\max},$$

а для $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{kp}$

$$\bar{\Phi}_p = \Phi_{\max}.$$

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 по-разному при различных внешних электрических полях.

Измерения температурного коэффициента α работы выхода сложных катодов дают, как упоминалось выше, удовлетворительно согласующиеся между собой результаты. При всех измерениях этот коэффициент оказался положительным и равным нескольким десятитысячным вольта на градус. В соответствии с таким большим значением α , различия истинной и эффективной работ выхода этих катодов могут достигать нескольких десятых вольта.

Помимо тех причин, которые могут объяснить температурную зависимость однородных металлических катодов (тепловое расширение, изменение границы Ферми), 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 [64]. Сила эмиссионного тока i для мозаичного катода будет представлять собой сумму токов i_c отдельных элементов поверхности. Эти токи i_c будут изменяться с температурой в соответствии с работой

выхода данного элемента, т. е. для полного тока i следует написать выражение:

$$i = \sum_c A_c s_c T^2 e^{-\frac{e\varphi_c}{kT}},$$

где s_c — площадь элемента с работой выхода φ_c .

Если же зависимость t от T записать в виде уравнения (6.8):

$$i = sAT^2 e^{-\frac{e\varphi(T)}{kT}},$$

то показатель степени будет, вообще говоря, не постоянным, но 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 A_c . Если все A_c , например, будут порядка $A_0 = 120 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$, то A будет меньше этого значения.

Кроме того, состояние слоя адатомов активированного катода также может изменяться с температурой и вызывать изменение локальной работы выхода различных элементов поверхности катода. В частности, плотность неравномерно распределенных по поверхности катода адатомов может перераспределяться при изменении температуры вследствие поверхностной миграции. Естественно предположить, что повышение температуры должно приводить к более равномерному распределению адатомов по поверхности, т. е. к некоторому уменьшению $\Theta_{\max}(y)$ в областях наибольшего покрытия и, если $\Theta_{\max} < \Theta_{\text{оптим}}$, к уменьшению наименьшей работы выхода. Изменение $\Theta(y)$ с температурой вызовет изменение поля пятен над поверхностью катода, т. е. изменение дополнительного потенциального барьера поля пятен $\Delta V(y)$. Таким образом, температурный коэффициент $\alpha(y)$ полной работы выхода некоторого элемента поверхности катода будет представлять сумму температурного коэффициента α' локальной работы выхода $\varphi(y)$ и температурного коэффициента α'' барьера поля пятен над этим элементом:

$$\alpha = \alpha' + \alpha''. \quad (14.16)$$

При этом α' можно, в свою очередь, представить как сумму α_m — коэффициента, характеризующего изменение $\varphi(y)$ вслед-

ствие изменения покрытия $\Theta(y)$ данного элемента поверхности из-за миграции адатомов (миграционная часть температурного коэффициента работы выхода), и α_0 — коэффициента, характеризующего все остальные причины, вызывающие изменение $\varphi(y)$ с T , т. е.

$$\alpha' = \alpha_m + \alpha_0. \quad (14.16a)$$

Величина $\Delta V(y)$, как известно, зависит от внешнего электрического поля E у поверхности катода:

$$\Delta V = \Delta V(y, E, T);$$

поэтому и α'' будет существенно зависеть от E . При $E > E_{\text{кр}}$ барьер поля пятен исчезает; поэтому

$$\alpha = \alpha' = \alpha_m + \alpha_0. \quad (14.17)$$

При $E \rightarrow 0$, как легко видеть, $\alpha'' = -\alpha_m$. Действительно $\Delta V(y) = \bar{\varphi}_s - \varphi(y)$. Но небольшое перераспределение адатомов не вызовет изменения $\bar{\varphi}_s$, поэтому

$$\frac{d \Delta V}{dT} = - \left(\frac{d\varphi(y)}{dT} \right)_m,$$

т. е. $\alpha'' = -\alpha_m$; следовательно, при $E \rightarrow 0$:

$$\alpha \rightarrow \alpha_0. \quad (14.18)$$

Итак, не только работа выхода „пятнистого“ катода, но и ее температурный коэффициент значительно изменяются с изменением внешнего электрического поля E . Представим полную работу выхода элемента поверхности в виде

$$\Phi[y, T, E, \Theta(y), \Theta(y')] = \varphi[y, T_0, \Theta(y)] + (T - T_0) \alpha'(y) + \Delta V[y, E, \Theta(y), \Theta(y')] + (T - T_0) \alpha''(y, E) \quad (14.19)$$

(в скобках указаны лишь переменные, зависимость от которых соответствующих величин существенна). Учитывая, что почти весь электронный ток идет с областей, для которых $\Phi(y)$ наименьшее, найдем:

$$\ln \left(\frac{i}{T^2} \right) = \ln s_m A_m - \frac{e}{k} [\alpha'_m + \alpha''_m(E)] - \frac{e}{kT} [\varphi_m(\Theta) + \Delta V_m(E, \Theta) - (\alpha'_m + \alpha''_m(E)) T_0]. \quad (14.20)$$

Следовательно, эффективная работа выхода и константа Ричардсона имеют значения:

$$\psi = \varphi_m(\Theta) + \Delta V_m(\mathcal{E}, \Theta) - [\alpha'_m + \alpha''_m(\mathcal{E})] T_0, \quad (14.21)$$

$$A = s_m A_m e^{-\frac{e}{k} [\alpha'_m + \alpha''_m(\mathcal{E})]}. \quad (14.22)$$

Таким образом, для пятнистого катода эти величины являются функциями покрытия Θ и внешнего поля \mathcal{E} . Анализ изменения термоэлектронных констант торированного вольфрама с полем \mathcal{E} и покрытием Θ на основании формул, аналогичных (14.21) и (14.22), показал, что все основные зависимости, наблюдавшиеся на опыте, качественно и, отчасти, количественно соответствуют этим формулам [65].

§ 15. ОКСИДНЫЙ КАТОД [66]

Еще в 1904 г. Венельт заметил, что нанесенные на ленту из платины окислы щелочноземельных металлов при накаливании ленты служили источниками значительной термоэлектронной эмиссии. В настоящее время эта высокая термоэлектронная активность окислов щелочноземельных металлов используется в одном из основных типов катодов (оксидные катоды), применяемых в технике.

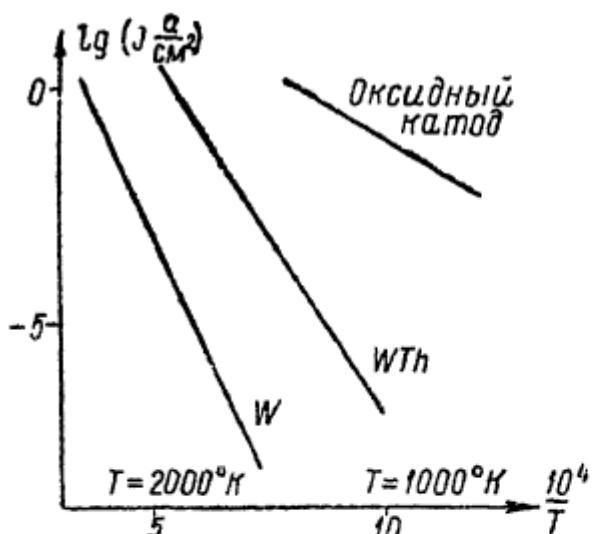


Рис. 59.

На рис. 59 даны температурные характеристики чисто вольфрамового, вольфрамового торированного и оксиднобариявого катодов. Можно видеть, что плотность тока эмиссии в 100 ma/cm^2

может быть получена с оксидного катода при температуре примерно в 1000°K , в то время как вольфрамовый катод дает ту же эмиссию лишь при $T \sim 2300^\circ\text{K}$; при этом удельная мощность, затрачиваемая на накал оксидного катода, равна примерно 5 vtm/cm^2 , а для вольфрама $\sim 100 \text{ vtm/cm}^2$, т. е. эффективность оксидного катода равна приблизительно

20 ma/vt , а вольфрамового — лишь 1 ma/vt (при этих температурах накала).

В последнее время удалось изготовить еще более эффективные оксидные катоды, позволяющие получать плотности тока в несколько ампер с 1 cm^2 в статическом режиме.

Оксидный катод состоит из металлической подложки (керна), покрытой слоем окислов щелочноземельных металлов. В качестве материала керна для катодов прямого накала употребляется никель или вольфрам; в последнем случае керн покрывается иногда слоем алюминиевой бронзы (бронзированный вольфрам, разработанный В. С. Пархоменко и Т. Л. Ковальчик). В случае катодов косвенного накала керном служит цилиндрическая трубка из никеля, а внутрь ее вставляется трубка из фарфора или алуnda, в каналах которой располагается нагреватель из вольфрамовой проволоки.

Исследования установили, что наилучшими эмиссионными свойствами из окислов щелочноземельных металлов обладает окись бария; однако смеси этого окисла с другими окислами металлов этой же группы дают еще более эффективную эмиссию. Так, например, из двойных окислов бария и стронция, окисел, содержащий 70% (молекулярных) стронция и 30% бария, обладает наибольшей эмиссионной способностью, примерно в десять раз большей, чем чистый окисел бария [67]. 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 $[(Ba, Sr)CO_3]$ и $[(Sr, Ca)CO_3]$ в виде суспензии в каком-либо связующем веществе (биндере); карбонаты при последующем прокаливании катода в лампе превращаются в окислы. Выделяющийся при этом углекислый газ откачивается насосами. Покрытие наносится на керн либо просто намазыванием, либо опрыскиванием из пульверизатора, либо по методу проф. С. П. Гоздева — повторяющимся несколько раз протягиванием проволоки-керна через ванну с суспензией с последующей сушкой в печи после каждого протягивания. Последнее время все шире применяется покрытие путем катафореза суспензии.

Толщина слоя покрытия керна карбонатами делается от 30 до 200 μ . Катафорез позволяет делать покрытия от 1 μ . Чаще вместо толщины покрытия указывают его вес на единицу площади керна в mg/cm^2 . Обычно оксидный катод

имеет покрытие в 6—8 мг/см². Размеры кристаллов покрытия колеблются в пределах нескольких микронов. Наблюдения показывают, что при уменьшении размеров частиц покрытия эмиссионные свойства катода улучшаются. Покрытие представляет собой пористый агрегат микрокристалликов сложных окислов [(Ba,Sr)O] и [(Sr,Ca)O]. Содержание пор от 40 до 80% по объему, причем пористость покрытия зависит от способа нанесения.

Оксидное покрытие, состоящее из окислов щелочноzemельных металлов, для получения высокой термоэлектронной активности требует еще процесса активирования. Этот процесс состоит в нагревании оксидного катода до температуры приблизительно 1275°К при отборе эмиссионного тока. В результате этой операции часть окиси бария восстанавливается до металлического бария. Избыточные атомы бария распределяются внутри кристалликов окислов. Для хорошо активированного катода содержание металлического бария в объеме слоя составляет 0,2 мольных процента. (Максимальная растворимость бария в твердой окиси бария равна 1%.)

Восстановление бария в оксидном катоде может происходить в результате нескольких процессов. Во-первых, барий может образовываться вследствие термической диссоциации окиси; однако роль этого процесса очень мала. Во-вторых, остатки углерода в слое после разложения органического биндера могут восстанавливать окись бария; в-третьих, восстановление может итти за счет реакции с окисью углерода, образующегося при разложении карбонатов или в результате реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$; в-четвертых, — в результате реакций с металлом керна или с примесями (присадками), содержащимися в керне. Кроме этих химических процессов, металлический барий может образовываться вследствие электролиза окислов при прохождении тока через покрытие. (Ионная составляющая тока при рабочих режимах равняется примерно 0,5% общего тока, идущего через катод.) При этом ионы бария идут к керну, нейтрализуются там и затем диффузией распределяются по объему слоя оксида. Наконец, барий может получаться за счет диссоциации окислов под влиянием бомбардировки ионами, падающими на слой оксида извне. Повидимому, все эти процессы имеют место в оксидном катоде, но играют разную роль.

в различных режимах его работы (в процессе активирования и в процессе нормальной работы оксидного катода).

Одной из разновидностей оксидного катода являлся так называемый дистилляционный катод, в котором введение избыточного бария в оксид осуществлялось путем дистилляции извне. В настоящее время этот тип катодов почти не применяется.

В процессе активирования, а также во время работы катода происходит частичное испарение окислов. Наиболее интенсивно идет испарение окиси бария, поэтому поверхностный слой покрытия оказывается обедненным этой окисью. Как показывают электронно-графические исследования, на некоторой глубине от поверхности слой оказывается состоящим из окиси стронция с примесью атомарного бария. Такое обеднение поверхностного слоя оксида окисью бария не приводит, однако, к ухудшению эмиссионных свойств катода в статическом режиме, но даже несколько улучшает их, так как внешняя работа выхода при этом понижается приблизительно на 0,15 эв.

Помимо испарения окислов, во время работы катода идет также и испарение атомов бария. Вследствие этого в наружном слое оксида концентрация избыточного бария оказывается ниже, а его сопротивление значительно выше, чем для основной массы оксида. Прохождение эмиссионного тока сквозь покрытие катода приводит к возникновению падения потенциала в нем, особенно значительному в этом наружном слое при отборе эмиссии большой плотности [68]. Это падение потенциала может, повидимому, достигать во внешнем слое покрытия нескольких десятков вольт на протяжении длины пробега электрона в оксиде и приводить к значительному расширению интервала скоростей термоэлектронов, испускаемых оксидным катодом в этих условиях. Так, в одном из опытов при $T = 1120^\circ\text{K}$ и отборе тока плотностью в 10 a/cm^2 интервал скоростей испущенных термоэлектронов достигал 140 в. Вследствие того что с понижением температуры спадание силы тока эмиссии идет значительно быстрее, чем уменьшение электропроводности оксида, падение потенциала в слое уменьшается при снижении накала катода, и интервал скоростей эмиттированных электронов быстро уменьшается. При недокальных режимах ($T \sim 500^\circ\text{K}$) распределение скоростей термоэлектронов уже соответствует закону Максвелла [69].

В результате химических реакций окислов с материалом керна или присадками на границе оксид — керн может образоваться „химический запорный слой“ — прослойка, обладающая сопротивлением, значительно большим, чем сопротивление основной массы покрытия. В запорном слое может быть сосредоточена большая часть „поперечного“ сопротивления оксидного катода.

Возникновения химического запорного слоя можно избежать, если использовать керн из материала, не реагирующего с оксидом, например керн из чистейшего никеля.

Таким образом, материал керна существенно оказывается на свойствах оксидного катода: во-первых, потому, что химические реакции на границе керн — оксид могут влиять на баланс избыточного бария в слое и, во-вторых, вследствие зависимости свойств запорного слоя от свойств керна.

Наружная, эмиттирующая поверхность оксидного катода весьма неоднородна. Она имеет довольно сложный геометрический рельеф (рис. 60), так как покрытие представляет

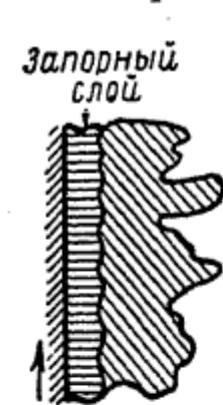


Рис. 60.

собой агglomerат отдельных микрокристалликов окислов. Работы выхода различных участков катода заметно отличаются друг от друга, так как они соответствуют различным граням кристалликов окислов. Кроме того, возможно, что покрытие атомами бария не одинаково на разных гранях. Поэтому поверхность имеет заметный „потенциальный рельеф“.

Действительно, электронно-микроскопические исследования обнаруживают неравномерное распределение плотности эмиссионного тока по поверхности оксидного катода. При этом области более сильной эмиссии оказываются как бы закрепленными на определенных элементах поверхности катода и не изменяют своего положения при изменении активирования, температуры, внешнего поля, а также с течением времени работы катода. Если „отравить“ катод кислородом и вновь активировать или даже превратить окислы в карбонаты и снова в окислы, то эти центры эмиссии окажутся на тех же местах. Такое постоянство положения этих областей свидетельствует, что они обусловлены не случайнym распределением бария на поверхности слоя, но различной структурой разных элементов поверхности оксидного слоя (областям

большой эмиссии могут соответствовать, например, более выступающие микрокристаллики, над которыми напряженность внешнего электрического поля больше, чем над другими, или грани микрокристалликов с работой выхода меньшей, чем у окружающих).

Наличие на поверхности оксидного катода как геометрических неровностей, так и „потенциального рельефа“ приводит к сложной зависимости эмиссионного тока от внешнего электрического поля и трудностям в определении тока насыщения при внешнем поле, равном нулю, так как закон экстраполяции от токов, измеренных при наличии внешних электрических полей, к току при отсутствии поля по существу неизвестен.

В области больших внешних полей зависимость эмиссионного тока от напряженности поля E следует закону Шоттки: $\lg i \sim \sqrt{E}$, хотя наклон прямой в 2—3 раза круче, чем должно быть по теории. Это отступление, повидимому, можно объяснить негладкостью поверхности слоя оксида [70].

Исследование термоэлектронных свойств оксидного катода осложняется также трудностями в определении температуры поверхностного слоя оксида, так как вследствие плохой теплопроводности оксида эта температура может заметно отличаться от измеряемой без особого труда температуры керна катода. Кроме того, вследствие значительного поперечного сопротивления слоя в тепловом балансе различных частей покрытия может играть существенную роль джоулево тепло, выделяемое проходящим сквозь слой током эмиссии. Нельзя пренебрегать также и охлаждением поверхностного слоя покрытия вследствие калориметрического эффекта, сопровождающего термоэлектронную эмиссию. Пирометрическое определение температуры требует знания лучеиспускательной способности поверхности, которая меняется от образца к образцу, и, кроме того, картина осложняется наличием излучения керна, часть которого проходит сквозь слой покрытия.

В электрическом отношении основная толща покрытия представляет собой полупроводник. Еще недавно для оксидного катода принималась следующая зонная схема: зона проводимости — 6S-зона бария (рис. 61); ее нижняя граница расположена над верхней границей основной зоны, которой является 5P-зона бария, на расстоянии $Q_0 \sim 20-25$ эв,

что обеспечивает чистому, не содержащему избытка бария окислу хорошие диэлектрические свойства. Локальные BS -уровни избыточных атомов бария лежат вблизи дна зоны проводимости и являются донорами для этой зоны. Энергетический интервал между дном зоны проводимости E_1 и уровнями доноров E_d можно определить из температурной зависимости электропроводности слоя оксида, так как по (4.8):

$$\sigma = Be^{-\frac{E_1 - E_d}{2kT}}.$$

Из таких измерений следует, что для плохо активированного катода $E_1 - E_d > 2$ эв, но по мере увеличения числа избыточных атомов бария эта величина уменьшается и для хорошо активированного катода делается равной 0,6 эв.

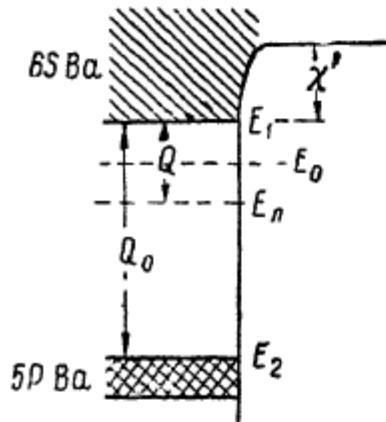


Рис. 61.

Уровень электрохимического потенциала E_0 при рабочих температурах катода расположен между дном зоны проводимости и этими локальными уровнями. Его положение, определяемое уравнением (4.6), изменяется при активировании как вследствие уменьшения $E_1 + E_d$, так и вследствие изменения второго члена в (4.6). Считалось, что при активировании число избыточ-

ных атомов бария n_g возрастает на несколько порядков и что поэтому изменение второго члена в (4.6) может составить несколько десятых электрон-вольта. (Например, при изменении n_g на пять порядков изменение E_0 равно приблизительно 0,5 эв.) Поэтому общее повышение уровня электрохимического потенциала при активировании может составить более 1,2 эв. Изменение работы выхода оксидного катода при активировании в основной своей части и обусловлено этим повышением E_0 и лишь в незначительной степени изменением внешней работы выхода.

За последние годы был получен экспериментальный материал о свойствах оксидного катода, заставивший пересмотреть вопрос о природе электропроводности оксида и перестроить приведенную выше зонную схему его. Во-первых, исследование температурной зависимости электропроводности

оксида, произведенное в широком интервале температур и активаций, показало, что графики зависимости $\lg \sigma$ от $\frac{1}{T}$ имеют вид, представленный на рис. 62, где кривые 1, 2 и 3 относятся к различно активированному слою (активация растет от кривой 1 к кривой 3). При этом в высокотемпературной области I наклон прямых $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ совпадает с наклоном ричардсоновых прямых $\lg \frac{j}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для соответствующих степеней активирования [71]. Такое совпадение было трудно объяснимо схемой рис. 61. Действительно, по (4.8) и (6.7а), электропроводность σ для вещества оксида должна возрастать как $e^{-Q/2kT}$, а ток эмиссии j , как $e^{-\frac{Q+2\chi}{2kT}}$ т. е. рост j должен был идти быстрее, чем рост σ . Было дано следующее объяснение этого совпадения [72].

Слой оксида, как выше указывалось, не заполнен зернами окислов, и 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 имеются два параллельно действующих механизма электропроводности: электропроводность через зерна окислов, коэффициент которой σ_1 будет возрастать с температурой пропорционально $e^{-\frac{Q}{3kT}}$, и электропроводность электронного газа в порах, возрастающая пропорционально плотности этого газа, т. е., по (5.2), пропорционально плотности эмиссионного тока $j \sim e^{-\frac{\chi' + Q/2}{kT}}$. Измеряемая на опыте полная электропроводность σ будет равна

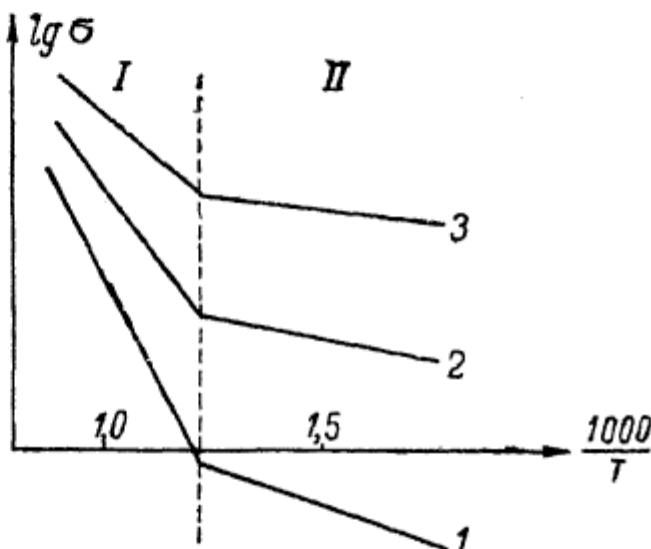


Рис. 62.

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 быстрее возрастающая с T электропроводность электронного газа в порах σ_2 становится 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 же Q , определяемая из наклона прямых $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области II, оказалась изменяющейся от 0,7 эв для плохо активированного до 0,2—0,3 эв для хорошо активированного катода, что значительно меньше, чем принималось в старой зонной схеме.

Во-вторых, исследованием знака термо-э. д. с. пары металл — оксид — металл, произведенным Н. Д. Моргулисом с сотрудниками [73], было показано, что плохо активированный оксид является не электронным, а дырочным полупроводником. Позднее это же было доказано и исследованием эффекта Холла в оксидном слое [74]. Этот факт требует не только количественного, но и качественного изменения зонной схемы оксидного катода, так как для объяснения дырочной проводимости необходимо ввести в схему не только доноры, но и акцепторы.

В новой зонной схеме оксида [75] и полагается, что в кристаллах окислов щелочноземельных металлов имеются не только избыточные атомы бария, являющиеся донорами, но также и акцепторные дефекты. Природа акцепторов в настоящее время не ясна. Это могут быть загрязнения, дефекты строения решетки или поверхностные состояния электронов. В отношении концентрации избыточных атомов бария из химических определений известно, что она увеличивается с ростом активации катода, достигая для хорошо активированных катодов $n_{\text{Ba}} = 3 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{см}^3}$.

Относительно концентрации акцепторных дефектов делается простейшее предположение, что она независима от активации и равна $n_A = 1,5 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{см}^3}$.

Рисунок 62 а иллюстрирует новую зонную схему оксидного катода. В плохо активированном оксиде концентрация атомов бария n_{Ba} меньше концентрации акцепторов $n_A = 1,5 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{см}^3}$. Поэтому почти все (при $T = 0$ все!) электроны с донорных уровней E_{Ba} перейдут на более низко лежащие акцепторные E_A , полностью незаполнив их. При этом возбуждения электронов с донорных уровней в зону проводимости практически не будет. Однако электроны основной зоны смогут возбуждаться на незанятые акцепторные уровни, т. е. оксид при этом будет дырочным полупроводником. Уровень электрохимического потенциала E_0 оксидного катода в таком состоянии будет лежать между верхом основной зоны E_2 и уровнями акцепторов. Работа выхода будет большой ($\sim 2,3$ эв). По мере повышения активации число избыточных атомов бария будет возрастать и для хорошо активированного катода станет равным $3 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{см}^3}$, т. е. $n_{Ba} > n_A$. В этом состоянии примерно половина электронов доноров перейдет на уровни акцепторов, почти заполнив их. Переход из основной зоны на акцепторные уровни станет практически невозможен. Оставшиеся на уровнях доноров электроны смогут возбуждаться в состояния зоны проводимости, создавая электронную проводимость, свойственную активированному оксиду. Уровень электрохимического потенциала будет расположен между уровнями доноров E_{Ba} и дном зоны проводимости E_1 . Работа выхода уменьшится (\sim до 1,2 эв). Новая зонная схема находится в согласии с основными данными об оксидном

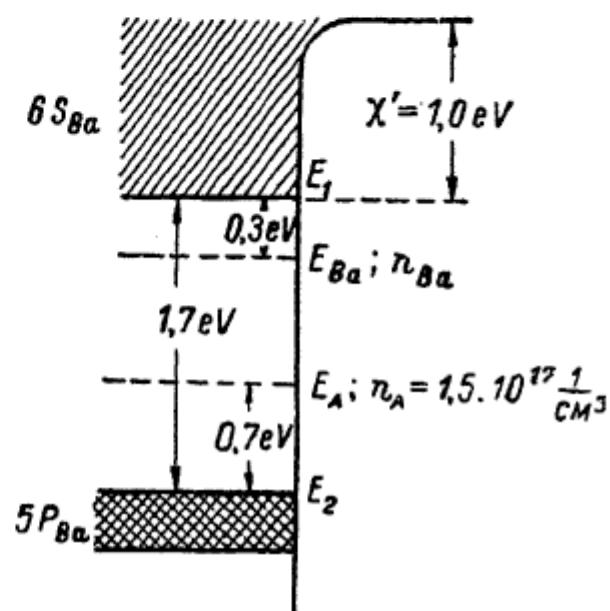


Рис. 62а.

36. Научные катализаторы. Барий

катоде, причем не только качественно, но и довольно удовлетворительно количественно.

Оксидный катод, как видно из предыдущего, представляет собой сложную физико-химическую систему, и поэтому полное понимание его электрических свойств оказалось сложной задачей, окончательно не разрешенной до настоящего времени.

Так, по вопросу о механизме термоэлектронной эмиссии оксидных катодов (об источнике термоэлектронов) существовали в разное время различные точки зрения. Например, предполагалось, что источником эмиссии являются островки металлического бария на поверхности покрытия, что источником электронов является керн катода, покрытый слоем бария, причем эмиттированные из него электроны диффундируют далее сквозь слой окисла, и др. В настоящее время можно считать установленным, что источником термоэлектронов является толща оксидного покрытия, т. е. эмиссию таких катодов следует рассматривать как термоэлектронную эмиссию полупроводника. Не следует, однако, думать, что, например, уравнение (6.13) безоговорочно применимо к эмиссии оксидного катода. Ряд предположений, сделанных при выводе (4.7), безусловно не выполнен в случае оксида. Так, например, концентрация атомов бария n_g и распределение их в толще слоя, вероятно, меняются при изменении температуры катода.

Равновесное состояние слоя покрытия оксидного катода, как упомянуто выше, зависит от внешних условий и от температуры. Переход от одного равновесного состояния к другому, соответствующему изменившимся условиям или температуре, происходит не мгновенно, но в течение некоторого промежутка времени. Поэтому характерной особенностью термоэлектронной эмиссии оксидных катодов является ее изменение во времени. В то время как у металлических термокатодов величина тока эмиссии определяется практически мгновенными значениями температуры катода и величиной внешнего электрического поля у его поверхности, эмиссия оксидного катода ведет себя иначе.

Например, после изменения температуры катода равновесный эмиссионный ток устанавливается не сразу, но лишь после некоторого промежутка времени, тем большего, чем ниже температура (от секунд до нескольких минут).

Большой практический интерес имеет изучение падения эмиссии оксидного катода после приложения анодного напряжения, т. е. после начала отбора тока. Эмиссия электронов как бы ухудшает эмиссионные свойства такого катода и поэтому явление получило название отравления катода током эмиссии. Отравление током эмиссии можно наблюдать как в обычном статическом режиме отбора тока, так и в импульсном режиме. Кривые изменения эмиссионного тока оксидного катода в зависимости от времени, отсчитываемого от момента приложения анодного напряжения, представлены на рис. 63; из них видно, что начальный ток больше установившегося тока. Если отбор электронного тока прекратить, то после некоторого „отдыха“ катод восстановит свои первоначальные эмиссионные свойства.

Скорость спадания тока эмиссии оказывается пропорциональной отбираемому току, т. е.

$$\frac{di}{dt} = -ai + b. \quad (15.1)$$

При этом величина a , характеризующая отравляющее действие тока эмиссии, зависит от температуры катода, возрастаая с ее

повышением. Например, $a \sim 1 \frac{1}{\text{сек.}}$ для $T = 800^\circ \text{K}$ и $a \sim 100 \frac{1}{\text{сек.}}$ для $T = 1000^\circ \text{K}$. Независимо от температуры уменьшение тока эмиссии данного катода происходит в одно и то же число раз (на 30—60% для хорошо активированных заводских ламп при условии достаточно хорошего вакуума в них). Уменьшение эмиссии катода в статическом режиме, по С. В. Птицыну, сопровождается уменьшением электропроводности σ слоя оксида, причем зависимость от времени $\sigma(t)$ вполне аналогична зависимости $i(t)$.

Кроме этого, сравнительно медленного спада эмиссии, существует отравление током эмиссии, протекающее значительно быстрее. Если прикладывать анодное напряжение в виде коротких П-образных импульсов, то импульсы тока будут

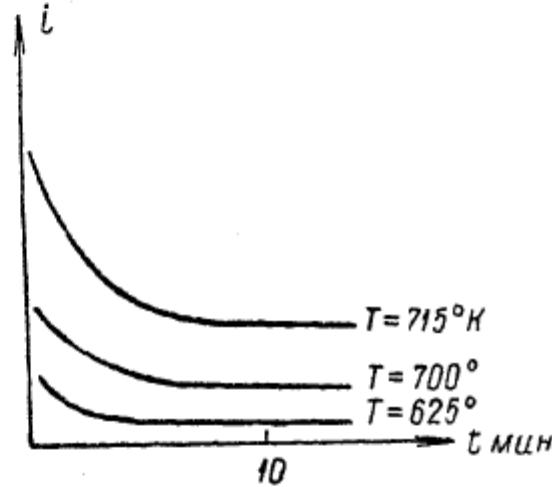


Рис. 63.

иметь форму, изображенную на рис. 63а, т. е. эмиссионный ток за время импульса заметно уменьшается. Это спадание эмиссии при достаточно длинных импульсах может быть в 5—15 раз. Хотя скорость этого спадания оказывается удовлетворяющей формуле (15.1), однако постоянная a в этом случае значительно больше (порядка $10^5 \frac{1}{\text{сек.}}$ при рабочих температурах катода). Таким образом, существуют, повидимому, два различных явления отравления оксидного катода током

эмиссии. Природа этих явлений до настоящего времени не вполне ясна. Удается изготавливать оксидные катоды, в которых быстрого спадания эмиссии при отборе тока не наблюдается.

Малая работа выхода оксидного катода позволяет снимать с него эмиссионные токи большой плотности. Однако вследствие значительного поперечного сопротивления слоя оксида джоулево тепло i^2R , развиваемое проходящим сквозь покрытие током эмиссии i , вызывает перегрев катода и его разрушение. Это явление и ограничивает эмиссию катода в статическом режиме работы. В импульсном режиме, при достаточной скважности импульсов, среднее по времени значение i^2R , даже при больших плотностях тока в импульсе, невелико и поэтому можно иметь очень большие значения токов в импульсе без опасного перегрева слоя. В настоящее время имеются катоды, дающие более 150 а/см^2 в импульсе, и это еще не есть ток насыщения катода, так как зависимость тока от анодного напряжения до этих значений тока следует закону „трех вторых“ Ленгмюра (см. ниже).

Рис. 63а.

Впрочем, в настоящее время не ясно, являются ли эти большие плотности токов в импульсе токами, соответствующими, так сказать, квазистатическому состоянию электронного газа в эмиттере и обязанными своей величиной лишь малой работе выхода оксидного катода, или они есть результат тех или иных воздействий самого явления эмиссии на электронный газ в оксидном катоде. Так, в работе С. М. Левитина, упомянутой в конце § 6, показано, что наличие электрического поля омического падения потенциала в слое

оксида приводит к нарушению равновесного максвелловского распределения электронов в эмиттере по скоростям, как бы к повышению температуры электронного газа по сравнению с температурой кристаллической решетки твердого тела. При этом чем больше плотность отбираемого эмиссионного тока, тем больше напряженность электрического поля, тем сильнее „перегрев“ электронного газа и тем большее число электронов становится способным выйти из эмиттера при заданной температуре последнего (т. е. заданной температуре его кристаллической решетки). Таким образом, рост отбираемого тока эмиссии (например увеличением анодного напряжения) обеспечивает и рост „эмиссионной способности“ катода по отношению к его „квазистатической“ эмиссионной способности, определяемой, например, уравнением (6.13).

С течением времени работы катода его эмиссионные качества ухудшаются и кривая зависимости $i(V_a)$ отходит от кривой Ленгмюра при меньших токах, обнаруживая, таким образом, ограниченную эмиссионную способность такого катода. Величина максимальной эмиссии, которую можно снимать с хорошо активированного катода в начале срока службы, ограничена, однако, явлением искрения. Отбор тока большой плотности требует по закону „трех вторых“ больших напряженностей внешнего электрического поля. При наличии у поверхности оксида этих больших полей наблюдаются раскаленные частицы, отлетающие от поверхности оксидного катода, и это явление приводит к разрушению слоя оксида.

В последнее время начинает применяться еще один эффективный полупроводниковый эмиттер электронов — оксидно-ториевый термокатод [6]. Этот катод можно изготовить, как и обычный оксидный, нанося слой окиси тория ThO_2 на керн из тугоплавких металлов, а можно сделать в виде керамических трубок, спрессовывая порошок окиси тория и затем спекая ее при высокой температуре. Нагревание катода в последнем случае может производиться излучением помещаемой внутрь трубы спирали из вольфрама.

Рабочие температуры оксидно-ториевого катода значительно выше, чем для обычного оксидного катода; они лежат в области $1700—1800^\circ\text{C}$, а поэтому мощность, требующаяся на накал такого катода, больше, чем для оксидно-барийевого. Это обстоятельство, однако, окупается целым рядом

преимуществ катода из окиси тория по сравнению с обычным оксидным катодом. К таким преимуществам относится отсутствие искрения, легкость процесса активации, 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 достаточно кратковременного прокаливания до $1700-1800^{\circ}\text{C}$, необходимого для обезгаживания катода. Наличие остаточных газов в лампе, в том числе и кислорода, при давлениях порядка 10^{-4} mm Hg неdezактивирует оксидно-ториевый катод; он в ряде ламп может работать в отсутствии геттера. Спадание эмиссии при отборе тока у этого катода, как упомянуто выше, и меньше по величине и происходит значительно медленнее, чем у обычного оксидного катода. Так, например, постоянная времени $1/a$ в уравнении (15.1) для „быстрого“ спада для оксидно-ториевого катода имеет значение от нескольких десятых секунды до одной секунды, а у оксидно-бариевого, как было указано, эта постоянная времени порядка 10^{-5} сек.

Плотности тока эмиссии оксидно-ториевого катода довольно значительны; так, при температуре 1600°C катод устойчиво работает, давая в импульсном режиме эмиссионный ток в 4 a/cm^2 , а при 1800°C — ток в $14-15 \text{ a/cm}^2$. Работа выхода оксидно-ториевого катода, определенная по наклону температурной характеристики тока импульсной эмиссии, равняется примерно $2,5 \text{ эв}$, а константа A имеет значение от 3 до $8 \text{ a/cm}^2 \cdot \text{град}^2$. Оксидно-ториевый катод можно активировать до еще более высокого уровня, однако это состояние более высокой активности неустойчиво, и катод довольно быстро переходит в состояние устойчивой активности, соответствующей приведенным выше числам. Скорость испарения окиси тория, определяющая продолжительность жизни его при работе в импульсном режиме, невелика; например, при температуре 1800°C она соответствует испарению слоя покрытия толщиной в 1μ за 60 часов работы катода. При значительных средних по времени токах эмиссии разрушение катода идет быстрее, повидимому, за счет электролиза, т. е. из-за наличия некоторой ионной составляющей в электропроводности окиси тория. При работе оксидно-ториевый катод темнеет, по всей видимости, из-за того, что в решетку ThO_2 диффундируют атомы металла керна.

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, донорами в котором являются избыточные атомы 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 с такой точки зрения на оксидно-ториевый катод.

За последние годы исследована термоэлектронная эмиссия ряда других тугоплавких и устойчивых при высокой температуре соединений (сульфид тория, карбиды тантала, титана, тория и циркония, нитриды тантала и циркония, бориды кальция, стронция, бария, лантана, церия, тантала и циркония) [76а]. Из них по заключению исследователей практический интерес могут представлять карбид циркония, бориды редкоземельных металлов и, может быть, карбид тория. Так, для борида лантана (LaB_6) работа выхода оказалось равной 2,66 эв, а константа A имеет значение $29 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$; скорость же испарения его весьма незначительна, например, при температуре 2183°K она составляет $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$.

§ 16. АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

По уравнению (6.8):

$$j = A_0 T^2 e^{-\frac{e\phi_0}{kT}}$$

при $\phi_0 \sim 2-5$ в плотность эмиссионного тока при комнатных температурах $T \approx 300^\circ\text{K}$ исчезающе мала. Внешнее электрическое поле у поверхности катода уменьшает работу выхода, по Шоттки:

$$\chi = \chi_0 - e \sqrt{\epsilon \mathcal{E}}.$$

Согласно этой формуле, при достаточно большом \mathcal{E} , работа выхода может быть сделана сколь угодно малой вплоть до нуля при $\mathcal{E} = \frac{\phi_0^2}{\epsilon}$ или $\mathcal{E} = 7 \cdot 10^6 \phi_0^2$ (если \mathcal{E} измерять в в/см, а ϕ_0 — в вольтах). Например для вольфрама это критическое

поле, уничтожающее, по Шоттки, работу выхода, равно $1,4 \cdot 10^8 \text{ в/см.}$

Однако опыты [77] обнаружили электронную эмиссию с холодного металлического катода, очень быстро возрастающую с увеличением поля; при электрических полях, примерно в 100 раз меньших, а Б. Г. Брежнев [78] наблюдал эмиссию с сурьмяно-цезиевого катода даже при полях в 1000 раз меньших приведенных выше значений.

Результаты опытов можно было представить зависимостью тока от напряженности электрического поля E у поверхности

катода вида $j \sim e^{-\frac{c}{E}}$, причем ток практически не зависел от температуры катода (от комнатных температур до нескольких сот градусов выше их). Все эти данные показывали, что наблюдаемая эмиссия не есть термоэлектронная эмиссия через потенциальный барьер, пониженный электрическим полем, но представляет собой новое явление, получившее название автозаводской эмиссии (холодное испускание, вырывание электронов электрическим полем).

Новый тип эмиссии получил объяснение на основании представлений квантовой механики [79].

На границе металла, как известно, имеется потенциальный порог, удерживающий электроны в металле, если их энергии меньше скачка потенциала на границе металла. При наличии у поверхности металла внешнего электрического поля E , потенциальный порог W_a , во-первых, понижается (эффект Шоттки) и, во-вторых, превращается в потенциальный барьер, тем более узкий, чем сильнее электрическое поле E . По классической механике, через этот барьер могут выйти из металла лишь те электроны, для которых $\frac{1}{2m} \xi_x^2 \geq W'_a$, где W'_a — высота потенциального барьера при заданном внешнем поле E . По квантовой механике, возможно прохождение электронов не только через потенциальный барьер ($\frac{1}{2m} \xi_x^2 \geq W_a$), но и сквозь него, т. е. за барьер могут выйти также электроны, у которых $\frac{1}{2m} \xi_x^2 < W_a$ (туннельный эффект). Этот способ выхода электронов теория Шоттки не учитывала. Вероятность прохождения электрона с $\frac{1}{2m} \xi_x^2 < W_a$ сквозь такой барьер

резко возрастает, во-первых, при приближении $\frac{1}{2m}\xi_x^2 = W_x$ к W_a и, во-вторых, при уменьшении ширины барьера. При низких температурах, когда в металле практически нет электронов, которые могут проходить над барьером, они имеют возможность выйти из металла, лишь пройдя сквозь этот барьер.

Количество выходящих из металла электронов тем больше, чем больше „прозрачность“ барьера. Так как и высота и ширина барьера убывают с возрастанием напряженности поля E , то количество электронов, которые покидают металл, проходя сквозь потенциальный барьер, будет соответственно быстро возрастать, и ток автоэлектронной эмиссии столь же быстро увеличиваться.

Плотность тока в этом случае можно вычислить по той же формуле, что и для тока термоэлектронной эмиссии:

$$j(E) = e \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi, \eta, \zeta) D(\xi, E) \frac{\xi}{m} d\xi d\eta d\zeta, \quad (16.1)$$

где f — функция распределения электронов в металле по импульсам ξ, η, ζ ; $D(\xi, E)$ — коэффициент проницаемости барьера для электронов, падающих на него с импульсом ξ по нормали к поверхности металла при наличии внешнего электрического поля E у его поверхности; интегрирование по η и ζ производится от $-\infty$ до $+\infty$, а по ξ — от нуля до $+\infty$.

Для одномерного случая проницаемость барьера выражается формулой:

$$D = e^{-\frac{4\pi V \sqrt{2m}}{h} \int_0^{x_1} V U(x) - E dx} \quad (16.2)$$

где x_1 — ширина барьера.

Если не учитывать поле сил электрического изображения, то ход потенциальной энергии электрона можно схематически представить кривой рис. 64, где наклон прямой eEx вне металла зависит от поля E : с возрастанием E ширина такого барьера будет уменьшаться, а высота — оставаться неизменной (эффект Шоттки в отсутствии сил электрического

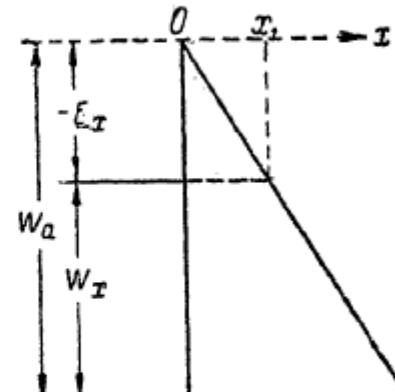


Рис. 64.

изображения, естественно, будет равен нулю). Обозначим через E_x величину $\frac{1}{2m}\xi^2 - W_a$, т. е. избыток кинетической энергии электрона, связанной с нормальной составляющей импульса над высотой барьера. Для электронов автоэлектронной эмиссии, конечно, $E_x < 0$. Как легко видеть из рис. 64, величина $U(x) - E$ может быть выражена через E_x и ξ следующим образом:

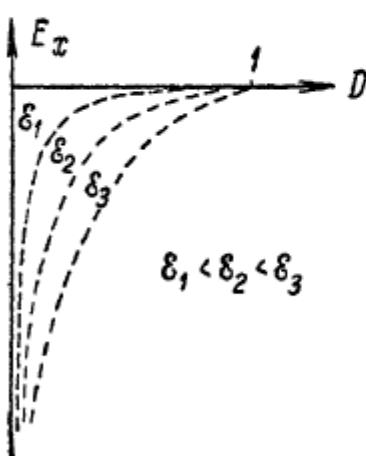


Рис. 65.

$$U(x) - E = |E_x| - \epsilon \xi x,$$

а ширина барьера окажется равной $x_1 = \frac{|E_x|}{\epsilon \xi}$. Отсюда, вычисляя по (16.2) коэффициент проницаемости такого барьера для электрона с энергией E_x , придем к выражению:

$$D_0(E_x, \xi) = e^{-\frac{8\pi V \sqrt{2m}}{3h} \cdot \frac{|E_x|^{3/2}}{\epsilon \xi}}. \quad (16.3)$$

Характер зависимости $D(E_x)$ при разных ξ изображен на рис. 65.

Если учесть силы электрического изображения, то выражение прозрачности барьера изменится, а именно, примет вид:

$$D_{\text{ш}}(E_x, \xi) = e^{-\frac{8\pi V \sqrt{2m}}{3h} \cdot \frac{|E_x|^{3/2}}{\epsilon \xi} \theta(y)}, \quad (16.3a)$$

где $y = \frac{\epsilon V \sqrt{\xi}}{|E_x|}$, т. е. представляет собой отношение величины понижения барьера, по Шоттки, к „работе выхода“ данного электрона, а $\theta(y)$ — некоторая функция, вычисленная Нордгеймом, график которой дан на рис. 66. Так как $\theta(y) < 1$, то $D_{\text{ш}} > D_0$, и, при $y = 1$, имеем $\theta(1) = 0$, т. е., естественно, $D_{\text{ш}} = 1$.

В табл. 3 мы приводим несколько цифр, характеризующих прозрачность барьера при различных ξ и для нескольких E_x [30].

Подставляя в формулу для плотности тока (16.1) функцию распределения Ферми и выражение для $D(E_x)$, получим выражение для плотности тока автоэлектронной эмиссии. Вычисление его для произвольной температуры, однако, сложно.

Таблица 3

\mathcal{E} в/см	10^6	$5 \cdot 10^6$	10^7	$5 \cdot 10^7$	10^8	
$E_x = -2 \text{ эв}$	10^{-84}	$1,3 \cdot 10^{-17}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	0,02	0,14	D_0
$E_x = -5 \text{ эв}$	10^{-332}	$4 \cdot 10^{-67}$	$6 \cdot 10^{-34}$	$2,5 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-4}$	
$E_x = -2 \text{ эв}$	10^{-80}	$8 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	1	1	D_{III}
$E_x = -5 \text{ эв}$	10^{-328}	$8 \cdot 10^{-65}$	10^{-31}	$6 \cdot 10^{-10}$	0,01	

Для $T = 0$ интегрирование дает:

$$j = 6,2 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{W_i}}{W_a \sqrt{\varphi_0}} \mathcal{E}^2 e^{-\frac{6,85 \cdot 10^7 \varphi_0^{3/2}}{\mathcal{E}}} \theta(\mathcal{E}, E_i) \text{ а/см}^2. \quad (16.4)$$

Здесь считается, что \mathcal{E} измеряется в в/см, а φ_0 , W_i , W_a и $E_i = W_i - W_a$ — в вольтах. Отсюда:

$$\ln \frac{j}{\mathcal{E}^2} = C - \frac{6,85 \cdot 10^7 \varphi_0^{3/2}}{\mathcal{E}} \theta(y^*), \quad (16.5)$$

где

$$y^* = \frac{e \sqrt{\mathcal{E}}}{|E_i|} = \frac{\sqrt{\mathcal{E}}}{\varphi},$$

т. е. зависимость $\ln \frac{j}{\mathcal{E}^2}$ от $1/\mathcal{E}$ аналогична зависимости $\ln \frac{j}{T^2}$ от $1/T$ для термоэлектронной эмиссии, причем наклон прямой $\ln \frac{j}{\mathcal{E}^2} = f\left(\frac{1}{\mathcal{E}}\right)$ позволяет определить работу выхода φ_0 .

(График зависимости $\ln j/\mathcal{E}^2 = f\left(\frac{1}{\mathcal{E}}\right)$ практически должен быть прямой, несмотря на наличие множителя $\theta(y^*)$, если интервал изменения \mathcal{E} не слишком широк. Например, при $\varphi = 4,5$ в при изменении \mathcal{E} от 10^6 до $3 \cdot 10^6$ в/см величина y^* изменяется от 0,085 до 0,144, а при этом $\theta(y^*)$, как видно из графика рис. 66, практически не изменится.) Метод этот, однако, неудобен, так как вычисление напряженности поля \mathcal{E}

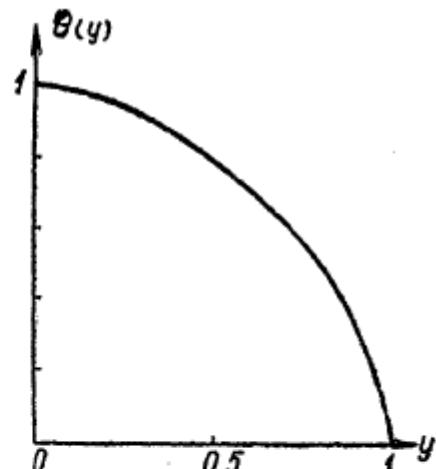


Рис. 66.

у поверхности катода по приложенной разности потенциалов V_a предполагает определенную геометрию электродов, и малейшие отклонения катода от идеальной геометрической формы дают местные $\varepsilon(y, z)$, отличные от вычисленных. Кроме того, даже при идеальной геометрии катода, наличие стержня или другой подставки для обычно употребляемого сферического эмиттирующего „острия“ делает формулу сферического конденсатора неприменимой, в случае реального прибора, для вычисления ε у поверхности эмиттера. Эти различия, вследствие

сильной зависимости тока автоэмиссии от ε , приводят к большой неточности в определении Φ_0 .

Формула (16.4) выведена для $T = 0$, т. е. для электронов в металле, заполняющих уровни ниже границы Ферми W_F . Она сохраняет свое значение с достаточной точностью и для комнатных температур, если внешнее электрическое поле ε таково, что работа выхода катода, ослабленная, по Шоттки, приложенным полем, еще

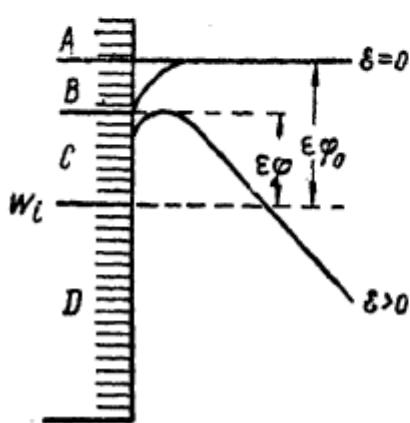


Рис. 67.

велика по сравнению с kT . В общем случае, при наличии у поверхности заданного внешнего электрического поля ε и при некоторой температуре T , все уровни энергии электронов можно разбить на четыре группы (рис. 67) [81]:

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 очень мало. Все же наличие электронов на уровнях группы C должно обусловить рост автоэлектронный эмиссии с температурой;

3) группа B : уровни, обуславливающие увеличение, по Шоттки, тока термоэлектронной эмиссии. Очевидно, что их роль проявится при еще более высокой температуре катода;

4) группа A : уровни, обуславливающие термоэлектронную эмиссию при $\varepsilon = 0$.

Коэффициент проницаемости барьера для групп A и B близок к единице, и поэтому, несмотря на малое заполнение

этих уровней электронами, их участие в полном токе, если температура металла достаточно высока, существенно.

Полную теорию эмиссии с учетом всех четырех возможностей, т. е. общую теорию авто- и термоэлектронной эмиссии, дали Гас и Маллин [82].

Экспериментальное исследование автоэлектронной эмиссии в первое время производилось в приборах с осевой симметрией (нить, натянутая по оси цилиндрического анода). В последние десять лет широко стали применяться приборы с центральной симметрией (сферический конденсатор), где катодом являлось оплавленное острие проволоки (рис. 68), диаметр которого d_k мог быть сделан в несколько десятых микрона. При этом громадные напряженности поля у поверхности катода \mathcal{E}_k получаются за счет не очень больших разностей потенциалов между катодом и коллектором. Например, при $d_k = 1\mu$ и $d_a \gg d_k$, при $V = 5000$ в, $\mathcal{E}_k = 10^8$ в/см. Кроме того, почти радиально расходящиеся „электронные лучи“ дают на сферической поверхности анода сильно увеличенное изображение распределения плотности эмиссии по поверхности катода, которое может быть

сделано видимым, если поверхность анода покрыть слоем вещества, флюоресцирующего под действием ударов электронов („электронный проектор“). Интересные результаты с приборами этого типа были получены Беньямином и Дженинсоном, Б. Г. Брежневым, Г. Н. Шуппе и Закировым [83].

При изучении автоэлектронной эмиссии представляет

значительный интерес характер распределения автоэлектронов по скоростям. Попытка исследовать этот вопрос была произведена следующим методом [84]. Электроны, вырванные из катода K электрическим полем, ускорялись падением потенциала V_{bc} между катодом K и сеткой C (рис. 69), а затем

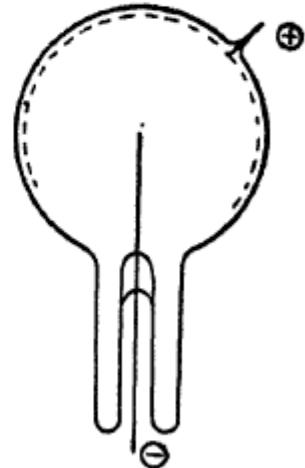


Рис. 68.

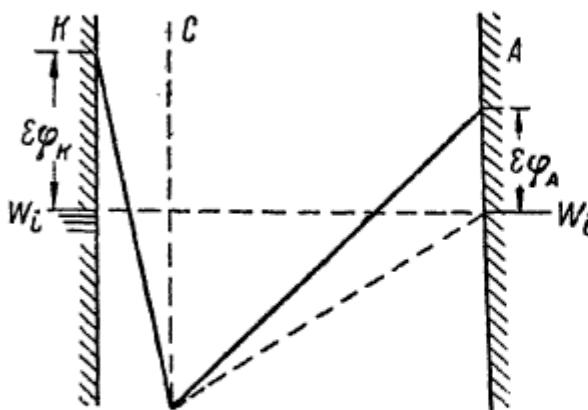


Рис. 69.

записывались на экране осциллографа. Для изучения распределения по скоростям использовалась система из двух линз, состоящая из линзы Лоренца и линзы Фокса. Система линз Фокса позволяла

замедлялись разностью потенциалов V_{ca} . Если $V_a = V_a$, то электрон, вырванный, например, с граничного уровня Ферми W_i , не сможет попасть в анод, так как у него нехватит энергии на величину $e\varphi_a$, чтобы пройти над барьером у анода, а вероятность туннельного прохождения в анод исчезающе мала ($\mathcal{E}_a \ll \mathcal{E}_e$). Чтобы такой электрон мог попасть на анод, потенциал последнего надо поднять на φ_a . Поэтому ток на коллектор начнется при разности потенциалов катод — коллектор, равной работе выхода анода, т. е.

$$V_a - V_e = \varphi_a.$$

Следовательно, измерение V_a в этом опыте может служить методом определения работы выхода материала коллектора. При дальнейшем повышении V_a на анод попадут электроны, вырванные и с более низких уровней катода. Дифференцируя, как обычно при методе задерживающего поля, кривую $i(V_a)$,

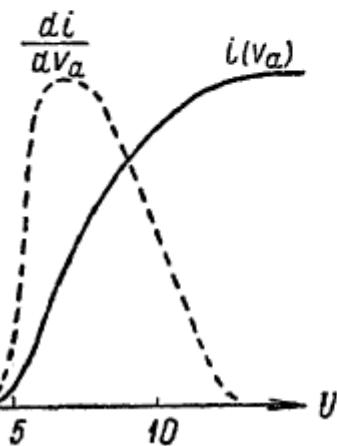


Рис. 70.

получим кривую распределения автоэлектронов по энергиям. Вид кривой $i(V_a)$ и кривой распределения по энергиям представлен на рис. 70. Как видно, действительно, электроны с энергиями выше чем $(-\epsilon\varphi_a)$ (φ_a в этих опытах было равно 4,4 эВ) практически отсутствуют в автоэмиссии, демонстрируя выход из катода не через барьер, а сквозь него. Однако получившийся на опыте энергетический спектр электронов слишком широк ($\sim 10-15$ эВ!). Коэффициент проницаемости барьера должен резко падать с уменьшением энергии W_x электрона в металле, и наличие автоэлектронов с уровней на 10—15 эВ ниже границы Ферми невероятно. Это расширение спектра энергий создано электроннооптическими эффектами на сетке, изменившими направления скоростей автоэлектронов и создавшими электроны с меньшими нормальными составляющими скорости, распределение по которым, по существу, и исследуется задерживающим полем V_{ca} . Действительно, устранение нерадиально движущихся после сетки электронов соответствующими диафрагмами, сделанное в последующих исследованиях, сузило спектр энергий автоэлектронов до 0,4 эВ [85].

Автоэлектронная эмиссия, в отличие от термоэлектронной, не должна вызывать калориметрического эффекта, т. е. охлаждения эмиттера, так как эмиттируются 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 [86]. Катод был сделан из четырех тонких проволок (рис. 71): 1 и 3 — из вольфрама, 2 и 4 — из тантала. Пропуская ток от 1 к 4, 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 тянувшего электрона поля (небольшого!) обнаруживалась разница в температуре катода, вызванная охлаждающим действием термоэмиссии. При холодном катоде (или нагретом до температур, при которых нет термоэмиссии) 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 $\mathcal{E} = 10^8 \text{ в/см}$ равен $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ эв/электрон}$, и, даже при $T = 1550^\circ\text{K}$ и том же \mathcal{E} , он равен $7 \cdot 10^{-2} \text{ эв/электрон}$, что лежит ниже чувствительности этого опыта.



Рис. 71.

Н. Д. Моргулис [87] сделал попытку теоретически рассмотреть некоторые особенности автоэлектронной эмиссии полупроводниковых катодов. Вследствие проникания внешнего электрического поля в полупроводник числовая концентрация электронов у поверхности полупроводника будет выше, чем равновесная числовая концентрация в объеме (см. § 8). Увеличение этой концентрации будет тем больше, чем сильнее поле \mathcal{E} . Вследствие этого, по Моргулису, автоэлектронная эмиссия с полупроводника будет возрастать с \mathcal{E} быстрее, чем с металла.

Но, как указано выше (§ 8), наличие поверхностных состояний электронов может сильно ослабить проникновение внешнего поля в полупроводник. Действительно, Б. Г. Брежнев, например, экспериментально исследовавший автоэлектронную

эмиссию сурьмяно-цеизиевого катода, нашел, что зависимость тока от внешнего поля в этом случае не отличается от той, которая имеет место у металлов [88].

§ 17. НОРМАЛЬНЫЙ ФОТОЭФФЕКТ

Мы предполагаем, что элементарные сведения о фотоэффе-кте и основные исследования этого явления (работы А. Г. Столетова, А. Эйнштейна, А. Ф. Иоффе, П. И. Лукирского, С. С. Прилежаева и др. [89]) известны читателям, поэтому ограничимся лишь кратким напоминанием основных законов фотоэффекта и его объяснением по Эйнштейну.

Основными законами фотоэффекта можно считать следующие:

а) пропорциональность фототока i_Φ интенсивности светового потока I , вызывающего фотоэффект, при условии неизменности спектрального состава излучения: $i_\Phi \sim I$ (закон Столетова);

б) наличие длинноволновой („красной“) границы области спектра излучения, вырывающего фотоэлектроны из данного фотокатода;

с) независимость кинетической энергии фотоэлектронов от интенсивности света и линейная зависимость максимальной кинетической энергии фотоэлектронов $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max}$, вырванных из данного фотокатода светом некоторой частоты ν , от этой частоты:

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = a + bv;$$

д) мгновенность фотоэффекта. В настоящее время установлено, что фотоэффект безинерционен, т. е. появляется и исчезает вместе с освещением, запаздывая не более, чем на $\tau < 3 \cdot 10^{-9}$ сек. [90].

Как известно, объяснение основных закономерностей фотоэффекта было дано на основе фотонной теории света. Фотон, обладающий энергией $\hbar\nu$, поглощается электроном фотокатода в единичном акте взаимодействия, повышая его энергию на величину $\hbar\nu$. Если до поглощения фотона кинетическая энергия электрона была

$$W = W_0 + \delta W,$$

где W_f — граница Ферми, а δW — положительная или отрицательная добавка, то после поглощения его энергия станет равной

$$W_f + \delta W + h\nu.$$

Если импульс такого электрона будет направлен к поверхности, то, потеряв по пути энергию ΔW , он может достигнуть поверхности металла и вылететь из катода. После преодоления на поверхности металла потенциального порога W_a электрон унесет с собой кинетическую энергию, равную:

$$\frac{1}{2}mv^2 = W_f + \delta W + h\nu - \Delta W - W_a,$$

или, учитывая, что $W_a - W_f = \chi$,

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \chi - \Delta W + \delta W.$$

Наибольшей кинетической энергией при данном δW , очевидно, будут обладать те электроны, для которых потери по пути ΔW равны нулю, т. е.:

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h\nu - \chi + \delta W. \quad (17.1)$$

Если пренебречь энергией теплового возбуждения электрона δW , то

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h\nu - \chi \quad (17.2)$$

(уравнение Эйнштейна). Если $h\nu < \chi$, то по этой теории фотоэффект невозможен. Таким образом, значение $v_0 = \frac{\chi}{h}$ определяет наименьшую частоту фотоактивных фотонов („красную границу“ фотоэффекта для данного катода). Уравнение (17.2) теперь можно записать в виде:

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h(v - v_0). \quad (17.3)$$

Это соотношение лежит в основе ряда фотоэлектрических методов измерения работы выхода фотокатодов. Например, величину χ можно определить, измеряя в сферическом конденсаторе (при $r_{\text{катода}} \ll r_{\text{анода}}$) истинную разность потенциалов V_m (с учетом контактной разности потенциалов

катод — коллектор), при которой фототок прекращается. Действительно

$$eV_m = \left(\frac{1}{2} mv^2 \right)_{\max},$$

следовательно,

$$eV_m = h(v - v_0), \quad (17.3a)$$

т. е. при заданном v или λ можем вычислить v_0 и далее определить χ из соотношения;

$$\chi = hv_0,$$

или

$$\varphi = \frac{hv_0}{e} = \frac{hc}{e} \frac{1}{\lambda_0},$$

т. е.

$$\varphi_{\text{вольт}} = \frac{1236}{\lambda_0 (\mu\mu)}. \quad (17.4)$$

Недостатком изложенного выше рассмотрения фотоэффекта, а следовательно, и основанного на нем метода измерения v_0

является то обстоятельство, что пренебрежение величиной δW точно лишь при $T = 0$; при $T > 0$ величина δW может быть больше нуля, и это приводит к наличию в фотоэмиссии электронов (хотя и в малом количестве) с кинетическими энергиями, большими $hv - \chi$. Ток i_Φ при $v \rightarrow v_0$

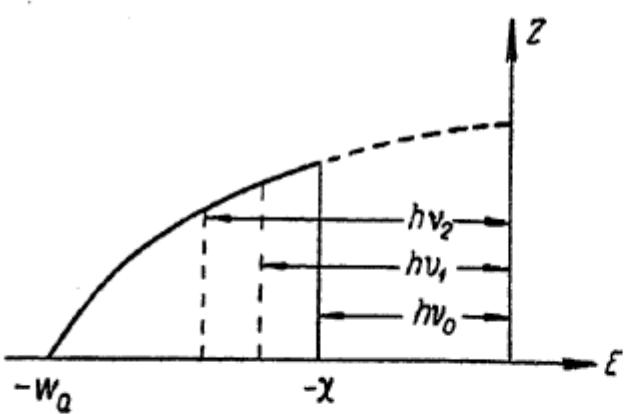


Рис. 72.

будет асимптотически приближаться к нулю, но не сделается равным нулю при каком-либо определенном $v = v_m$; и поэтому точное определение v_m делается невозможным. При $v \approx v_0$ фононы, поглощенные электронами металла, обладающими энергией $E < -\chi$ (см. рис. 72), не могут возбудить их до энергии $E + hv \geq 0$, необходимой для выхода из металла, — поглощение не приведет к фотоэффекту. Такие фононы могут создавать фотоэлектроны лишь в том случае, если они будут поглощены электроном с энергией $E \approx -\chi$ или $E > -\chi$. Так как таких электронов, соответствующих узкому

интервалу энергий E вблизи $E \approx -\chi$ и с энергиями $E > -\chi$, сравнительно мало, вероятность фотоэлектрического поглощения будет мала и фототок мал.

При $\nu > \nu_0$ интервал энергий электронов в металле, которые могут быть возбуждены светом до энергий $E > 0$, достаточных для вылета из фотокатода, тем шире, чем больше $\nu - \nu_0$, поэтому при увеличении частоты падающего света вероятность фотоэлектрического поглощения при том же общем числе поглощаемых фотонов сделается больше, а следовательно, и сила фототока, как правило, будет возрастать. Кроме того, поглощение электроном данной начальной энергии E фотона большой энергии $h\nu > h\nu_0$ обусловливает значительную вероятность выхода такого электрона из более глубоких слоев фотокатода. Действительно, несмотря на потери энергии по пути к поверхности, он в этом случае может донести энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера с больших глубин. Это также приведет к возрастанию фототока i_ϕ .

Зависимость фототока данного фотокатода от частоты излучения или длины световой волны, вызывающей фотоэффект, принято представлять спектральными характеристиками: по оси абсцисс откладывают частоту света или его длину волны, а по оси ординат — отношение фототока i_ϕ к величине потока лучистой энергии J . Для большинства чистых металлов эти кривые монотонно возрастают с увеличением ν , начиная с $\nu \sim \nu_0$ (рис. 73); такие кривые носят название нормальных характеристик, а фотоэффект в этом случае — нормального фотоэффекта.

Однако для некоторых фотокатодов спектральная характеристика имеет максимум в той или иной области частот. Фотоэффект в этом случае называют селективным. Явление селективного фотоэффекта мы рассмотрим позже.

Величину $\frac{i_\phi}{J}$ называют чувствительностью фотокатода. Умножая числитель и знаменатель на время t , получим в числителе количество электричества, унесенное фототоком за

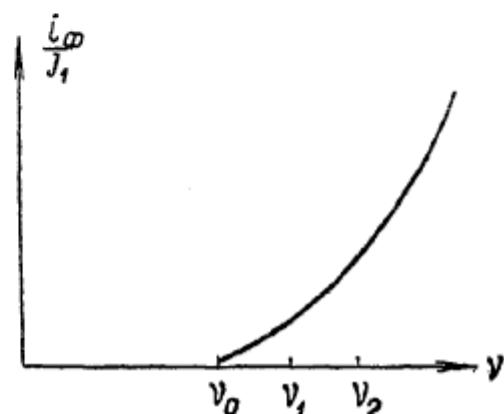


Рис. 73.

время t , а в знаменателе — энергию, упавшую за то же время на фотокатод. Обычно чувствительность указывают в ккал . Если часть упавшей на фотокатод энергии отражается или проходит сквозь фотокатод, то чувствительность относят не к упавшей, но к поглощенной энергии. Измеряя ток i_Φ числом фотоэлектронов за единицу времени

$$n_e = \frac{i_\Phi}{e},$$

а поглощенную за единицу времени энергию — числом фотонов

$$n_\Phi = \frac{J}{h\nu},$$

получим чувствительность, выраженную в количестве фотоэлектронов на один поглощенный фотон; эту характеристику фотокатода чаще называют квантовым выходом. Для чистых металлов эта величина порядка $10^{-3}—10^{-5}$ и зависит от $\nu - \nu_0$; для $h(\nu - \nu_0) \sim 1$ эв она порядка 10^{-3} . Для сложных катодов в максимуме их спектральной характеристики квантовый выход достигает, как показал С. Ю. Лукьянов, 0,3 электрона на фотон [91].

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 определяется обычно в микроамперах на люмен (ма/лм).

Интегральная чувствительность зависит от спектрального состава излучения, например, от температуры излучающего накаленного тела. Отметим, что в случае нормального фотоэффекта, вызываемого тепловым излучением абсолютно черного тела, при изменении температуры последнего T для фототока имеет место закономерность, аналогичная закону для термоэлектронной эмиссии (6.8):

$$i_\Phi = aT^2 e^{-h\nu_0/kT}, \quad (17.5)$$

где ν_0 — частота, соответствующая „красной границе“ фотокатода [92]. Поэтому

$$\ln \frac{i_\Phi}{T^2} = a' - \frac{h\nu_0}{kT},$$

т. е. строя график $\ln \frac{i_\Phi}{T^2}$ как функцию обратной температуры раскаленного тела, освещдающего фотокатод, получаем прямые линии, из наклона которых можно определить v_0 . Впрочем, теоретическое обоснование указанной зависимости $i_\Phi(T)$, нам кажется, не вполне безупречно, да и экспериментальная проверка показывает, что для получения правильных значений v_0 надо строить график $\ln \frac{i_\Phi}{T^n}$ как функцию $\frac{1}{T}$, где $n=3-4$, а не два. Все же приведенная закономерность представляет интерес, так как позволяет оценить резкую зависимость интегрального фототока от температуры накала освещдающего фотокатод источника света.

Помимо быстрых электронов с энергией, определяемой уравнением (17.2), в фотоэмиссии, вызываемой монохроматическим светом, есть и такие, которые имеют меньшие энергии. Распределение $n\left(\frac{K}{K_{\max}}\right)$ фотоэлектронов по энергиям их K должно в основном зависеть, во-первых, от закона распределения электронов по энергиям в металле, во-вторых, от вероятности поглощения фотонов электронами различных энергий и, в-третьих, для фотоэлектронов, идущих из глубины фотокатода, от характера потерь энергии при прохождении толщи металла. Исследование распределения скоростей фотоэлектронов производилось либо методом отклонения в магнитном поле, либо методом задерживающего потенциала (дифференцирование вольтамперных кривых для фототока). Общий характер кривой распределения фотоэлектронов по энергиям в случае $h\nu < W_a$, т. е. с энергией меньшей, чем глубина дна зоны проводимости, представлен на рис. 74 (кривая 1); кривая слабо меняется при переходе от одного металла к другому и при изменении частоты света. При $h\nu > W_a$ характер кривой распределения меняется, а именно, по мере увеличения частоты в этом интервале

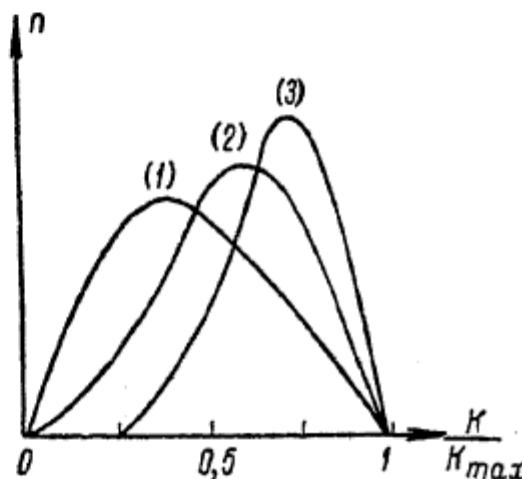


Рис. 74.

затухают быстрее. Кривые (2) и (3) симметричны относительно горизонтальной оси, проходящей через точку $K/K_{\max} = 0,5$. Кривые (1) и (2) симметричны относительно горизонтальной оси, проходящей через точку $K/K_{\max} = 0,5$.

возрастает относительное количество медленных фотоэлектронов [93]. Кривая распределения, по данным П. И. Лукирского и С. С. Прилежаева, также существенно меняется при переходе к очень тонким (порядка десятков атомных слоев) металлическим пленкам [94]. Для тонких пленок количество медленных электронов уменьшается и возрастает число электронов с энергиями, близкими к максимальной (рис. 74, кривые 2 и 3), так как потери энергии, приводящие к превращению быстрых фотоэлектронов в медленные, на более коротком пути к поверхности в тонком фотокатоде уменьшаются. Из того факта, что распределение фотоэлектронов по энергиям не меняется, начиная с толщины пленки порядка 10^{-6} см и толще, вытекает, что фотоэлектроны выходят из металлов лишь с глубин этого же порядка, т. е. десятков атомных слоев, а возникшие глубже возбужденные электроны практически уже не могут донести до поверхности катода энергии, достаточной для совершения работы выхода.

Такого же порядка толщина фотоактивного слоя для металлов получается и из опытов по фотоэффекту со слоев щелочных металлов различной толщины, наносимых на те

или иные подложки [95]. Начиная с толщины в несколько десятков атомных слоев, фототок уже не отличается от фототока со сплошного куска щелочного металла. Свет же с заметной интенсивностью проникает в металл на глубину сотен атомных слоев. Таким образом, из-за малой длины пробега фотоэлектронов в металлах лишь незначительная часть возбужденных фотонами электронов принимает участие в фототоке.

Электрическое поле у поверхности фотокатода увеличивает фототок. Его влияние весьма незначительно для фототока, создаваемого светом с $\nu \gg \nu_0$, и очень существенно [96]

при $\nu \sim \nu_0$ (рис. 75). Влияние поля сводится к обычному эффекту Шоттки, понижающему работу выхода и сдвигаю-

Рис. 75.

вает фототок. Его влияние весьма незначительно для фототока, создаваемого светом с $\nu \gg \nu_0$, и очень существенно [96]

щему „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“ может быть представлено в виде [см. (17.16)]:

$$i_{\Phi} = c (\nu - \nu_0)^2,$$

где $\nu_0 = \frac{\chi}{h}$. В электрическом поле, согласно (8.6):

$$\chi = \chi_0 - e \sqrt{\epsilon \mathcal{E}},$$

поэтому:

$$\begin{aligned} i_{\Phi}(\mathcal{E}) &= c \left(\nu - \frac{\chi_0}{h} + \frac{e \sqrt{\epsilon}}{h} \sqrt{\mathcal{E}} \right)^2 = \\ &= c \left(\nu - \nu_{00} + \frac{e \sqrt{\epsilon}}{h} \sqrt{\mathcal{E}} \right)^2. \end{aligned}$$

Здесь ν_{00} — граничная частота фотоэффекта при внешнем электрическом поле, равном нулю: $\mathcal{E} = 0$. Если ν очень близко к ν_{00} , а поле \mathcal{E} не очень мало, то:

$$\nu - \nu_{00} \ll \frac{e \sqrt{\epsilon}}{h} \sqrt{\mathcal{E}}$$

и тогда

$$i_{\Phi}(\mathcal{E}) = c' \mathcal{E}. \quad (17.6)$$

Для этих частот в сильных электрических полях наблюдаются периодические отступления от прямолинейной зависимости, аналогичные описанным в § 8 для термоэлектронной эмиссии [97]. Уже при $h(\nu - \nu_0) = 1 \text{ эв}$ даже при $\mathcal{E} = 10^4 \text{ в/см}$ 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 $\mathcal{E} = 10^4 \text{ в/см}$ увеличивается приблизительно на 8% .

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 аллотропического состояния или фазовых превращений.

Изучение фотоэффекта, вызываемого монохроматическим светом, несомненно установило температурный эффект, причем фототок i_ϕ слабо менялся с T для $\nu \gg \nu_0$ и резко возрастал с повышением температуры при $\nu \sim \nu_0$ (и, в особенности, для $\nu < \nu_0$). Примером могут служить данные для Pd, приведенные на рис. 76 [98]. Поведение тока было таково, как будто ν_0 уменьшалось с ростом температуры. Эффективная „красная граница“ смешалась в область меньших ν с ростом T , и вид спектральной характеристики в области $\nu \approx \nu_0$

существенно менялся; кривая $i(\nu)$ в этой области спектра делалась пологой и определение ν_0 становилось весьма неопределенным.

Для ферромагнитных металлов в температурной зависимости фототока для $\nu \sim \nu_0$ наблюдаются особенности в точке Кюри. Объяснение этих особенностей дано С. В. Вонсовским и А. В. Соколовым [99].

Вопросы о виде спектральных характеристик фотокатодов, о распределении фотоэлектронов по энергиям, о температурной за-

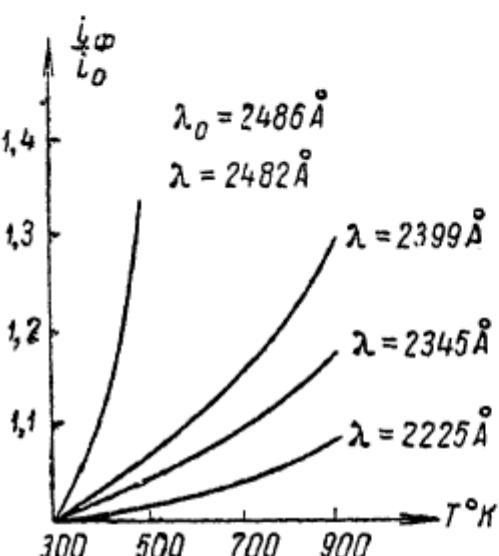


Рис. 76.

вимости 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: во-первых, следует выяснить при данной температуре T распределение электронов в металле по различным состояниям; во-вторых, выяснить вероятность поглощения электроном, находящимся в некотором состоянии, фотона частоты ν и определить состояние, в которое электрон при этом переходит. Затем найти функцию распределения возбужденных электронов по значениям нормальной к поверхности фотокатода компоненты импульса. Далее определить вероятности выхода таких электронов через потенциальный порог на границе металла. Наконец, помножив число электронов, падающих изнутри на 1 см^2 поверхности фотокатода за 1 сек. с заданной нормальной компонентой импульса на

вероятность выхода, найти для данной частоты ν число фотоэлектронов с данной нормальной компонентой скорости вне металла (кривую распределения фотоэлектронов по скоростям). В заключение, интегрируя по всем скоростям, найти полный фототок как функцию T и ν (спектральные характеристики для различных T).

Однако выполнение этой программы встречает большие трудности, а если их и преодолеть, делая некоторые упрощения и допущения, полученные формулы оказываются все же весьма сложными и неудобными для анализа экспериментальных данных.

Можно, однако, ограничиваясь приближениями зоммерфельдовской модели металла и решая задачу для не слишком широкого диапазона частот ν (практически от $\nu \sim \nu_0$ до $1,5\nu_0$), значительно упростить решение ее, как это было сделано Фаулером [100]. При фотоэффекте вблизи „красной границы“ 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 электрона (но не от $W - W_i$!), можно для них считать постоянными. Так как и диапазон частот ν выбран не широким, то и факторы, зависящие от ν (но не от $\nu - \nu_0$!), также можно считать постоянными. Например, вероятность поглощения фотона любым электроном этой группы можно считать одинаковой и притом не зависящей от ν . Что касается прозрачности барьера, то она, вероятно, зависит от $W - W_i$; однако Фаулер полагает (так же, как это, в сущности, сделано и при выводе уравнения термоэлектронной эмиссии), что она равна нулю для электронов, энергия W_a которых, связанная с нормальной составляющей импульса, меньше W_a и равна единице для электронов, энергия W_a которых больше чем W_a .

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. Часть электронов этого „возбужденного“ газа, обладающих энергиями, большими W_a ,

может выходить из металла, создавая фототок. 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 соотношением $W_x \geq W_a$, то перенос распределения по W_x на $h\nu$ вверх эквивалентен для этой части электронного газа понижению потенциального порога на $h\nu$ (рис. 77). 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 (2.23), равно:

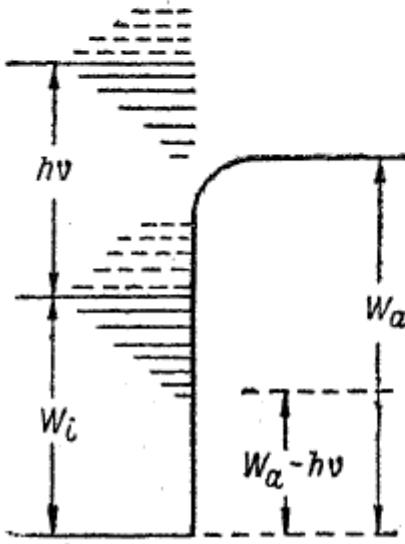


Рис. 77.

$$\frac{4\pi mkT}{h^3} \ln \left(1 + e^{-\frac{W_i - W_x}{kT}} \right) dW_x.$$

Пусть α — коэффициент, показывающий, во сколько раз плотность электронного газа „возбужденных“ электронов у границы эмиттера меньше, чем плотность нормального

электронного газа. Величина α , очевидно, пропорциональна числу поглощаемых в поверхностном слое фотонов $\frac{J'}{h\nu}$. 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 $\frac{J_s}{h\nu_s}$ будет постоянно. Число фотоэлектронов, выходящих через 1 см^2 поверхности металла в 1 сек., в соответствии с (2.23) и с предположениями Фаулера, будет:

$$N_\phi = \alpha \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_{W_a - h\nu}^{\infty} \ln \left(1 + e^{-\frac{W_i - W_x}{kT}} \right) dW_x. \quad (17.7)$$

Выражение (2.23) было выведено для однородного электронного газа. Поэтому исходное в теории Фаулера выражение (17.7) содержит еще предположение, что газ „возбужденных“ электронов вблизи поверхности фотокатода можно

считать однородным на глубину в несколько длин „свободных пробегов“ от поверхности, т. е. что можно пренебречь на этой длине уменьшением интенсивности света, поглощаемого в фотокатоде.

Кроме того, использование (2.23) предполагает также, 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 фототоке. При этом вероятность неупругого столкновения полагается одинаковой для всех электронов с $W' > W_a$. Действительно, без этого лишь электроны, выходящие с глубин, меньших чем длина свободного пробега по отношению к неупругому соударению, имели бы распределение по энергиям, соответствующее тому, которое предполагалось при выводе (2.23). Распределение же электронов по скоростям, приходящих к границе эмиттера с больших глубин, вследствие потерь при неупругих столкновениях было бы иное. Поэтому и полный поток электронов с $W'_x > W_a$ не выражался бы уравнением (17.7). Предположение это эквивалентно также тому, что все электроны, возбуждаемые в поверхностном слое металла толщиной порядка длины свободного пробега электрона, имеющего неупругие соударения до энергий $W' > W_a$ без потерь энергии, выходят из металла, а все электроны, возбуждаемые глубже, не могут выйти из него. При этом, чтобы указанный слой был одинаков для всех фотоэлектронов [иначе $\alpha = \alpha(W'_x)$!], длина свободного пробега по отношению к неупругому соударению, а значит и вероятность такого соударения, должна быть одинаковой для всех электронов с $W' \geq W_a$.

Несмотря на ряд не достаточно убедительно обоснованных предположений теория Фаулера достигла значительных успехов.

Заменим в (17.7) переменную W_x новой переменной t :

$$t = \frac{W_i - W_x}{kT}$$

и обозначим

$$x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} = \frac{W_i - (W_a - h\nu)}{kT}. \quad (17.8)$$

Тогда (17.7) примет вид:

$$N_\Phi = \alpha \frac{4\pi m k^2}{h^3} T^2 \int_{-\infty}^x \ln(1 + e^t) dt. \quad (17.9)$$

Функция $f(x) = \int_{-\infty}^x \ln(1 + e^t) dt$ может быть вычислена и табулирована или представлена в виде следующих рядов:

$$f(x) = e^x - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} - \dots \text{ при } x \leq 0, \quad (17.10)$$

$$f(x) = \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - e^{-x} + \frac{e^{-2x}}{2^2} - \frac{e^{-3x}}{3^2} + \dots \text{ при } x \geq 0. \quad (17.11)$$

Плотность фототока $j = eN_\Phi$ можно записать в виде:

$$j = \alpha A_0 T^2 f(x) = \alpha A_0 T^2 f\left[\frac{\hbar}{kT}(v - v_0)\right], \quad (17.12)$$

где $A_0 = \frac{4\pi m k^2 \alpha}{h^3} = 120 \frac{a}{cm^2 \cdot \text{град}^2}$. Уравнение (17.12) и дает спектральную характеристику при нормальном фотоэффекте для $v \approx v_0$. Полагая здесь, в частности, $v = 0$, $\alpha = 1$ и учитывая, что при этом $x = -\frac{\hbar v_0}{kT} \ll 0$, получим из (17.10) и (17.12) уравнение для термоэлектронной эмиссии:

$$j = A_0 T^2 e^{-\frac{\hbar v_0}{kT}}.$$

Для температуры абсолютного нуля $T = 0$ имеем, для $v > v_0$, $x \rightarrow \infty$, а для $v < v_0$, $x \rightarrow -\infty$, т. е., по (17.10) и (17.11):

$$\left. \begin{array}{l} j_\Phi = 0 \text{ для } v < v_0, \\ j_\Phi = \frac{1}{2} \frac{\alpha A_0 \hbar^2}{k^2} (v - v_0)^2 \text{ для } v > v_0, \end{array} \right\} \quad (17.13)$$

т. е. существование „красной границы“ фотоэффекта (отсутствие фототока при $v < v_0$) и параболический ход спектральной характеристики вблизи этой границы для $v > v_0$.

Для $T > 0$, при $v \leq v_0$, $x \leq 0$, но $f(x) > 0$ и лишь асимптотически приближается к нулю при $x \rightarrow -\infty$, следовательно, фототок есть и при $v = v_0$ и даже при $v < v_0$. 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 (17.12), можем написать:

$$\ln \frac{j_\Phi}{T^2} = B + \Phi \left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} \right), \quad (17.14)$$

где $B = \ln \alpha A_0$ и $\Phi(x) = \ln f(x)$. График функции $\Phi(x)$, называемой функцией Фаулера, приведен на рис. 78. Эта функция, как и функция $f(x)$, одинакова для всех металлов. Если при некоторой температуре T измерить для нескольких частот ν фототоки j_Φ и, отнеся их к одинаковым числам

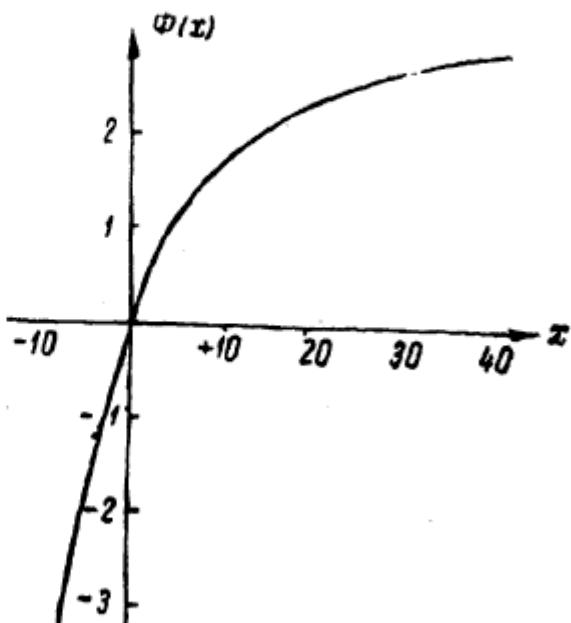


Рис. 78.

фотонов поглощенного света, $\frac{J}{h\nu}$, т. е. вычислив $j = \frac{i}{J} h\nu$, построить график $\ln \frac{j_\Phi}{T^2}$ как функцию $\frac{h\nu}{kT}$, то он, согласно

(17.14), должен изобразиться кривой функции Фаулера, сдвинутой по ординатам на отрезок, равный $\ln \alpha A_0$, и по абсциссам — на $\frac{h\nu_0}{kT}$ (см. рис. 79). Измерив эти сдвиги, можно определить α и ν_0 для данного металла (метод изотермических кривых Фаулера).

Определение ν_0 и α 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 (17.12) переменную x на другую переменную

$y = \ln x = \ln \frac{h}{k} (\nu - \nu_0) - \ln T$. Будем иметь:

$$j = \alpha A_0 T^2 f(x) = \alpha A_0 T^2 F(y),$$

или

$$\ln \frac{j_\Phi}{T^2} = \ln \alpha A_0 + \ln F(y) = B + \chi(y), \quad (17.15)$$

причем график функции $\chi(y)$, очевидно, будет иметь вид, изображенный на рис. 80 (для $x < 0$ взяты $\ln |x|$).

Если измерить плотность фототока j_Φ для некоторой определенной частоты ν при нескольких температурах фотокатода

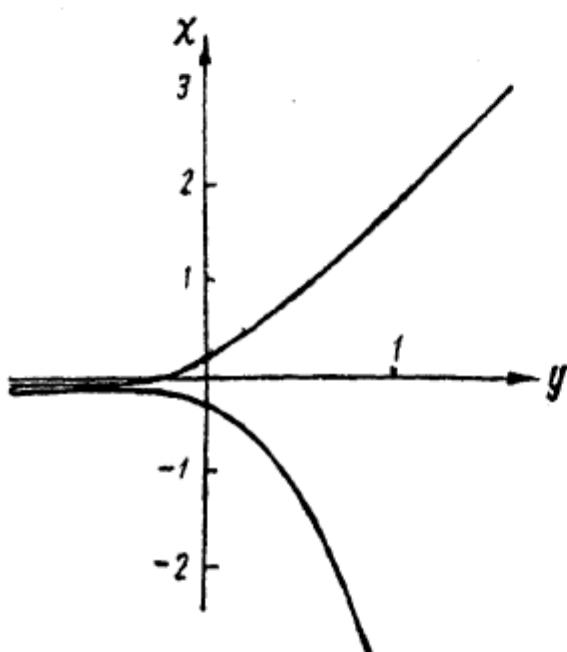


Рис. 80.

и построить полученную из опыта зависимость $\ln \frac{j_\Phi}{T^2}$ от $y' = \ln T$, то, очевидно, должна получиться кривая по форме совпадающая с приведенной на рис. 80, но сдвинутая по вертикали на отрезок равный $-\ln \alpha A$, 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. 80 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 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 (17.12). 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:

$$j_\Phi = \alpha A_0 T^2 \left(\frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} \right) = \frac{\alpha A_0}{2} \left[\frac{h^2 (\nu - \nu_0)^2}{k^2} + \frac{\pi^2}{3} T^2 \right]; \quad (17.16)$$

при этом для оптических частот, даже для $\nu - \nu_0$, соответствующем 100 \AA , первый член гораздо больше второго, и поэтому j_Φ слабо меняется с T .

Наконец, $\nu < \nu_0$, если $x \ll -1$, функция $f(x)$ превращается в e^x , т. е.

$$j_\Phi = \alpha A_0 T^2 e^{-\frac{h(\nu_0 - \nu)}{kT}}, \quad (17.17)$$

т. е. получается уравнение вида (6.8). В этом случае поглощение квантов $h\nu$ эквивалентно снижению работы выхода на $h\nu$; при этом формула (17.17) верна, если снижение работы выхода таково, что ее остаток еще велик по сравнению с kT (т. е. $x \ll -1$).

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 фотоэлектрона; предположение о вероятности возбуждения электрона пропорциональной W , вместо независимости этой вероятности от W и др.] [101]. Однако в применении к металлам существенного улучшения совпадения теории и опыта этим не достигнуто.

Ограниченностей 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, его закономерности, не рассматриваются. Эта задача

составляет основное содержание квантовомеханических теорий фотоэффекта.

Вероятность перехода электрона из начального состояния, описываемого функцией $\Psi_s(x, y, z, t) = \psi_s(x, y, z) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_s t}$, в состояние, соответствующее функции $\Psi_m(x, y, z, t) = \psi_m(x, y, z) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_m t}$, под влиянием электромагнитного поля световой волны с частотой ν и волновым вектором \mathbf{k} , по (1.7), равна квадрату модуля величины $a_m(t)$, равной

$$a_m(t) = \frac{e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_s + h\nu - E_m)t}}{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_s + h\nu - E_m)} M_{sm}.$$

Первый сомножитель правой части этого выражения отражает квантовый характер поглощения света. Действительно, разлагая первый член числителя по формуле $e^\alpha = 1 + \alpha$ (при $\alpha \ll 1$), найдем, что множитель при M_{sm} , если $E_m - E_s = h\nu$, превращается в t . При $E_m - E_s \neq h\nu$ этот множитель становится очень мал. Например, при $\nu = 7 \cdot 10^{15} \frac{1}{\text{сек.}}$ ($\lambda = 4300 \text{ \AA}$), если λ отличается от „резонансного“ значения, соответствующего $E_m - E_s = h\nu$, на $\Delta\lambda = 0,1 \text{ \AA}$ ($\Delta\nu = \nu \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1,6 \cdot 10^{11} \frac{1}{\text{сек.}}$), то знаменатель множителя при M_{sm} становится равным:

$$[E_s - E_m + h(\nu + \Delta\nu)] \frac{2\pi i}{\hbar} = 2\pi\Delta\nu \cdot i \approx 10^{12}i.$$

А так как модуль числителя не больше двух, то при этом

$$a_m a_m^* \leq \frac{4}{10^{24}} |M_{sm}|^2.$$

Итак, наличие первого сомножителя в выражении для $a_m(t)$ делает возможными лишь те переходы, для которых выполняется условие:

$$E_m - E_s = h\nu. \quad (17.18)$$

Рассмотрим выражение матричного элемента (1.7a) для случая „свободных“ электронов зоммерфельдовской модели

металла. В этом случае, по (2.2), имеем:

$$\psi_s = b_s e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (\mathbf{p}_s \cdot \mathbf{r})}, \quad \text{grad } \psi_s = b_s \frac{2\pi i}{\hbar} \mathbf{p}_s e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (\mathbf{p}_s \cdot \mathbf{r})},$$

$$\psi_m^* = b_m^* e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} (\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{r})},$$

$$M_{sm} = \frac{4\pi i}{\hbar} b_s b_m^* (\mathbf{a} \mathbf{p}_s) \int e^{\frac{2\pi i}{\hbar} ([\mathbf{p}_s - \mathbf{p}_m + \hbar \mathbf{k}] \cdot \mathbf{r})} d\tau.$$

Интеграл в этом выражении равен объему кристалла при

$$\mathbf{p}_s - \mathbf{p}_m + \hbar \mathbf{k} = 0 \quad (17.19)$$

и равен нулю при невыполнении этого равенства, так как слагаемые, вносимые элементами $d\tau$, где периодическая функция, стоящая под интегралом, имеет некоторое значение, будут уничтожены слагаемыми, вносимыми элементами $d\tau$, где эта функция имеет то же значение, но обратный знак. Условие (17.19) выражает закон сохранения количества движения, так как $|\hbar \mathbf{k}| = \frac{\hbar}{\lambda} = \frac{\hbar v}{c}$ есть импульс фотона.

Для „свободных“ электронов $E_m - E_s = \frac{m}{2} (v_m^2 - v_s^2)$ и $\mathbf{p}_s - \mathbf{p}_m = m(v_s - v_m)$. При этом нетрудно показать, что (17.18) и (17.19) невозможно одновременно удовлетворить при v_1 и v_2 меньших скорости света c .

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 [102] пытался обойти эту трудность, рассматривая возбуждение „свободных“ электронов затухающей световой волной. Действительно, в этом случае под интегралом, входящим в матричный элемент, будет стоять не периодическая, а затухающая функция, и интеграл будет неравен нулю и при невыполнении условия (17.19). Однако, как указали И. Е. Тамм и С. Шубин [103], 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. Шубин указали другую возможность построения, в пределах зоммерфельдовской модели, теории фотоэффекта, учитывающую наличие поверхности у металла („поверхностный фотоэффект“). Функции ψ 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 (17.19) входящий в M_{sm} интеграл, взятый по внутренней части металла, будет равен нулю, но интегрирование по области вблизи поверхности и вне металла сделает интеграл (1.7а) отличным от нуля. Физически это означает изменение закона сохранения количества движения вида (17.19) вследствие того, что часть импульса примет на себя решетка. Эта передача импульса осуществляется за счет связи электронов с металлом силовым полем у поверхности. Так как это поле не периодично и функции ψ в этой области также непериодичны, то решетка может принять от электрона любой импульс [матричные элементы отличны от нуля при любых нарушениях равенства (17.19)]. Закономерности поверхностного фотоэффекта (спектральная характеристика, распределение скоростей 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, шотиковский порог и др.).

И. Е. Тамм и С. Шубин указали также на возможность „объемного фотоэффекта“ в металлах, при котором условие (17.19) нарушается из-за передачи импульса кристаллу за счет связи электрона с периодическим силовым полем решетки. В этом случае, однако, импульс, передаваемый решетке, оказывается квантованным. Закон квантового 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:

$$2d \sin \alpha = n\lambda = \frac{n}{k}.$$

Это 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 \mathbf{N} к этой системе плоскостей, т. е.

$$\Delta k = \frac{n}{d} \mathbf{N}.$$

Из соотношения $\mathbf{p} = h\mathbf{k}$ находим, что импульсы, передаваемые решетке, будут:

$$\Delta \mathbf{p} = h \frac{n}{d} \mathbf{N}.$$

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 s (s_x, s_y, s_z) и m (m_x, m_y, m_z), из соотношений: $\mathbf{p}_s = \frac{\hbar}{L} \mathbf{s}$ и $\mathbf{p}_m = \frac{\hbar}{L} \mathbf{m}$, легко получаемых из (3.6), и учитывая импульсы фотона, можем вместо (17.19) написать закон сохранения импульса в виде:

$$\mathbf{s} - \mathbf{m} + L\mathbf{k} = n \frac{L}{d} \mathbf{N}. \quad (17.19a)$$

Можно показать, что лишь при этом условии матричные элементы M_{sm} , по (1.7a), будут отличны от нуля. Ограничимся доказательством этого для случая линейной модели кристалла, представленной на рис. 6 и состоящей из F ячеек. Функции $\psi(x)$ в этом случае имеют вид:

$$\psi_s(x) = f_s(x) e^{\frac{2\pi i}{L} s x}, \quad \psi_m(x) = f_m(x) e^{-\frac{2\pi i}{L} m x},$$

$$\text{grad } \psi_s = \frac{d\psi_s}{dx} = \left(\frac{df_s}{dx} + \frac{2\pi i}{L} s \right) e^{\frac{2\pi i}{L} s x},$$

откуда по (1.7a)

$$M_{sm} = 2a \int_{x=0}^{x=cF} f_m(x) \left(\frac{df_s}{dx} + \frac{2\pi i}{L} s \right) e^{2\pi i \left(\frac{s-m}{L} + \hbar \right) x} dx.$$

Первые два сомножителя под интегралом, по (3.6), суть функции периодические с периодом решетки c . Заменяя x для l -той ячейки через $cl + x'$, мы можем заменить интегрирование от нуля до $L = cF$ интегрированием по одной ячейке и затем суммированием по всем F ячейкам, т. е.

$$M_{sm} = 2a \sum_{l=1}^F e^{2\pi i \left(\frac{s-m}{L} + k\right) lc} \times \\ \times \int_0^c f_m^*(x') \left(\frac{df_s}{dx'} + \frac{2\pi i}{L} s \right) e^{2\pi i \left(\frac{s-m}{L} + k\right) x'} dx'.$$

Обозначая величину интеграла через B , одинаковую во всех ячейках, получаем:

$$M_{sm} = 2aB \sum_{l=1}^F e^{2\pi i \left(\frac{s-m}{L} + k\right) lc}.$$

Если $s - m + Lk = \frac{n}{c}L$ [что совпадает с (17.19a) для одномерного случая], то получим:

$$M_{sm} = 2aB \sum_{l=1}^F e^{2\pi i nl} = 2aBF.$$

При невыполнении этого условия (например при n — нецелом) сумма, входящая в M_{sm} , будет нуль или близка к нулю вследствие того, что наряду с положительными слагаемыми, соответствующими некоторым l' , будут иметься отрицательные слагаемые, соответствующие $l'' = l' + \frac{\Delta}{2}$, где Δ — пространственный период функции, стоящей под знаком суммы.

Заметим, что обычно $s - m \gg Lk$. В этом случае в линейной модели условие (17.19a) примет вид:

$$s - m = nF,$$

т. е. электромагнитное поле световой волны может возбуждать электроны из состояний одной зоны в состояния другой зоны с тем же „приведенным“ квантовым числом. Этот переход для большинства состояний связан со значительным изменением энергии $E_m - E_s$, т. е. может происходить, по (17.18),

лишь при значительных частотах падающего света. Поэтому И. Е. Тамм и С. Шубин полагали, что „объемный фотоэффект“ проявится при больших частотах, чем „поверхностный фотоэффект“, и что фототок вблизи обычной „красной границы“ обязан лишь второму эффекту. Граница же объемного фотоэффекта, по их мнению, должна соответствовать существенно меньшим длинам волн („вторая граница“ фотоэффекта). По более поздним расчетам [104], впрочем, различие между границами обоих видов фотоэффекта незначительно.

Фотоэффект с полупроводниковых фотокатодов как теоретически, так и экспериментально (кроме сложных фотокатодов) изучен значительно меньше, чем фотоэффект с металлов.

Основные различия в фотоэффекте с полупроводника и с металла состоят в том, что, во-первых, для полупроводника фотоэлектрически определяемая „работа выхода“ не совпадает с работой выхода, определяемой из термоэлектронных измерений, и, во-вторых, характер „кривых задержки“ не одинаков для фототоков с металлического и различных полупроводниковых фотокатодов.

В случае металлов термоэлектронная работа выхода χ равна значению уровня электрохимического потенциала, взятому с обратным знаком:

$$\chi = -E_0,$$

а максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов определяется уравнением (17.2):

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = h\nu - \chi,$$

где χ имеет то же значение.

Внешняя разность потенциалов V'_s , которую надо приложить для того, чтобы задержать весь фототок ($t_\Phi = 0$), очевидно, определится из соотношения:

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{\max} = e\left(V'_s + \frac{\chi_e - \chi}{e}\right).$$

Здесь χ_e — работа выхода коллектора и $\frac{\chi_e - \chi}{e}$ — задерживающая контактная разность потенциалов между катодом и

коллектором. Комбинируя это с предыдущим, имеем:

$$V'_z = \frac{1}{\epsilon} (h\nu - \chi_k),$$

т. е. положение конца кривой задержки V'_z при данном $h\nu$ и данном χ_k не зависит от работы выхода металлического фотокатода. Начало спада кривой задержки, соответствующее торможению электронов с очень малыми $(\frac{1}{2} mv^2)$, наступит при $(V''_z + \frac{\chi_k - \chi}{\epsilon}) = 0$, т. е.

$$V''_z = \frac{\chi - \chi_k}{\epsilon}.$$

На рис. 81 *a*, *b* и *c* схематически изображены кривые задержки для трех металлических фотокатодов и одного и того же коллектора фотоэлектронов: *a* — для случая $\chi < \chi_k$, *b* — для $\chi > \chi_k$ и случай *c* — для $\chi = \chi_k$.

В естественном полупроводнике, в котором нет локальных уровней, уровень электрохимического потенциала E_0 лежит приблизительно посередине между дном зоны проводимости, в которой очень мало электронов, и верхом основной зоны, в которой много электронов. Вследствие огромного различия в количестве электронов в этих зонах, фотоэффект за счет возбуждения электронов зоны проводимости обычно ничтожно мал по сравнению с фотоэффектом из основной зоны. Поэтому наивысший энергетический уровень, с которого возбуждаются фотоэлектроны наблюдаемого фототока, не совпадает с уровнем электрохимического потенциала, как в металлах, но лежит на $\frac{\Delta E}{2}$ ниже его (ΔE — разность энергий дна зоны проводимости и верхнего уровня основной зоны). Соответственно максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов, вырванных с верхнего уровня основной зоны полупроводника и вышедших из него без потерь по пути, окажется равной:

$$\left(\frac{1}{2} mv^2 \right)_{\max} = E_0 - \frac{\Delta E}{2} + h\nu = h\nu - \left(\chi + \frac{\Delta E}{2} \right) = h\nu - \gamma_{\Phi, z}. \quad (17.20)$$

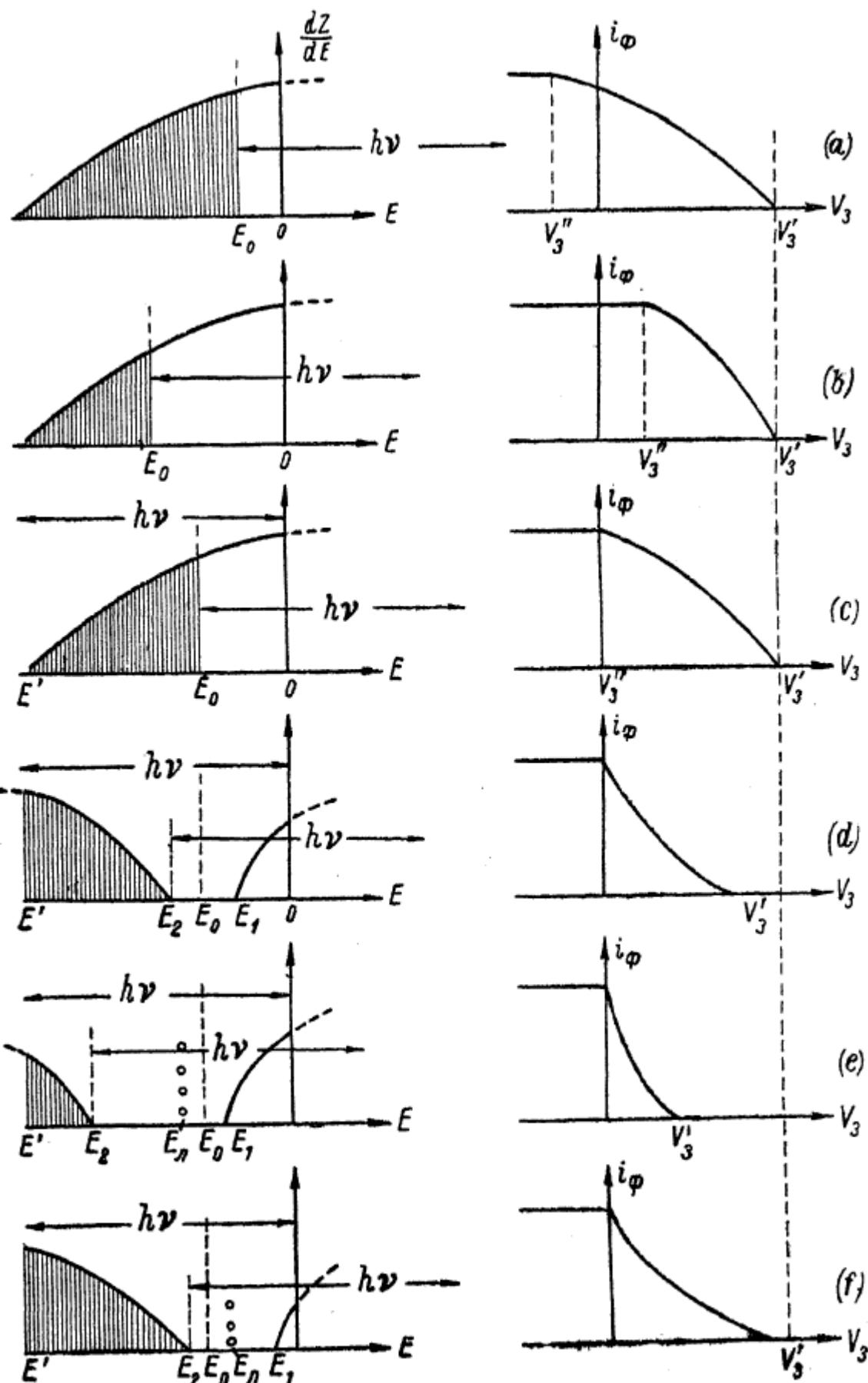


Рис. 81.

Нетрудно видеть, что внешняя разность потенциалов V'_s , соответствующая концу кривой задержки, при этом будет равна:

$$V'_s = \frac{1}{e} \left(h\nu - \chi_s - \frac{\Delta E}{2} \right),$$

т. е., в отличие от случая металлического фотокатода, будет зависеть от природы катода через ΔE . Этот случай изображен на рис. 81 *d*, причем, как и для остальных графиков, работа выхода коллектора взята равной работе выхода металла (*c*).

„Красная граница“, соответствующая $\left(\frac{1}{2} mv^2\right)_{\max} = 0$, определяется соотношением:

$$h\nu'_0 = \chi_{\Phi.s.} = \chi + \frac{\Delta E}{2},$$

т. е. фотоэлектрическая „работа выхода“ $\chi_{\Phi.s.}$ больше, чем термоэлектронная работа выхода χ на $\Delta E/2$. Экспериментальные данные по этому вопросу находятся в согласии с этим выводом [105].

Распределение по энергиям фотоэлектронов, эмиттированных из полупроводника, отличается от распределения фотоэлектронов из металла. Одну из причин этого различия можно выяснить при помощи следующей схемы. На рис. 81 слева изображена зависимость от энергии E плотности квантовых состояний dZ/dE электронов в металле (рис. 81 *c*) и в полупроводнике (рис. 81 *d*, *e*, *f*) с одинаковыми термоэлектронными работами выхода $\chi = -E_0$. Плотность квантовых состояний dZ/dE в зоне проводимости и металла и полупроводника возрастает с энергией, а в основной зоне полупроводника dZ/dE падает с ростом E по мере приближения к границе зоны E_2 (см. § 4). Если фотоэффект вызывается в обоих случаях одинаковыми квантами $h\nu$, то в фототоке могут участвовать электроны, которые внутри эмиттера до поглощения света имели энергии, в случае металла лежащие в интервале от E' до E_0 и в случае полупроводника — от E' до E_2 . Поэтому интервал кинетических энергий фотоэлектронов в первом случае будет шире, чем во втором, и кривые задержки $i_\Phi(V_s)$ в первом случае будут соответствовать большему интервалу задерживающих потенциалов V_s , чем во втором. Кроме того, если наблюдать фотоэффект с достаточно тонких слоев,

в которых потери энергии фотоэлектронов в эмиттере малы, то в фототоке с металлического фотокатода число электронов, выходящих с кинетической энергией $E + h\nu$, будет тем больше, чем больше эта энергия, так как dZ/dE растет с E . Поэтому и кривая задержки $i_\Phi(V_s)$ будет иметь вид, схематически изображенный на рис. 81 *a*, *b* и *c* справа. Для полупроводникового фотокатода в основной зоне, из которой черпаются фотоэлектроны, dZ/dE падает с E и поэтому число вышедших из эмиттера электронов с кинетической энергией $E + h\nu$ будет падать с увеличением этой энергии. Вследствие этого кривая задержки $i_\Phi(V_s)$ будет иметь вид, представленный на рис. 81 *d*, *e* и *f* справа. На рис. 82 приведены полученные на опыте кривые задержки для фототока с платины и теллура, имеющих одинаковые работы выхода; как видно, результаты опыта находятся в согласии с нашими выводами [106].

Приведенные выше рассуждения, сделанные для полупроводника без примесей, можно распространить и на случай полупроводника с нарушенной стехиометрией (рис. 81*e* и 81*d*). Конечно, эти рассуждения имеют лишь качественный характер и не учитывают целый ряд особенностей фотоэффекта, могущих играть заметную роль (зависимость вероятности возбуждения от начального состояния электрона, роль поверхностных состояний и др.).

Интересные результаты по фотоэффекту с полупроводниками получены А. Н. Арсеньевой-Гейль, исследовавшей это явление для полупроводниковых фотокатодов (Te, Si, InSe, CdSe) [107]. Ей удалось показать, что закон распределения фотоэлектронов по энергиям зависит от типа электропроводности (электронная, дырочная). Обнаружено изменение foto-

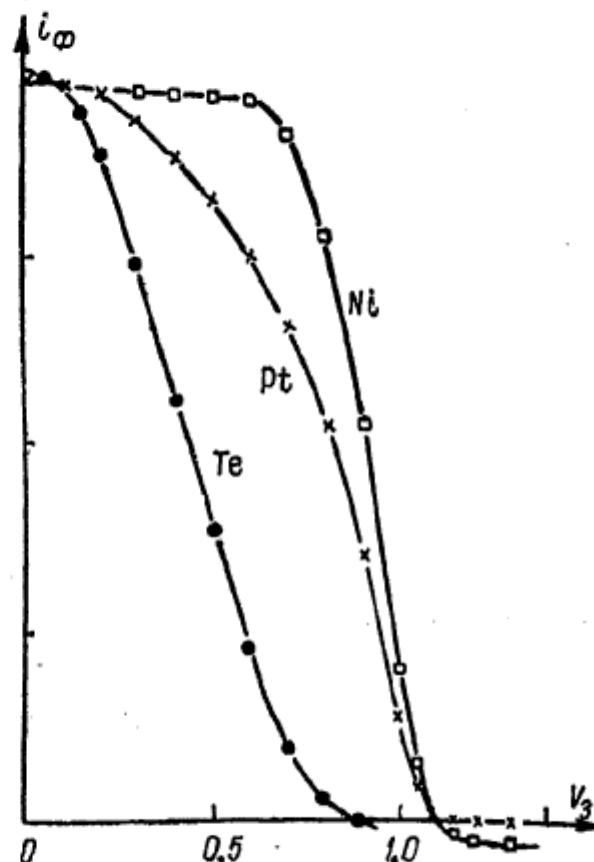


Рис. 82.

электрической работы выхода, определяемой из соотношения

$$eV_m = h\nu - e\varphi,$$

от энергии фотонов, вызывающих фотоэффект (рост φ с увеличением $h\nu$). Показано существенное влияние температуры фотокатода на фотоэффект: фотоэлектрическая работа выхода, определяемая по уравнению (17.18), уменьшалась с повышением температуры эмиттера. В опытах Смита также исследовалась температурная зависимость работы выхода полупроводника (N -силиций, P -силиций, германий). Методика сводилась к измерению контактной разности потенциалов с использованием исследуемого полупроводника в роли коллектора фотоэлектронов, вырываемых с металлического фотокатода. Эти опыты не обнаружили заметного изменения работы выхода [88]. Возможно, что падение работы выхода полупроводника с температурой связано с уменьшением необратимой части работы выхода, не входящей в уравнение контактного равновесия и поэтому не обнаружившейся в опытах Смита.

Упомянутые здесь особенности фотоэффекта полупроводникового фотокатода, как и многие другие, не имеют в настоящее время объяснения, так как теория фотоэффекта с таких эмиттеров, как указано выше, почти не разработана.

§ 18. СЕЛЕКТИВНЫЙ ФОТОЭФФЕКТ

Для большинства чистых металлических фотокатодов сила фототока почти не зависит от характера поляризации света; лишь распределения фотоэлектронов по направлениям вылета несколько отличны при фотоэффекте, вызываемом светом, поляризованным параллельно и перпендикулярно плоскости падения. Спектральная характеристика плавно поднимается с ростом частоты падающего света. Лишь щелочные металлы и барий обнаруживают существенные отклонения от этих закономерностей.

Тонкие пленки щелочных металлов на чистых металлических подложках, не реагирующих со щелочными металлами, также обнаруживают отступления от закономерностей нормального фотоэффекта. Тонкие пленки этих металлов, осажденные на промежуточных прослойках между подложкой и слоем щелочного металла, обнаруживают резкие особенности. Такие катоды с промежуточной прослойкой можно получить

различными способами; например, они образуются, если подложку из серебра окислить и затем нанести тонкий слой щелочного металла, или если окислить толстый слой щелочного металла и на эту окись нанести чистый металл; можно также создать на слое щелочного металла слой гидрида и покрыть этот гидрид атомами металла или же покрыть слой калия нафталином, реагирующими с ним, и сверху снова нанести калий. На платине, которая очень трудно освобождается от растворенного и адсорбированного водорода, гидриды щелочных металлов образуются, повидимому, всегда и без предварительной обработки ее водородом. Такие сложные фотокатоды обнаруживают, во-первых, спектральную селективность и, во-вторых, поляризационную селективность (векториальный эффект).

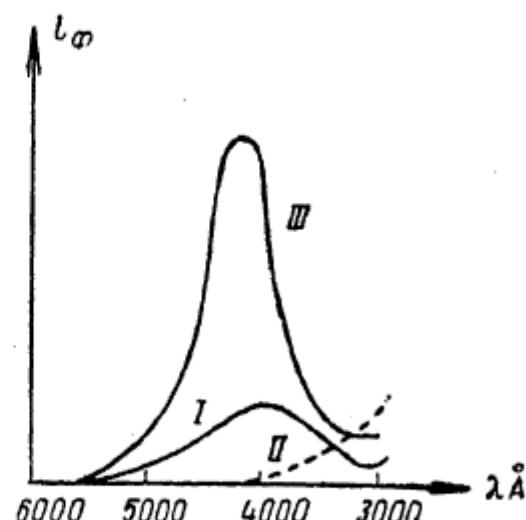


Рис. 83.

Спектральной селективностью называют наличие в спектральной характеристике фотокатода максимума чувствительности в некоторой области длин волн. На рис. 83 приведены спектральная характеристика калия (кривая I), калия, покрытого слоем нафталина (кривая II), и кривая, полученная после нанесения на слой нафталина тонкой пленки металлического калия (кривая III). На следующем рис. 84 изображены спектральные ха-

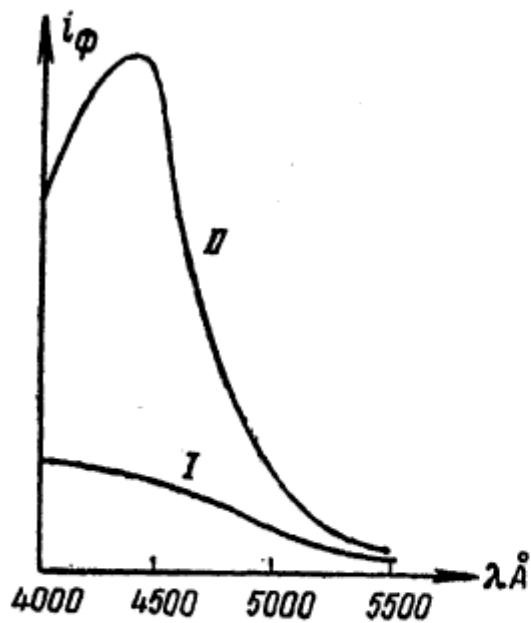


Рис. 84.

рактеристики чистого калия (кривая I) и калия, сенсибилизированного водородом (кривая II); виден значительный максимум фоточувствительности, появляющийся после сенсибилизации. (Заметим, что длины волн λ на оси абсцисс

рис. 83 возрастают справа налево, а на рис. 84 — слева направо.)

Поляризационной селективностью называют зависимость силы фототока от характера поляризации света. На рис. 85 представлена зависимость фототока от угла падения света на фотокатод для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно плоскости падения. При поляризации, параллельной плоскости падения, электрический вектор \mathcal{E} электромагнитной

волны перпендикулярен этой плоскости; мы будем обозначать этот вид поляризации как \mathcal{E}_{\perp} . При поляризации, перпендикулярной плоскости падения, вектор \mathcal{E} лежит в этой плоскости, и мы будем такую поляризацию обозначать \mathcal{E}_{\parallel} . Как видно, фоточувствительность значительно больше для света, несущего составляющую электрического поля, лежащую в плоскости падения (т. е. имеющую составляющую электрического поля \mathcal{E} , перпендикулярную плоскости фотокатода).

Если исследовать

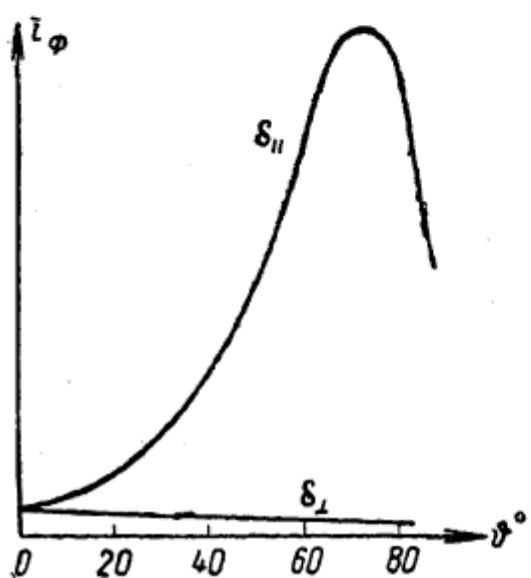


Рис. 85.

спектральные характеристики для света различной поляризации, то обнаруживается спектральная селективность в основном для света с \mathcal{E}_{\parallel} (рис. 86). 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.

Первоначальные объяснения селективного фотоэффекта связывали его 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 [109]. По идее Айвса, фототок должен

быть пропорционален не количеству света, поглощенного во всей толще фотокатода, а плотности световой энергии в области того слоя металла, из которого выходят фотоэлектроны. Действительно, как указывалось выше, свет проникает в металлы на глубину порядка сотен атомных слоев, а фотоэлектроны выходят из поверхностного слоя металла порядка десятков атомных слоев. Естественно поэтому ожидать, 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-электропроводного металла свет не проникает в глубь металла (коэффициент поглощения $\kappa \rightarrow \infty$), а разность фаз падающей и отраженной волн у поверхности зеркала равна π , и результирующее поле равно нулю (т. е. у поверхности зеркала находится узел стоячей волны). Для реального металла с комплексным показателем преломления $n + i\chi$ амплитуда световой волны будет иметь некоторое значение \mathcal{E}_0 как под поверхностью, так и над поверхностью. Эти значения можно вычислить по формулам металлооптики, зная оптические константы металла n , χ для данной длины волны, угол падения и характер поляризации света. Такое вычисление было произведено для платинового фотокатода, покрытого тонкой пленкой калия, являющейся основным источником фотоэлектронов. Зависимость вычисленных по формулам металлооптики значений \mathcal{E}_0^2 в слое калия от угла падения θ для двух типов поляризации света сравнивалась с ходом фототока; при этом было установлено

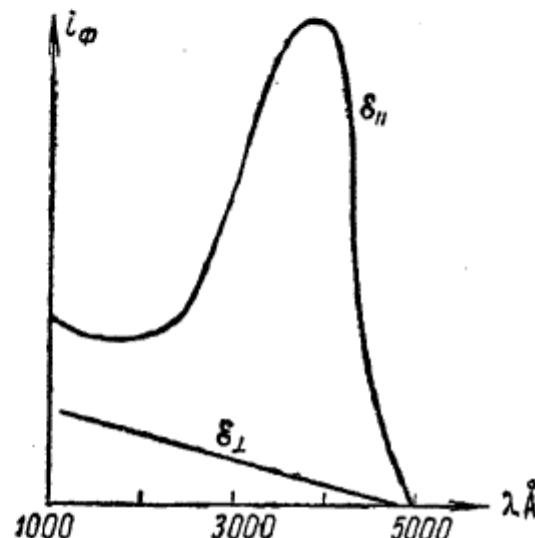


Рис. 86.

хорошее соответствие хода этих двух величин. Проверить спектральную селективность для этого фотокатода было затруднительно, так как оптические константы n и κ у платины слабо зависят от длины световой волны.

Поэтому в следующей работе [110] в качестве подложки было взято серебро, у которого в области спектра около

$\lambda = 3160\text{\AA}$ есть полоса

прозрачности и вблизи нее n и κ сильно меняются с длиной волны. Вычислив по известным $\kappa(\lambda)$ и $n(\lambda)$ для угла падения $\vartheta = 60^\circ$, значения $\mathcal{E}_0^2(\lambda)$ и $\mathcal{E}_0^2(\lambda)$ и для $\vartheta = 0^\circ$, \mathcal{E}_0^2 и измерив для этих углов ход фоточувствительности, можно было обнаружить большое сходство в кривых $i_\Phi(\lambda)$ и $\mathcal{E}_0^2(\lambda)$. Кроме того, был произведен следующий опыт [111]. При помощи испарения в вакууме на платину был нанесен кварцевый клин (рис. 87), поверхность которого была покрыта тонкой пленкой цезия. Зная оптические константы платины и кварца, можно вычислить значения $\mathcal{E}_0^2(x)$ и $\mathcal{E}_0^2(x)$ для разных мест (x) поверхности клина, в котором при интерференции падающей

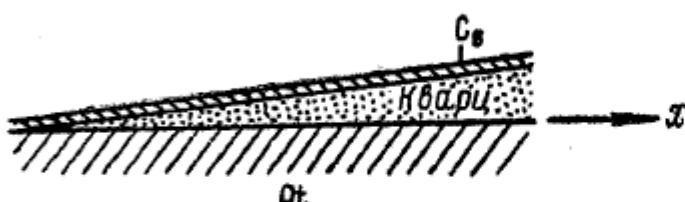


Рис. 87.

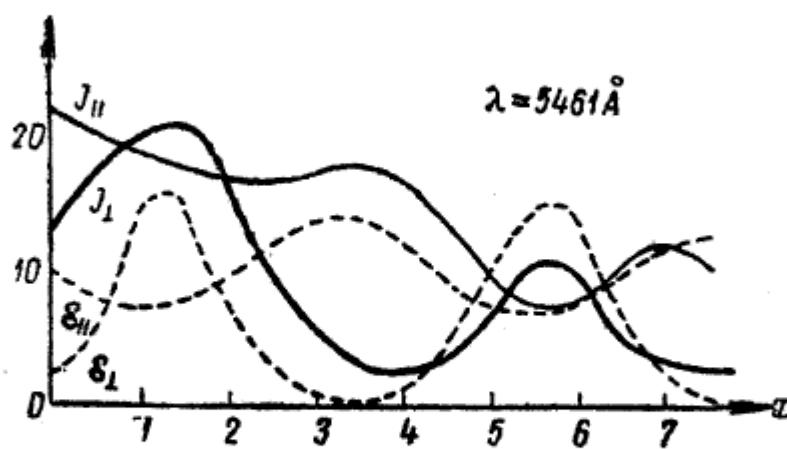


Рис. 88.

и отраженной волн образуются полосы равной толщины. Вычисленные значения $\mathcal{E}_0^2(x)$ были сравнены с распределением фототока $i_\Phi(x)$ вдоль клина. Как видно из рис. 88, 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, где находился слой цезия, являвшийся источником фотоэлектронов. П. И. Лукирский и Я. Л. Хургин вычислили \mathcal{E}_0^2 непосредственно под поверхностью платины, золота, калия и цезия для различных длин волн видимой части спектра. Относя фототок с этих металлов к вычисленным ими \mathcal{E}_0^2 , они во всех случаях получили монотонное возрастание i_Φ/\mathcal{E}_0^2 с уменьшением длины волны [112].

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 (т. е. поглощение света которыми приводит к возникновению в катоде 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.

§ 19. СОВРЕМЕННЫЕ ФОТОКАТОДЫ [113]

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 особенности в практически наиболее важной, видимой части спектра. В настоящее время основными типами фотокатодов, применяемых в технических фотоэлементах с внешним фотоэффектом, являются кислородно-цеziевые и сурьмяно-цеziевые.

Кислородно-цеziевый фотокатод состоит из серебряной подложки, промежуточного слоя из окиси серебра, слоя оксидов цезия, содержащего избыточные атомы цезия и вкрапленные атомы или колloidные частицы серебра, и наружного слоя атомов цезия. Изготовление такого фотокатода сводится к следующим операциям. Посеребренная колба хорошо

обезгаживается. Затем в нее вводится кислород и производится окисление поверхности серебра, обычно в тлеющем разряде, на глубину 100—200 атомных слоев. Степень окисления регулируется по цвету слоя окиси. Для изготовления полу-прозрачного фотокатода на стекло наносят тонкий слой серебра и окисляют его на всю глубину. Затем при температуре 120—190°С слой окиси серебра обрабатывается в парах цезия, которые тем или иным способом вводятся в колбу. Пары цезия частично восстанавливают окись серебра, и

на поверхности окисла адсорбируется слой атомов металлического цезия. Регулируя покрытие цезием (испаряя излишок его с поверхности), добиваются максимальной чувствительности катода. При этом для достижения оптимального покрытия используют контроль по силе „темнового тока“. Последний является током термоэлектронной эмиссии катода; из-за малой

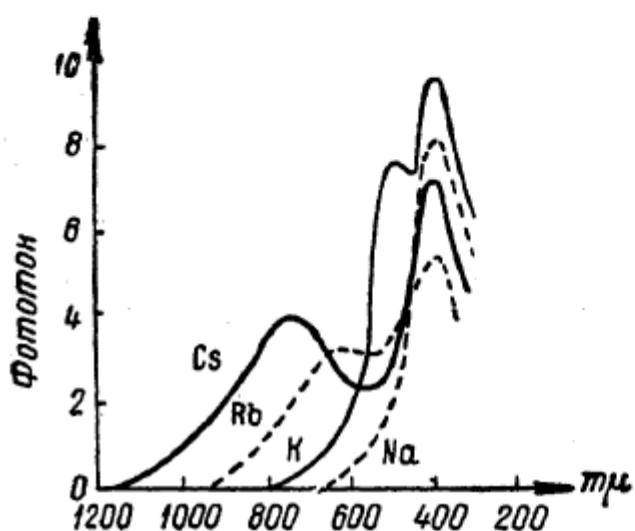


Рис. 89.

работы выхода этот термоэлектронный ток имеет измеримую величину, несмотря на сравнительно низкую температуру катода. Иногда в слой окислов дополнительно вводятся атомы тяжелых металлов, например, никеля или серебра. В некоторых фотоэлементах вместо окисления применяется сульфирование, т. е. образование сернистого соединения. Вместо цезия можно употреблять и другие щелочные металлы. Спектральные характеристики фотокатодов этого типа с различными щелочными металлами представлены на рис. 89 [114]. Как видно, для таких фотокатодов наибольшая чувствительность приходится на видимую и близкие к ней части спектра, причем и „красная граница“ и длинноволновый максимум меняются при замене одного щелочного металла другим.

„Красная граница“ кислородно-цециевого фотокатода находится обычно при 1200—1400 мкм, что соответствует работе выхода 1,0—0,9 эв; это значение совпадает с дан-

ными, полученными из измерений контактной разности потенциалов [115].

Для некоторых образцов кислородно-цезиевого фотокатода „красная граница“ достигает 17 000 Å, что соответствует работе выхода 0,7 эв.

Спектральные характеристики кислородно-цезиевых фотокатодов меняются в зависимости от технологии изготовления фотоэлемента. П. М. Морозов и М. М. Бутслов [116] показали, что вид спектральной характеристики и положение длинноволнового максимума кислородно-цезиевого катода меняются с изменением толщины слоя окиси серебра; длинноволновый максимум перемещается к большим длинам волн при увеличении толщины.

Изменение материала подложки и природы вкрапленных в слой атомов тяжелых металлов также оказывается на спектральной характеристике фотокатода. А именно, при данном щелочном металле на различных подложках (Ag, Cu, Ni) оказываются разными положение и вид коротковолновых максимумов.

Кислородно-цезиевые катоды, как указано выше, обнаруживают спектральную селективность, но исследовать поляризационную селективность у них трудно из-за шероховатости поверхности.

Квантовый выход для кислородно-цезиевого фотокатода в области максимальной его чувствительности равняется примерно 1%, т. е. одному фотоэлектрону на 100 поглощенных квантов света.

Механизм фотоэмиссии этих фотокатодов довольно долгое время объяснялся следующим образом [117]. 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“ в области 15 000—17 000 Å ($h\nu_0 \sim 0,7$ эв) 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 foto-

катода объяснялись фотоионизацией вкрапленных в слой атомов металла подложки. Таким образом, считалось, что основная масса фотоэлектронов идет с наружного поверхностного слоя, и свойства фотокатода, в основном, определяются строением этого поверхностного слоя.

Но опыты установили, что характер и положение длинноволнового максимума в спектральной характеристике кислородно-цезиевого фотокатода меняются, например, при измени-

нении толщины слоя окиси цезия при неизменных условиях на поверхности. Кроме того, некоторые факты, относящиеся к сурьмяно-цезиевому фотокатоду, родственному кислородно-цезиевому, не укладываются в представление о поверхностном характере фотоэффекта в этих случаях.

Более удовлетворительной является точка зрения на фотоэмиссию таких фотокатодов, рассматривающая ее как объемный эффект [118]. Кислородно-цезиевый фотокатод представляет собой полупроводник с избыточными атомами цезия и атомами

вещества подложки, вкрапленными в слой окиси цезия. Схематически энергетическая диаграмма такого тела приведена на рис. 90. Фотоны $\hbar\nu$, поглощаемые в теле, могут переводить электроны с более низких уровней на более высокие. Если уровень энергии электрона в конечном состоянии лежит выше потенциального порога на границе тела, то такой электрон может выйти из тела в виде фотоэлектрона. Примеры подобных переходов изображены стрелками 2, 3, 5...

При достаточной концентрации электронов в зоне проводимости заметную роль может играть также и возбуждение электронов из состояний, соответствующих этой зоне (стрелка 8).

Конечно, для выхода из тела возбужденный электрон должен, перемещаясь от места возбуждения до поверхности тела, сохранить достаточную энергию.

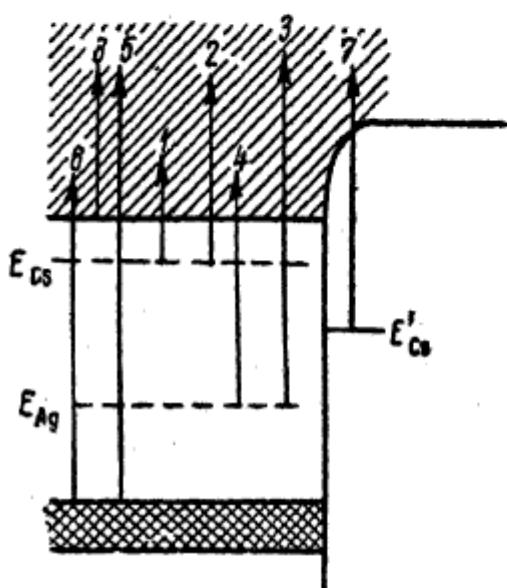


Рис. 90.

Кроме фотоэлектрического поглощения фотонов, может иметь место и поглощение фотонов, при котором возбужденные электроны не могут покинуть тело, но могут, например, обеспечить фотопроводимость его. Примеры таких переходов показаны на рисунке стрелками 1, 4, 6...

Обнаруженная на опыте зависимость положения длинноволнового максимума от природы щелочного металла указывает, что фотоны этой области спектра вызывают фотоэффект с примесных уровней атомов щелочных металлов. Коротковолновые максимумы изменяются при изменении материала подложки, так как фотоны этой области спектра вызывают фотоэффект главным образом за счет возбуждения электронов с уровнями примесных атомов подложки, находящихся в слое окисла щелочного металла. Большая фотоэлектрическая активность катодов подобного рода по сравнению с металлическими фотокатодами объяснима меньшими потерями возбужденных электронов по пути к поверхности (см. также вторичную эмиссию полупроводников, § 21). 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 облегчают вылет фотоэлектронов.

Сложность спектральной характеристики фотокатодов этого типа отражает сложность энергетической схемы уровней электронов в полупроводнике, где, помимо зон основного вещества полупроводника, имеются локальные уровни (или, при больших концентрациях примеси, зоны уровней) атомов примесей — щелочного металла, металла подложки. Кроме того, поглощение света в таком слое, приводящее к возникновению фотоэффекта, определяемое плотностью энергии светового поля в области зарождения основной массы фотоэлектронов, будет зависеть от оптических свойств слоя и подложки, а также от толщины слоя полупроводника. Поэтому и фотоэлектрические свойства таких фотокатодов окажутся зависящими от природы подложки и щелочного металла и через эти факторы.

Кислородно-цезиевые фотокатоды обнаруживают явление утомления, заключающееся в уменьшении фоточувствительности со временем при отборе фототока. Утомление зависит от длины волны света, вызывающего фототок, увеличиваясь

к коротким волнам. Утомление сопровождается увеличением работы выхода фотокатода и объясняется обеднением поверхности слоя атомами цезия. Если уровень энергии электрона в атакоме не попадает в зону проводимости или основную зону полупроводника, то при возбуждении этого электрона светом в зону проводимости фотокатода (стрелка 7 на рис. 90) атакомы вследствие фотоионизации превращаются в ионы и могут втягиваться электрическим полем внутрь слоя. „Утомленный“ фотокатод может восстановить чувствительность после длительного пребывания в темноте или после нагревания, так как исчезнувшие атомы цезия могут при „отдыхе“ вернуться на поверхность слоя. Однако утомление не исчезает полностью, так как часть атомов цезия внутри слоя может реагировать с окисью серебра и химически связываться. Для уменьшения утомления надо уменьшить электрическое поле, которое имеется при работе фотокатода в слое окиси цезия, что можно достигнуть уменьшением удельного сопротивления слоя.

Исследование оптических постоянных серебряно-кислородно-цезиевых пленок, произведенное П. Г. Борзяком [119], установило отсутствие соответствия в ходе коэффициента поглощения слоя и ходе спектральной характеристики чувствительности его. Это указывает на то, что фотоэффект не связан с поглощением света веществом основной массы слоя фотокатода, во всяком случае, в видимой части спектра.

Сурьмяно-цезиевый фотокатод получается обработкой парами цезия тонкого слоя сурьмы, нанесенного, обычно, испарением в вакууме. При этом образуется химическое соединение, повидимому $SbCs_3$, являющееся полупроводником, так как внутри слоя остаются избыточные атомы цезия; поверхность покрывается моноатомным слоем атомов цезия, обеспечивающим малую работу выхода. М. И. Меньшиковым, а также П. Г. Борзяком показано, что сурьма и цезий могут образовывать и другие фотоактивные интерметаллические соединения, однако, повидимому, наиболее эффективным является именно $SbCs_3$ [120]. Обрабатывая фотокатод малым количеством кислорода или серы, можно еще более повысить чувствительность его. На рис. 91 приведена спектральная характеристика сурьмяно-цезиевого фотокатода (сплошная линия — не сенсибилизованный кислородом; пунктирная — сенсибилизованный). „Красная граница“ сурьмяно-цезиевого

катода лежит примерно при 7000 \AA , а обработка кислородом может сдвинуть ее примерно до 9000 \AA . „Утомление“ этих фотокатодов значительно меньше, чем у кислородно-цезиевых.

Механизм фотоэффекта и в этих катодах — фотовозбуждение электронов полупроводника поглощаемым ими светом. Здесь можно показать, что с возрастанием толщины фотокатода увеличивается поглощение света (в случае не монохроматического, а белого света) и растет фототок, указывая на объемный характер

фотоэффекта. Кроме

того, и квантовый вы-

ход, достигающий в се-

лективном максимуме

у этих катодов ре-

кордной величины в

$1/3$ электрона/квант, не

может быть объяснен

старой точкой зре-

ния „поверхностной“

фотоионизации. Большое значение кванто-

вого выхода свиде-

тельствует о том, что

поглощение света, во всяком случае для области спектра,

близкой к селективному максимуму чувствительности,

в основном фотоэлектрическое. За это же говорит сход-

ство кривых зависимости фототока и поглощения света

от длины волны. Большое значение коэффициента поглоще-

ния света слоем $SbCs_8$ в этой области спектра (для $\lambda =$

$= 4000 \text{ \AA}$ примерно 99% света поглощается в слое толщи-

ной в 4μ) дает основание думать, что это фотоэлектриче-

ское поглощение есть поглощение основного вещества слоя,

а не примесей.

Фотоэффект сурьмяно-цезиевого и кислородно-цезиевого фотокатодов в области длин волн вблизи „красной границы“ („при пороговый“ фотоэффект), вероятно, обусловлен вырыванием электронов из зоны проводимости [121].

Ряд особенностей фотокатода, в частности спектральная

характеристика его чувствительности, не может быть пра-

вильно понят, если неизвестны оптические свойства этого

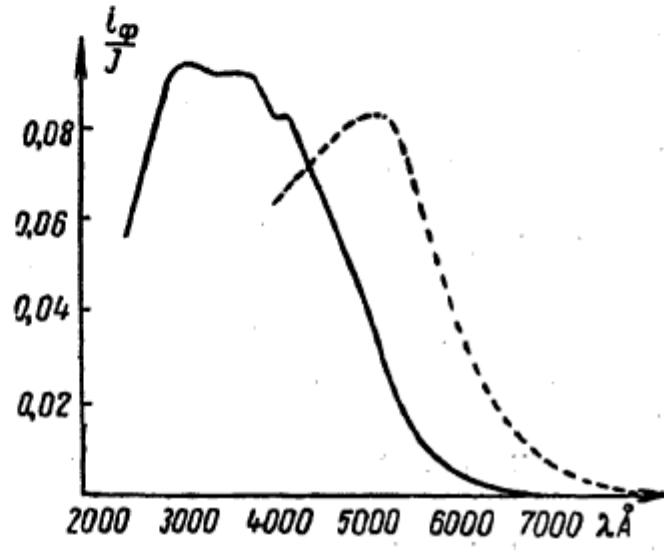


Рис. 91.

катода. Большая и ценная работа по исследованию оптических свойств эффективных полупроводниковых фотокатодов, в особенности сурьмяно-цезиевого, проделана в течение последних десяти лет Н. Д. Моргулисом, Б. И. Дятловицкой и П. Г. Борзяком [122]. Ими разработана методика определения оптических констант — показателя преломления n и коэффициента поглощения света χ , при помощи наблюдения прохождения и отражения света в слое изучаемого вещества постепенно возрастающей, от долей μ до сотен μ , толщины („клинов“).

Изготавляется на стекле такой клин с известным распределением толщины по его длине x и с помощью монохроматического „светового зонда“ находятся кривые распределения прозрачности $D(x)$ и отражения $R(x)$ вдоль клина. Затем, зная оптические постоянные подложки, для некоторой пары значений n и χ вычисляют кривые $D'(x)$ и $R'(x)$ по формулам металлооптики и сравнивают с найденными на опыте. Значения n и χ варьируются до тех пор, пока не удается подобрать такие, для которых получается совпадение вычисленных $D'(x)$ и $R'(x)$ с полученными на опыте $D(x)$ и $R(x)$. Эта пара значений n и χ и будет искомыми оптическими константами для света, использованными при измерениях длины световой волны λ . Повторяя эту процедуру для ряда длин волн, находят для вещества исследуемого

Таблица 4

$\lambda \text{ } \mu$	$\chi(\lambda)$	$n(\lambda)$
740	0,1	2,8
700	0,2	2,9
630	0,4	3,1
560	0,9	3,2
490	1,3	2,6
420	1,5	2,3

клина $n(\lambda)$ и $\chi(\lambda)$. Результаты измерений указанных выше исследователей для сурьмяно-цезиевого слоя (по последним данным) приведены в табл. 4.

Найденные таким образом оптические константы позволяют для любого места клина вычислить плотность световой энергии на различных глубинах в слое.

Сопоставляя результаты вычислений светового поля в клине с измеренными на опыте кривыми распределения „прямого“ (т. е. наблюдаемого при освещении фотокатода со стороны, с которой выходят фотоэлектроны в вакуум) и „обратного“

(т. е. при освещении катода со стороны стеклянной подложки) фототоков вдоль клина, авторы делают ряд выводов относительно поведения фотоэлектронов в сурьмяно-цезиевом слое.

В частности, в последних работах делается вывод о том, что движение фотоэлектронов от места возбуждения к поверхности фотокатода имеет диффузионный характер и что потери энергии при этом происходят малыми порциями. Глубина слоя, из которого могут выходить фотоэлектроны, в случае сурьмяно-цезиевого катода, оценивается авторами в 25—30 мк.

§ 20. ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ [123]

Падение пучка электронов (первичные электроны) на поверхность тела вызывает эмиссию электронов с этой поверхности, в составе которых имеются упруго-(без потери энергии) и неупруго-(с потерей энергии) отраженные электроны первичного пучка, а также электроны твердого тела, освобожденные из него за счет кинетической энергии падающих первичных электронов. Все электроны, идущие от мишени, бомбардируемой первичными электронами, принято называть вторичными, а само явление испускания электронов под влиянием бомбардировки первичными электронами—вторичной эмиссией. Это явление было открыто в 1899 г. Кемпбеллом [124].

Вторичная электронная эмиссия, как и фотоэлектронная эмиссия, — явление практически безинерционное, мгновенно устанавливающееся при попадании пучка первичных электронов на металл и мгновенно прекращающееся при прекращении бомбардировки первичными электронами. Явление вторичной эмиссии характеризуют коэффициентом вторичной эмиссии σ , равным отношению числа вторичных электронов, уходящих от поверхности тела, к числу первичных, упавших на ту же поверхность за то же время. Принципиальная схема для исследования вторичной эмиссии дана на рис. 92. Основные

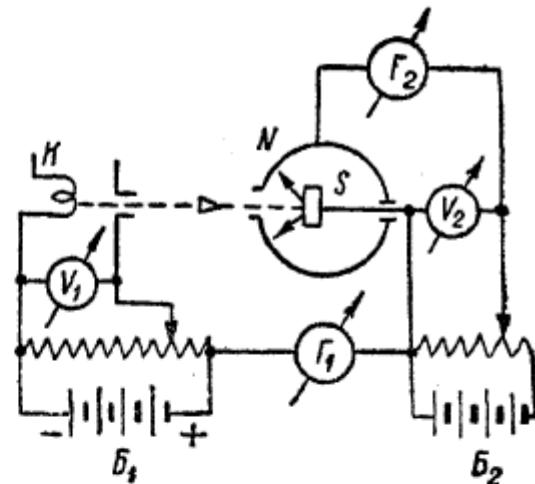


Рис. 92.

ее элементы следующие: катод K для получения первичных электронов („электронная пушка“), источник э. д. с. B_1 , ускоряющий электроны разностью потенциалов V_1 до заданной энергии $E_p = eV_1$, мишень S (или эмиттер), бомбардируемая первичным пучком, коллектор вторичных электронов N , источник э. д. с. B_2 , используемый для создания задерживающего или ускоряющего поля между мишенью и коллектором, и гальванометры Γ_1 и Γ_2 для измерения первичного тока i_1 и тока на коллектор i_2 . Измеряя ток i_1 , падающий из пушки K на мишень S , и ток i_2 с мишени на коллектор N , найдем коэффициент вторичной эмиссии

$$\sigma = \frac{i_2}{i_1}.$$

Прикладывая различные задерживающие потенциалы V_2 между S и N , можем снять кривую задержки $i_2(V_2)$, а отсюда, как было показано при рассмотрении метода задерживающего потенциала, дифференцированием можем найти распределение вторичных электронов по энергиям.

Для чистых металлических поверхностей зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичных электронов $\sigma(E_p)$ имеет вид, представленный на рис. 93, т. е.

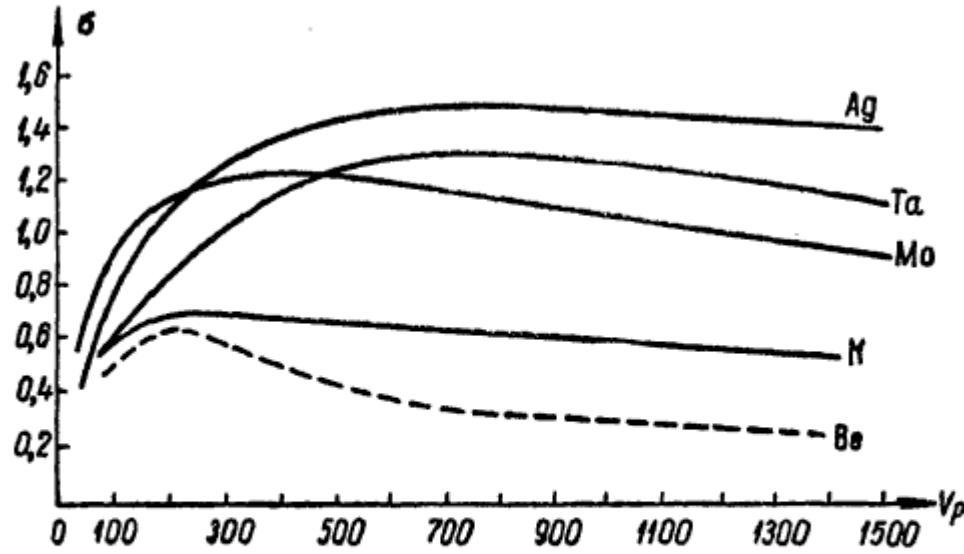


Рис. 93.

с ростом энергии первичных электронов E_p величина σ в области небольших E_p возрастает, достигает максимального значения $\sigma = \sigma_{\max}$ при некотором $E_p = (E_p)_{\max}$, а затем сравнительно медленно падает. В области очень больших энергий

$E_p > 50$ кэв, по данным В. И. Ракова и В. И. Антонова [125] спад σ с ростом E_p практически прекращается и σ достигает постоянного значения (для вольфрама $\sim 0,55$; для меди $\sim 0,38$ и для железа $\sim 0,32$). Кривая $\sigma(E_p)$ изменяется с углом падения ϑ первичного пучка на мишень, а именно, при увеличении ϑ значения σ , для всех E_p , возрастают, и $(E_p)_{\max}$ смещается к большим значениям [129]. Наибольшие значения $\sigma = \sigma_{\max}$ для нормального падения первичного пучка электронов для некоторых металлов приведены в табл. 5 [126]. В ней же приведены значения $(E_p)_{\max}$, а также указаны работы выхода φ мишеней (в вольтах).

Таблица 5

	Li	Be	Al	Ni	Ag	Cs	W	Pt	Hg
σ_{\max}	0,55	0,90	0,96	1,25	1,47	0,90	1,43	1,78	1,75
$(E_p)_{\max}$	100	200	300	500	800	400	700	700	700
φ	2,3	3,9	4,20	5,0	4,8	1,81	4,5	5,3	4,5

Никакого параллелизма в ходе значений σ и работ выхода различных металлов φ усмотреть нельзя. Для данного металла понижение его работы выхода, путем покрытия его мономолекулярными слоями другого металла, приводит к возрастанию σ . Например, активирование вольфрама торием ($\Theta = \Theta_{\text{опт}}$) вызывает рост σ_{\max} от 1,5 до 2,2; активирование серебра барием увеличивает σ_{\max} от 1,5 до 2,8; покрытие никеля барием меняет σ_{\max} от $\sim 1,3$ до 3,5 [127]; покрытие вольфрама кислородом меняет σ от 1,3 до 1,0.

Распределение вторичных электронов из металлической мишени по полным энергиям (для $E_p = 150$ в) изображено на рис. 94. Большая часть электронов имеет энергию от нуля приблизительно до 50 эв (выбитые из металла вторичные

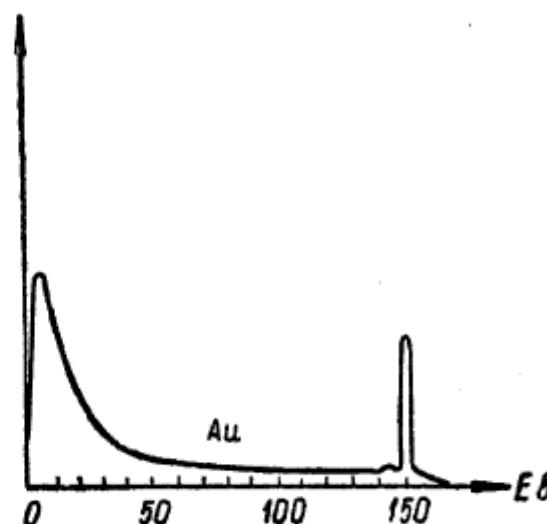


Рис. 94.

электроны), небольшая часть (упруго-отраженные электроны, испытавшие брэгговское отражение от микрокристаллов металла) имеет энергию, равную энергии первичных — 150 эв; небольшие максимумы вблизи $E = 150$ эв соответствуют электронам, испытавшим неупругое отражение. Разность энергий максимумов упруго- и неупруго-отраженных электронов соответствует каким-то дискретным потерям первичных электронов в металле. Величина этих потерь обычно от 2—3 до 15—20 эв и зависит от природы металла. Для поликристаллических мишней интенсивность максимумов по отношению к фону непрерывных потерь не зависит от энергии первичных электронов E_p и от угла падения ϑ первичного пучка на мишень. Для монокристаллической мишени относительная интенсивность максимумов неупруго-отраженных электронов зависит от E_p и ϑ ; максимумы наиболее резки и велики при E_p и ϑ , соответствующих отражениям по Вульфу—Брэггу на кристалле [128].

Из истинно-вторичных электронов больше всего электронов с энергиями в интервале 5—15 эв, причем распределение их по энергиям почти не зависит от энергии первичных [129] и не меняется при изменении угла падения пучка первичных электронов на мишень.

Механизм вторичной электронной эмиссии качественно можно представить себе следующим образом. Быстрый первичный электрон, проникая в глубь тела, вызывает возбуждение электронов твердого тела, переводя их в состояние с большей энергией. На эти возбуждения первичный электрон отдает часть своей кинетической энергии и постепенно замедляется. Число возбужденных электронов в данном теле, очевидно, пропорционально начальной энергии первичного электрона. Однако эти возбужденные электроны распределены по пути первичного электрона неравномерно, так как удельная „ионизация“, т. е. число возбужденных электронов на единице пути, сильно растет по мере торможения первичного электрона, достигая максимума, повидимому, при $E'_p \sim 100$ эв, и поэтому наибольшее число возбужденных электронов находится на конец проега первичного электрона. Для электрона с $E_p = 10^8$ эв полный пробег в твердом теле равен $\sim 10^{-5}$ см. Вследствие уменьшения удельной „ионизации“ с энергией электрона пробеги первичных электронов возрастают не пропорционально начальной энергии их, но быстрее. Для

электронов с энергиями порядка сотен электрон-вольт они примерно пропорциональны квадратам начальных энергий. Так как быстрые первичные электроны возбуждают, главным образом, электроны заполненных зон, то число таких возбужденных электронов не будет сильно отличаться в металлах, в полупроводниках и в диэлектриках. Электроны, в результате возбуждения попавшие в зону проводимости и получившие кинетическую энергию значительно меньшую, чем первичные, могут двигаться к поверхности тела, теряя по пути приобретенную энергию на следующие процессы: а) взаимодействие с электронами проводимости, б) на „неупругие“ столкновения с атомами решетки, сопровождающиеся возбуждением решеточных электронов из более глубоких зон в более высокие, и с) на „упругие“ столкновения с решеткой, сопровождающиеся возбуждением тепловых колебаний („фононов“) в ней. Если, подойдя к поверхности тела, вторичный электрон будет еще обладать энергией, достаточной для преодоления потенциального порога на границе тела, то он сможет покинуть это тело. В металлах глубина проникновения первичного электрона тем больше, чем больше атомные объемы (т. е. чем меньше числовая плотность атомов в твердом теле). Поэтому для металлов первых трех групп периодической системы глубина проникновения несколько больше, чем для металлов побочных групп. Повидимому, с этим связаны меньшие значения σ для этих первых трех групп металлов (см. табл. 5). Что касается выхода возбужденных электронов, то этот этап процесса существенно зависит от свойств тела. Сравнительно медленный возбужденный электрон не может возбуждать сильно связанные электроны заполненных зон, так как это требует передачи значительной порции энергии. Он теряет свою энергию главным образом на возбуждение электронов зоны проводимости тела, так как отдача энергии этим электронам может происходить любыми порциями, а также на возбуждение „фононов“, на что требуются порции энергии порядка 0,01 эв.

Свободных электронов зоны проводимости много в металлах, и поэтому потеря энергии вторичными электронами в них велика, а вероятность дойти до поверхности тела с энергией, достаточной для выхода, мала. В полупроводниках и диэлектриках мало „свободных“ электронов, поэтому больше вероятность того, что вторичный электрон, дойдя до поверхности, сохранит достаточную энергию для выхода и соответственно

коэффициент σ вторичной эмиссии будет больше. Действительно, только среди диэлектриков и полупроводников встречаются эмиттеры с величиной σ , значительно превышающей единицу. Характер кривой $\sigma(E_p)$ также легко объясняется приведенными соображениями. Вначале рост E_p ведет к росту σ за счет увеличения числа возбужденных электронов, созданных в теле каждым первичным. Но по мере увеличения E_p возрастает глубина проникновения первичного электрона, основное число ионизаций происходит в более глубоких слоях. Это приводит к меньшему выходу возбужденных электронов вследствие роста потерь энергии ими на увеличивающемся пути до поверхности тела и к уменьшению σ , несмотря на возрастание полного числа возбужденных электронов. В пользу такой картины говорит и зависимость σ от угла падения первичного пучка электронов. При большем угле падения конец пробега первичного электрона, на котором сосредоточено основное число „ионизаций“, окажется ближе к поверхности тела, а с меньшей глубины большое число вторичных электронов сможет выйти через поверхность, т. е. σ должно увеличиться. Действительно, опыт показывает возрастание коэффициента вторичной эмиссии с углом падения первичного пучка (в полтора-два раза для углов падения 70—80° по сравнению со значением σ для нормального падения). Расчеты, выполненные С. Ю. Лукьяновым, привели к зависимости σ от угла падения θ вида:

$$\sigma = Be^{-1 \cos \theta}, \quad (20.1)$$

хорошо совпадающей с данными опыта [180].

Температура чистого металла очень слабо сказывается на его вторично-эмиссионных свойствах. Так, исследованиями П. М. Морозова установлено, что изменения температуры молибденовой мишени от 20 до 1100°С в диапазоне энергии первичных электронов от 200 до 1500 эВ не вызывают заметного изменения σ (с точностью до 0,3%). Для мишени из никеля в интервале температур от 20 до 840°С изменение σ равнялось 0,01—0,02, причем в точке Кюри никаких особенностей во вторичной электронной эмиссии не наблюдалось. По данным А. И. Фримера [181], охлаждение цинковой и сурьмяной мишней от комнатной температуры до температуры жидкого азота не вызывало заметного изменения ни кри-

вых $\sigma(E_p)$, ни закона распределения вторичных электронов по скоростям.

Иначе сказывается температура в том случае, если ее изменение вызывает переход из одной кристаллической модификации в другую или переход из одного агрегатного состояния в другое. На рис. 95 приведены результаты измерения зависимости σ для олова от температуры, произведенные П. М. Морозовым с пучками первичных электронов с энергиями 30 эВ, 100 эВ и 1400 эВ. В точке плавления ($t = 232^\circ\text{C}$) σ изменяется скачком, причем для первичных электронов различных энергий этот скачок происходит в разные стороны. Температурный ход σ в области температур $120-180^\circ\text{C}$ связан с переходом олова из β -в γ -модификацию [182].

Покрытие поверхности металла мономолекулярным слоем адатомов другого металла приводит, как указано выше, к изменениям коэффициента вторичной эмиссии, причем адсорбция, приводящая к уменьшению работы выхода, сопровождается ростом σ , особенно заметным в области малых энергий первичных электронов. Изменение вторичной электронной эмиссии при изменении работы выхода несравненно меньше, чем изменение термоэлектронной или фотоэлектронной эмиссии.

Нерезкая зависимость σ от работы выхода легко объяснима, если учесть значительные скорости вторичных электронов, малое количество электронов с энергиями, меньшими ~ 1 эВ, вероятность вылета которых из металла сильно зависит от работы выхода.

При нанесении на мишень из какого-нибудь металла слоя другого металла возрастающей толщины, вторично-электронные свойства мишени переходят от свойств подложки к свойствам куска материала покрытия при нанесении нескольких атомных слоев.

Совершенно иначе сказывается на значении коэффициента вторичной эмиссии образование на поверхности металлов

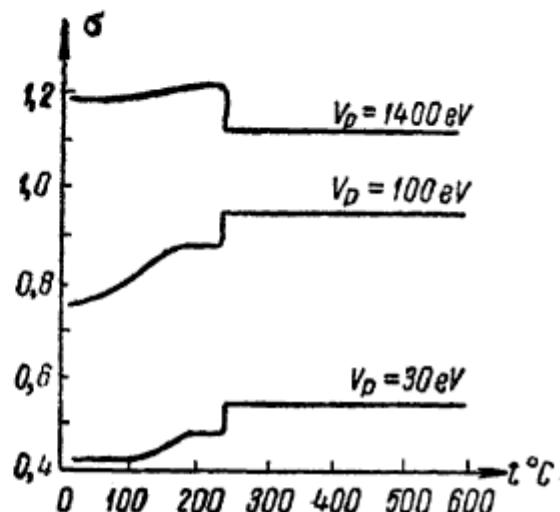


Рис. 95.

пленок окислов. Наличие такой пленки на металлах трех первых групп периодической системы приводит к возрастанию σ' в несколько раз (например, для чистого бериллия $\sigma'_{\text{max}} \sim 0,9$, а для окисленного $\sigma'_{\text{max}} \sim 3,0$). Для металлов побочных групп влияние слоя окиси значительно меньше [183].

При малых энергиях первичных электронов характер явления вторичной электронной эмиссии существенно изменяется, а именно, доля истинно-вторичных электронов во вторичной

эмиссии падает, и растет доля упруго-отраженных электронов. Для первичных электронов с энергиями E_p , меньшими 10 эВ, происходит почти исключительно упругое отражение от потенциального порога на границе металла. Коэффициент вторичной эмиссии или, вернее, коэффициент отражения электронов σ' зависит от $E_p = eV_p$, природы металла и состояния его поверхности. На рис. 96 при-

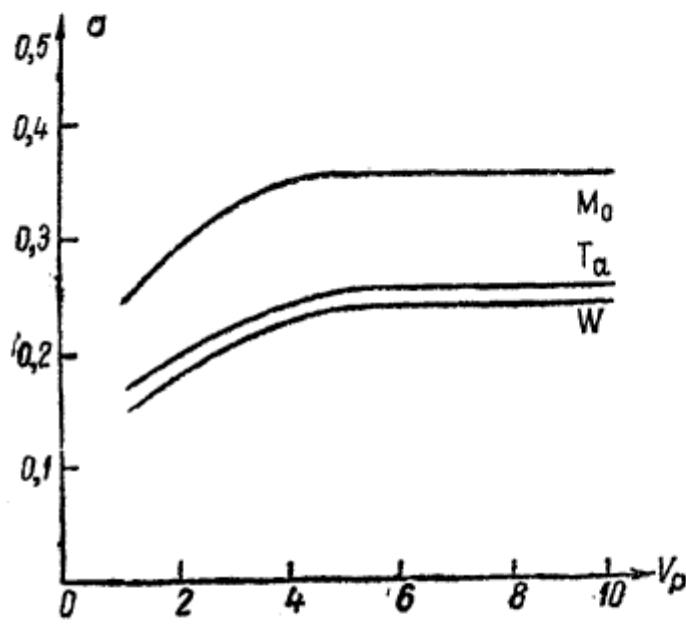


Рис. 96.

ведены результаты измерений зависимости σ' от E_p для Mo, Ta и W, полученные Ю. А. Немиловым [184]. Увеличение длины волны де-Бройля с уменьшением E_p должно было бы приводить к увеличению коэффициента отражения, однако опыт обнаруживает уменьшение σ' с уменьшением E_p .

Возможно, что явление отражения электронов здесь осложнено наличием „полей пятен“ над поверхностями поликристаллических мишеней, использованных в опытах.

В области очень больших энергий первичных электронов, порядка сотен кило-электрон-вольт, характер явления также изменяется, но по другой причине, а именно, вследствие отражения электронов на ядрах атомов металла. На опыте это обнаруживается в появлении большого количества быстрых вторичных электронов с энергиями, значительно превышающими энергии обычных вторичных электронов [185].

Рассмотренная выше качественная картина механизма вторичной электронной эмиссии не является, конечно, теорией этого явления. Построение теории должно было бы вестись по плану, аналогичному тому, который был указан для теории фотоэффекта в § 17 на стр. 178—179. Различие этих планов должно заключаться в том, что вместо вычисления вероятностей переходов электронов из одних состояний в другие под действием электромагнитного поля световой волны, здесь требуется рассчитать эти вероятности для переходов под влиянием кулонового взаимодействия электронов твердого тела с быстрым первичным электроном. Эта задача рассматривается в квантовомеханических теориях вторичной электронной эмиссии.

Пусть электрон в твердом теле находится в состоянии, функция Ψ которого имеет вид:

$$\Psi_b(r, t) = f_b(r) e^{\frac{2\pi i}{L} (b_r) t} \cdot e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_b t}. \quad (20.2)$$

Первичный, быстрый электрон внутри эмиттера можно описывать плоской волной де-Бройля:

$$\Psi_B(R, t) = e^{\frac{2\pi i}{L} (B_R) t} \cdot e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_B t}, \quad (20.3)$$

причем импульс его p и энергия E_B имеют значения:

$$p = \frac{\hbar}{L} B; \quad E_B = \frac{\hbar^2}{2mL^2} |B|^2. \quad (20.4)$$

Под влиянием кулонового взаимодействия эти электроны будут изменять свои состояния, например электрон твердого тела из состояния, характеризуемого векторным квантовым числом b (b_x, b_y, b_z), перейдет в состояние с квантовым числом b' (b'_x, b'_y, b'_z), а первичный электрон при этом из состояния с квантовым числом B (B_x, B_y, B_z) перейдет в состояние с B' (B'_x, B'_y, B'_z). Коэффициент суперпозиции $a_{b'b'}(t)$, квадрат модуля которого равен вероятности рассматриваемого перехода $(b, B) \rightarrow (b', B')$, как можно вывести из уравнений квантовой механики, будет равен:

$$a_{b'b'}(t) = \frac{e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_B + E_b - E_{B'} - E_{b'}) t}}{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_B + E_b - E_{B'} - E_{b'})} - 1 M_{BB'bb'}, \quad (20.5)$$

где матричный элемент $M_{BB'bb'}$ имеет вид:

$$M_{BB'bb'} = \frac{2L}{(B-B')^2} \int f_b(r) f_{b'}^*(r) e^{\frac{2\pi i}{L} ((B-B'+b-b') r)} d\tau_r \quad (20.6)$$

[интегрирование ведется по координатам решеточного электрона $r(x, y, z)$, т. е. $d\tau_r = dx dy dz$]. Аналогично (17.18), можно заключить, что первый сомножитель в (20.5) отбирает как возможные лишь те переходы $(b, B) \rightarrow (b', B')$, для которых соблюдается закон сохранения энергии, т. е.

$$E_B + E_b = E_{B'} + E_{b'} \quad (20.7)$$

Рассмотрим выражение (20.6) для „свободных“ электронов. В этом случае $f_b(r) = \text{const}$ и $f_{b'}(r) = \text{const}$, а квантовые числа b и b' связаны с импульсами p и p' и энергиями E_b и $E_{b'}$ соотношениями, подобными (20.4). Поэтому (20.6) примет вид:

$$M_{BB'bb'} = C \frac{2L}{(B-B')^2} \int e^{\frac{2\pi i}{\hbar} ((P-P'+p-p') r)} d\tau_r,$$

матричный элемент $M_{BB'bb'}$, аналогично (17.19), отличен от нуля лишь при выполнении закона сохранения количества движения:

$$P + p = P' + p' \quad (20.8)$$

Соотношение (20.7), согласно (20.4), теперь примет вид:

$$P^2 + p^2 = P'^2 + p'^2 \quad (20.7a)$$

Нетрудно видеть, что если вектор P направлен внутрь тела (первичный пучок нормально падает на мишень), то нормальная к поверхности составляющая вектора p'_n , направленная наружу, в силу (20.7a) и (20.8), не может быть больше, чем нормальная составляющая p_n , т. е. если электрон твердого тела не мог преодолеть поверхностного потенциального порога, так как $\frac{1}{2m} p_n^2 < W_a$, то и после взаимодействия с быстрым первичным электроном кинетическая энергия его, связанная с направленной наружу нормальной составляющей импульса p'_n , не может сделаться больше W_a , хотя полная кинетическая энергия $\frac{1}{2m} p'^2$ может стать и

больше чем W_a . Поэтому возбужденные „свободные“ электроны не смогли бы выходить из мишени в качестве вторичных. Опыт же показывает, что вторичная электронная эмиссия при нормальном падении первичного пучка на мишень лишь немного меньше, чем при падении под углом. Возможность выхода возбужденного электрона связана с необходимостью изменения направления его импульса вследствие взаимодействия („столкновения“) с кристаллической решеткой мишени. Это взаимодействие с решеткой может сделать $M_{B\bar{B}''}$ неравным нулю при несоблюдении (20.8), так же как в случае фотоэффекта, либо если в выражении матричного элемента учесть непериодический „хвост“ функции ψ на границе твердого тела, либо если в выражении (20.6) $f_b(r)$ и $f_{b'}^*(r)$ взять неравными постоянным, т. е. учесть связь электрона с периодическим полем решетки. Как и в случае фотоэффекта, учет связи электрона с силовым полем кристаллической решетки на границе твердого тела приводит к возможности передачи решетке любого импульса, а учет связи с периодическим полем кристалла — к квантовым условиям для изменения волновых векторов электронов. А. Я. Вятский построил теорию вторичной электронной эмиссии, учитывающую, в основном, первую возможность („поверхностная“ теория) [186]. Фрэлих, а позднее более подробно Вульдридж развили теорию, основанную на учете объемного взаимодействия электронов с периодическим полем кристаллической решетки мишени (объемная теория) [187]. Все эти теории содержат громоздкие вычисления, ряд не вполне обоснованных предположений и приводят в результате к довольно сложным выражениям для $\sigma(V_p)$.

Несколько особое положение занимает теория вторичной электронной эмиссии, развитая А. Е. Кадышевичем в 1939 г. [188]. Автор указывает, что при больших относительных скоростях взаимодействующих электронов и немалых углах рассеяния можно не привлекать квантовую механику при рассмотрении соударений, а ограничиться обычным механическим рассмотрением. Если скорость первичного электрона достаточно велика, то можно пренебречь изменением его скорости при отдельном взаимодействии. В этом случае изменение состояния электрона твердого тела вычисляется очень просто. Расчет показывает, что такой электрон получает дополнительный импульс Δp , направленный перпендикулярно

скорости первичного электрона и равный по величине:

$$\Delta p = \frac{2e^2}{v \cdot \rho},$$

где v — скорость первичного электрона при взаимодействии с электроном твердого тела и ρ — „прицельное расстояние“, т. е. расстояние от решеточного электрона до траектории первичного. Вероятность „удара“ с параметром ρ в пределах от ρ до $\rho + d\rho$, очевидно, равна $2\pi\rho d\rho$. Зная исходное распределение электронов металла по импульсам p , принципиально можно поэтому вычислить и распределение возбужденных электронов по импульсам как от ударов данного типа, так и от всех возможных типов ударов. Для зоммерфельдовского электронного газа при $T=0$ для числа $N(\mu)$ возбужденных электронов с импульсами $|p| \geq \mu p_0$, где p_0 — импульс, соответствующий границе Ферми $W_F = \frac{1}{2m} p_0^2$, подобные вычисления приводят к выражению:

$$N(\mu) = \frac{32\pi^3 e^4 p_0}{3h^3 v^2 (\mu^2 - 1)} = B \frac{W_F^{1/2}}{W(\mu^2 - 1)}. \quad (20.9)$$

(Здесь $W = \frac{1}{2} mv^2$ — кинетическая энергия первичного электрона при „ударе“.) В отношении удельных потерь энергии первичного электрона предполагается, что они, в соответствии с формулой Виддингтона, обратно пропорциональны энергии W , т. е.

$$\frac{dW}{dz} = -\frac{a}{W}.$$

Отсюда кинетическая энергия первичного электрона, с начальной энергией W_0 , на глубине z под поверхностью будет равна:

$$W^2(z) = W_0^2 - az, \quad (20.10)$$

а полный пробег z^* , на котором будет потеряна вся энергия, т. е. $W(z^*) = 0$, окажется равным $z^* = \frac{W_0^2}{a}$.

Из (20.9) и (20.10) находим, что число электронов с импульсами $p > ap_0$, возбужденных на пути от z до $(z + dz)$,

равно:

$$dN(\mu, z) = B \cdot \frac{W_t^{1/2}}{(W_0^2 - az)^{1/2} (\mu^2 - 1)}; \quad (20.11)$$

Если рассматривать практически наиболее интересный случай нормального падения первичного пучка на мишень, то дополнительные импульсы Δp направлены параллельно поверхности мишени. Условие же возможности выхода электрона через потенциальный порог W_a на границе:

$$\frac{1}{2m} p_n^2 \geq W_a$$

или

$$p_n \geq \mu_0 p_0,$$

где

$$\mu_0 = \sqrt{\frac{W_a}{W_t}} = \sqrt{\frac{W_t + x}{W_t}}, \quad (20.12)$$

относится к нормальной K -поверхности компоненте импульса p_n . Для того чтобы „энергия возбуждения“ перешла в кинетическую энергию, связанную с этой нормальной компонентой импульса, необходимы „упругие“ соударения электрона с решеткой, изменяющие направление импульса. Вероятность того, что возбужденный электрон пройдет путь, больший чем r , не испытав такого упругого соударения, полагается

равной $e^{-\frac{r}{\lambda}}$, где λ — средний свободный пробег по отношению к упругому соударению, являющийся одной из характеристик материала мишени. При этом рассеяние в любом направлении считается равновероятным. Другой характеристикой материала мишени является „средний свободный пробег по отношению к неупругому соударению“ L . Полагается, что вероятность прохождения возбужденным электроном пути,

большего r , без потери энергии равна $e^{-\frac{r}{L}}$; если же такое столкновение произошло, то потеря энергии делает этот электрон неспособным выйти из мишени. Вероятность пройти путь, больший чем r , не испытав ни того, ни другого со-

ударения, очевидно, равна $e^{-r(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{L})}$; величина $\Lambda = \frac{\lambda}{\lambda+L}$ называется полным средним пробегом. Вычисление коэффициента вторичной электронной эмиссии в общем случае

(любые углы падения, любые соотношения между l и λ) требует довольно громоздких выкладок. Вычисления упрощаются, если перейти к рассмотрению нормального падения пучка первичных электронов, положить для них $\lambda_1 \gg l$ (т. е. считать пути первичных электронов в слое, из которого могут выходить вторичные, прямолинейными), а для вторичных ограничиться крайними случаями: а) $\lambda_2 \gg l_2$, когда выход возможен для возбужденного электрона, испытавшего лишь одно упругое соударение, и б) $\lambda_2 \ll l_2$, когда движение возбужденных электронов от места „столкновения“ с первичными к поверхности можно рассматривать как диффузионное, со многими упругими соударениями, но без потерь энергии.

При $\lambda_2 \gg l_2$ вычисления дают для коэффициента вторичной электронной эмиссии следующее выражение:

$$\sigma = \frac{2BW_0^{1/2}\Lambda_2^{3/2}}{\lambda_2 a^{1/2}} F\left(\frac{W_0}{V\Lambda_2 a}\right) \int_1^{\infty} \frac{dx}{(\mu_0^2 x^4 - 1)x^4}. \quad (20.13)$$

В предположении $\lambda_2 \ll l_2$ получается:

$$\sigma = \frac{2B \cdot W_0^{1/2} (\lambda_2 l_2)^{1/4}}{\sqrt[4]{3} a^{1/2}} F\left(\frac{W_0}{\sqrt{a \sqrt{\frac{\lambda_2}{3}}}}\right) \int_{\mu_0}^{\infty} \frac{(x - \mu_0)}{(x^2 - 1)} dx, \quad (20.13a)$$

где в обоих выражениях функция F имеет вид:

$$F(y) = e^{-y^2} \int_0^y e^{t^2} dt. \quad (20.14)$$

Таким образом, в обоих крайних случаях получается одинаковая зависимость σ от энергии первичных электронов W_0 вида:

$$\sigma = A F(\beta W_0), \quad (20.15)$$

где A и β — независимые от W_0 величины, различные в (20.13) и (20.13a). Максимум функции $F(\beta W_0)$ равен $\frac{1}{1.85}$ и соответствует $\beta(W_0)_{\max} = 0.92$, т. е. $\sigma_{\max} = AF(0.92) = \frac{1}{1.85} A$,

откуда $A = 1,85 \sigma_{\max}$ и $\beta = \frac{0,92}{(W_0)_{\max}}$. Следовательно,

$$\frac{\sigma(W_0)}{\sigma_{\max}} = 1,85 F \left(0,92 \frac{W_0}{(W_0)_{\max}} \right), \quad (20.16)$$

т. е. величина σ , выраженная в долях σ_{\max} как функция энергии первичных электронов, выраженной в долях энергии $(W_0)_{\max}$, которой соответствует наибольшее значение σ , есть универсальная функция для всех металлов. Этот результат находится в удовлетворительном согласии с опытом.

Зависимости σ от μ_0 в (20.13) и (20.13а) выражаются различными последними сомножителями. Можно, однако, показать, что оба интеграла разлагаются в ряд, и для $\mu_0 > 1$ оба они с хорошим приближением могут быть представлены в одинаковом виде: $\left(\frac{\mu_0}{\operatorname{cth} \mu_0} - 1 \right)$. Отсюда для σ_{\max} в первом предположении получим:

$$\sigma_{\max} = 1,08 \frac{BW_i^{1/2} \Lambda^{3/2}}{\lambda_2 a^{1/2}} \left(\frac{\mu_0}{\operatorname{cth} \mu_0} - 1 \right), \quad (20.17)$$

а во втором предположении:

$$\sigma_{\max} = 0,82 \frac{BW_i^{1/2} (\lambda_2 b_2)^{1/4}}{a^{1/2}} \left(\frac{\mu_0}{\operatorname{cth} \mu_0} - 1 \right). \quad (20.17a)$$

§ 21. ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ, ДИЭЛЕКТРИКОВ И СЛОЖНЫХ КАТОДОВ

При исследовании вторичной эмиссии полупроводников и, в особенности, диэлектриков возникает трудность определения потенциала поверхности мишени, бомбардируемой электронами, вследствие значительного 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 1 cm^2 эмиттера; но если потенциал коллектора вторичных электронов (рис. 92) обеспечивает уход всех вторичных электронов от мишени, то

$$j = i_1 - i_2 = i_1 - i_1\sigma(V_p) = i_1 [1 - \sigma(V_p)],$$

где i_1 и i_2 — плотности первичного и вторичного электронных токов; отсюда:

$$V_p = V_0 - i_1 R [1 - \sigma(V_p)]. \quad (21.1)$$

Таким образом, потенциал поверхности мишени V_p отличается от легко измеряемого потенциала подложки V_0 .

При бомбардировке эмиттера первичным пучком электронов с плотностью i_1 установится стационарное состояние

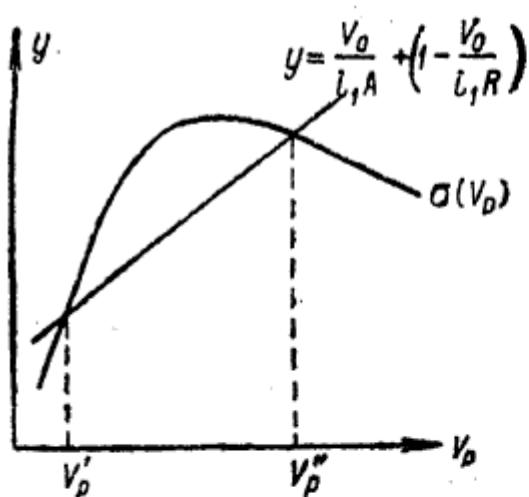


Рис. 97.

поверхности с потенциалом V_p , определяемым уравнением (21.1). Зная зависимость $\sigma(V_p)$ и поперечное сопротивление R , можно определить для любого заданного i_1 и V_0 значение этого потенциала V_p , решая (21.1) графически.

Действительно, из уравнения (21.1) следует:

$$\begin{aligned} \sigma(V_p) &= \frac{1}{i_1 R} V_p + \\ &+ \left(1 - \frac{1}{i_1 R} V_0\right) = y(V_p), \end{aligned} \quad (21.2)$$

т. е. V_p будет соответствовать точке пересечения (рис. 97) кривой $y = \sigma(V_p)$ и прямой:

$$y = \frac{1}{i_1 R} V_p + \left(1 - \frac{1}{i_1 R} V_0\right).$$

В частности, для металлов $R \sim 0$, и, следовательно, из (21.1):

$$V_p = V_0;$$

для диэлектрика $R \rightarrow \infty$ и, следовательно, из (21.2):

$$\sigma(V_p) = 1,$$

т. е. равновесный потенциал поверхности диэлектрика V_p устанавливается таким, чтобы σ равнялась единице; при этом $i_1 = i_2$ и $j = 0$. Если в начале бомбардировки диэлектрической мишени, когда ее поверхность была еще незаряжена, на нее падали электроны с энергией eV_{02} , которым у мишени соответствует $\sigma > 1$ (точка a на рис. 98), то вследствие $i_2 > i_1$ поверхность будет заряжаться положительно и V_p будет расти, пока не достигнет такого потенциала V_p'' , при котором σ станет единицей (точка b ;

$V_p = V_p''$). Если же начальный потенциал поверхности диэлектрика таков, что ему соответствует $\sigma < 1$, то, наоборот, $i_2 < i_1$ и поэтому поверхность слоя эмиттера станет заряжаться отрицательно, V_p будет

уменьшаться. При этом либо $\sigma \rightarrow 0$ ($V_{p0} = V_{01}$; точка b), и электроны перестают попадать на эмиттер ($i_1 = 0$, $i_2 = 0$ и $j = 0$), либо, если $V_{p0} = V_{03}$ лежит на нисходящей части кривой $\sigma(V_p)$ (точка c), V_p , уменьшаясь, достигнет значения, соответствующего $\sigma = 1$ (точка b ; $V_p = V_p''$; $i_1 = i_2$; $j = 0$). На рис. 99 изображено распределение потенциала между катодом K и подложкой мишени A для равновесных состояний,

соответствующих рассмотренным выше случаям, когда $V_0 = V_{01}$, V_{02} , V_{03} . Легко понять, что устойчивым будет лишь режим с $\sigma = 1$ на спадающей части кривой $\sigma(V_p)$ (точка b).

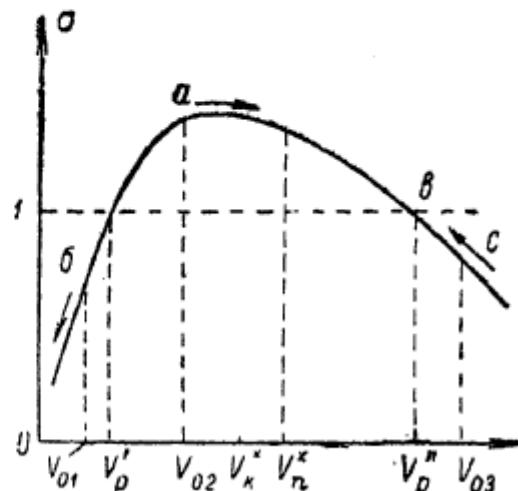


Рис. 98.

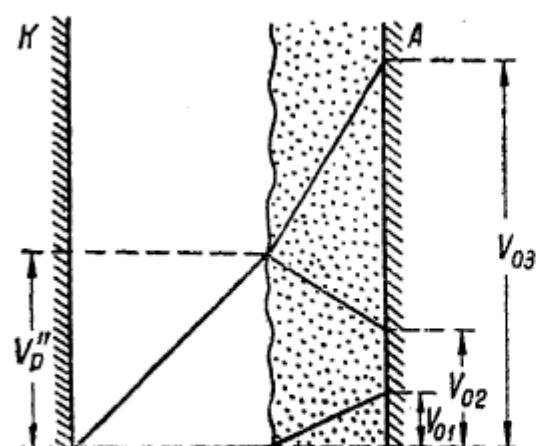


Рис. 99.

Нетрудно убедиться, что рассмотренные режимы распределения потенциала имеют место, если потенциал коллектора вторичных электронов V_k превышает потенциал V_p'' , соответствующий „второй единице“ на кривой $\sigma(V_p)$ исследуемого эмиттера. Если V_k лежит между V_p' и V_p'' ($V_p' < V_k < V_p''$), а начальный потенциал поверхности мишени $V_{\text{п0}}$ больше, чем соответствующий „первой единице“ на кривой $\sigma(V_p)$ ($V_{\text{п0}} > V_p'$), то равновесное значение потенциала поверхности $V_{\text{п}}$ будет иное. Действительно, рассмотрим случай, когда $V_k = V_{\text{п}}$ (см. рис. 98), а $V_{\text{п0}} = V_{03}$. Между поверхностью мишени и коллектором при этом действует задерживающая вторичные электроны разность потенциалов ($V_{03} - V_k$), возвращающая почти весь вторичный ток обратно на мишень, т. е. $i_2' = 0$. Поток первичных электронов при этом будет заряжать поверхность мишени отрицательно и понижать ее потенциал $V_{\text{п}}$. Задерживающая разность потенциалов ($V_{\text{п}} - V_k$) будет уменьшаться, и часть наиболее быстрых вторичных электронов начнет попадать на коллектор, т. е. $i_2' = ai_2 = \alpha\sigma(V_{\text{п}})i_1$, где $\alpha = \alpha(V_{\text{п}} - V_k) < 1$. Стационарное состояние, очевидно, будет достигнуто тогда, когда ток уходящих вторичных электронов i_2' станет равен току первичных, т. е. $\alpha(V_{\text{п}} - V_k)\sigma(V_{\text{п}}) = 1$. Итак, установившееся значение потенциала поверхности мишени $V_{\text{п}}$ будет несколько выше, чем потенциал коллектора, причем таким, что задерживающая разность потенциалов ($V_{\text{п}} - V_k$) пропустит на коллектор долю вторичного тока, равную $\frac{1}{\sigma(V_{\text{п}})}$ [здесь $\sigma(V_{\text{п}})$ — коэффициент вторичной эмиссии мишени при стационарном значении потенциала ее поверхности]. Легко убедиться подобными же рассуждениями, что и при $V_{\text{п0}}$, лежащем в пределах $V_p' < V_{\text{п0}} < V_k$, стационарное значение потенциала поверхности сделается таким же. Это значит, что достигнутое равновесие будет устойчивым. Если потенциал коллектора V_k заметно меньше чем V_p' , то аналогичные рассуждения приводят к выводу, что стационарное состояние соответствует $V_{\text{п}} = 0$.

Казалось бы, изложенное выше делает невозможным измерение зависимости $\sigma(V_p)$ для диэлектриков. Для очень

тонких слоев диэлектриков возможно, однако, наблюдать стационарные режимы и с $\sigma \neq 1$ при $i_1 \neq 0$, т. е. с $j \neq 0$ [139]. В этом случае первичный пучок электронов создает в таком слое диэлектрика „индуцированную“ электропроводность, достаточную для того, чтобы при не слишком большом падении потенциала в слое обеспечить протекание в нем разностного тока $i_2 - i_1 = j$.

Явление этой „индуцированной“ проводимости родственно самому явлению вторичной электронной эмиссии. Первичные электроны могут возбуждать электроны заполненных зон диэлектрика не только в высокие энергетические состояния с энергиями $W_x > W_a$, достаточными для выхода из эмиттера, но и в более низкие энергетические состояния зоны проводимости. Таким образом, в зоне проводимости диэлектрика, в обычном состоянии не содержащей электронов, во время бомбардировки мишени первичными электронами имеются электроны, обеспечивающие некоторую „индуцированную“ электропроводность. Впрочем, тождественна ли вторичная эмиссия такого слоя, обладающего „индуцированной“ электропроводностью и пронизываемого контактным полем подложки, с эмиссией нормального диэлектрика, насколько нам известно, на опыте не выяснялось.

Другой метод исследования $\sigma(V_0)$ для диэлектриков — метод измерения потенциала поверхности, меняющегося со временем под влиянием токов первичных i_1 и вторичных σi_1 электронов (метод М. С. Космана) [140], основан на изучении не стационарного, но устанавливающегося режима.

Практически, при изучении вторичной эмиссии для мишней, обладающих большим сопротивлением эмиттирующего слоя, приходится решать задачу, обратную рассмотренной в начале параграфа: по измеряемым i_1 , i_2 , V_0 находить V_p , которому соответствует измеренное на опыте значение σ .

Из уравнения (21.1) можно определить V_p для измеренного $\sigma = \frac{i_2}{i_1}$, если известно R . Последнее можно найти, измерив V'_0 и V''_0 для разных первичных токов i'_1 и i''_1 , соответствующих одному значению $\sigma = \frac{i'_2}{i'_1} = \frac{i''_2}{i''_1}$, а следова-

тельно, и одному значению V_p .

Действительно, в этом случае из (21.1) имеем:

$$V'_0 - i'_1 R (1 - \sigma) = V''_0 - i''_1 (1 - \sigma) R,$$

т. е.

$$R = \frac{V'_0 - V''_0}{(1 - \sigma)(i'_1 - i''_1)} = \frac{i'_1 (V'_0 - V''_0)}{(i'_1 - i''_1)(i'_1 - i''_1)}. \quad (21.3)$$

Однако такие пересчеты не всегда надежны, и поэтому разработаны методы измерения $\sigma(V_p)$, в которых падение потенциала jR в слое исключено. Во-первых, этого можно

достижь, используя столь малые i_1 , что зарядка поверхности за время измерения не успеет заметно изменить ее потенциал, и тогда $V_p \sim V_0$. Во-вторых, это же достигается при уменьшении сопротивления слоя эмиттера, например, уменьшением его толщины или повышением его температуры. Наконец, можно создать определенный потенциал поверхности эмиттера, обладающего очень большим сопротивлением, методом двух

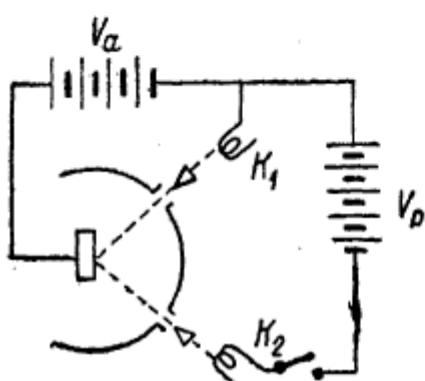


Рис. 100.

электронных пучков (рис. 100) [141]: один из этих пучков ускоряется небольшой разностью потенциалов V_a , которой соответствует $\sigma_a < 1$, лежащее на возрастающей части кривой $\sigma(V_p)$. Бомбардировка мишени такими электронами, как показано выше, сопровождается заряжением поверхности мишени и уменьшением энергии падающих на нее электронов до тех пор, пока возрастающий поверхностный отрицательный заряд не выровняет потенциал поверхности мишени с потенциалом источника этих электронов, т. е. катода K_1 . Тогда на короткое время пускается пучок от катода K_2 , имеющего по отношению к K_1 , а значит и к поверхности эмиттера, легко измеряемую разность потенциалов V_p . Импульс тока от K_2 дается достаточно кратковременным, чтобы заряд на поверхности не мог заметно изменить ее потенциал. Импульсы можно повторять, ибо ток с K_1 выровняет потенциал поверхности за время паузы тока с катода K_2 . Измеряя переменный первичный ток с K_2 и переменный вторичный ток, можно определить $\sigma(V_p)$.

Значения σ_{\max} для полупроводников и диэлектриков больше, а энергии первичных электронов, которым соответствуют эти σ_{\max} , как правило, выше, чем для металлов. Так, для очень тонких слоев хлористого калия на металлической подложке σ_{\max} достигает значений 10—11 ($E_p = 1400 \text{ эв}$), для сурьмяно-цезиевого фотокатода $\sigma_{\max} \sim 11$ ($E_p = 800 \text{ эв}$), для слюды $\sigma_{\max} = 2,5$, для кварца $\sigma_{\max} = 2,9$ [142]. Зависимость $\sigma(E_p)$ сходна с этой же зависимостью для металлов. Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии и кривой распределения вторичных электронов по скоростям от угла падения первичных электронов аналогична тем, которые имеют место для металлов (см. § 20) [143].

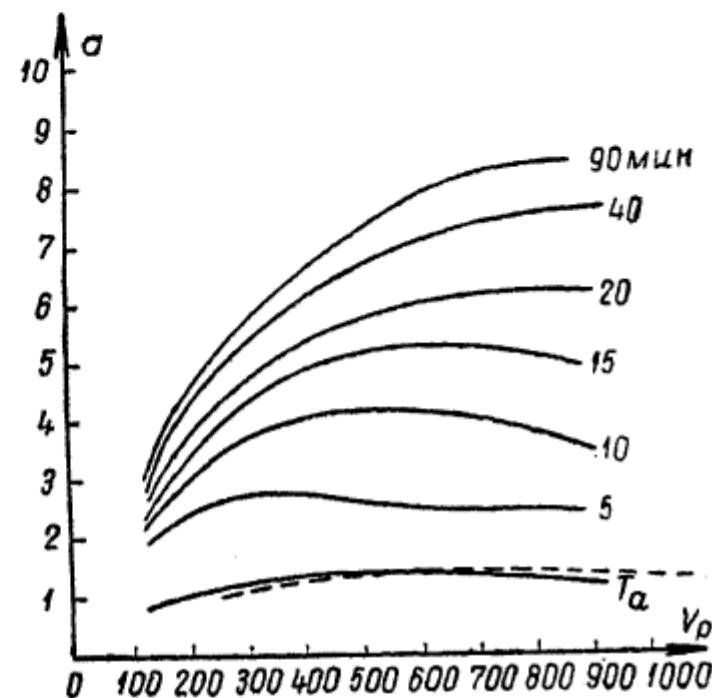


Рис. 101.

Коэффициент вторичной эмиссии очень тонких слоев полупроводников и диэлектриков, нанесенных на металлическую подложку, зависит от толщины слоя. Так, по данным Б. И. Дятловицкой [144], σ для сурьмяно-цезиевого слоя при $E_p = 200 \text{ эв}$ меняется от $\sim 1,8$, при толщине примерно 2 мкм , до $\sim 6,0$, при $80-100 \text{ мкм}$, и при дальнейшем увеличении толщины остается уже практически постоянным. К таким же выводам приводят исследования вторичной эмиссии пленок KCl, выполненные В. М. Ловцовым и С. В. Стародубцевым. Коэффициент σ при увеличении толщины слоя возрастал от значения, соответствующего чистому металлу ($\sim 1,5$) до $\sigma = 6,5$ (при $V_p = 420 \text{ эв}$) при толщине слоя $\sim 110 \text{ мкм}$, а затем оставался неизменным. Толщина, начиная с которой коэффициент σ более не менялся, зависела от энергии первичных электронов, возрастаая с увеличением этой энергии. В. М. Ловзовым и С. В. Стародубцевым было показано также, как изменяются кривые $\sigma(V_p)$ с изменением толщины

пленки. На рис. 101 представлены графики этой зависимости; нижняя кривая относится к чистой мишени (Ta), следующие — к пленкам возрастающей толщины (на рисунке указаны времена напыления слоев). По В. Н. Фаворину, слой KCl на никеле при $E_p = 400$ эв обнаруживает рост σ от 1,4 (чистый никель) до 9,5 при толщине 150 мк. Это указывает на глубинный характер явления вторичной электронной эмиссии [145].

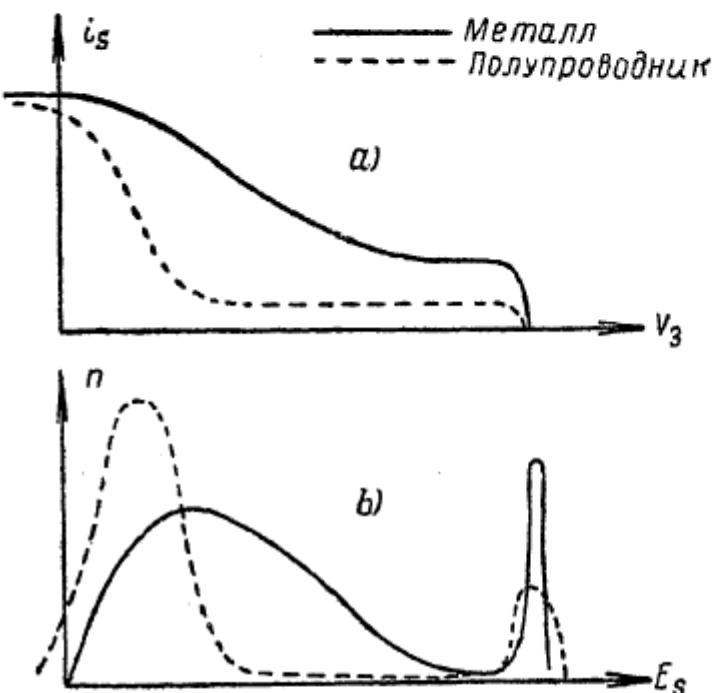


Рис. 102.

Кривые распределения вторичных электронов из полупроводников по энергиям (рис. 102б) более, чем у металлов, сжаты к малым значениям E_s , и средние значения энергии вторичных электронов равны 1—3 эв вместо ~ 10 эв у металлов. Кривые задержки $i_s(V_{\text{зад}})$ вторичных электронов полупроводниковых эмиттеров нередко начинают спадать в области отри-

цательных $V_{\text{зад}}$ (т. е. при ускоряющих полях; рис. 102а), повидимому, из-за значительной шероховатости поверхности, вследствие которой ток насыщения i_s достигается лишь при некотором ускоряющем поле, вытягивающем вторичные электроны из углублений и щелей на поверхности эмиттера.

Кривые распределения вторичных электронов по энергиям для оксидного катода сжимаются к все меньшим энергиям по мере увеличения энергии первичных электронов V_p [146]. Подобный эффект наблюдается и при увеличении толщины очень тонких сурьмяно-цезиевых эмиттеров. На рис. 103 представлена зависимость от толщины слоя $SbCs_8$ величины β — доли вторичных электронов с энергией, большей 3 эв, выходящих из сурьмяно-цезиевого фотокатода (по Б. И. Дятловицкой).

Объяснение относительного увеличения числа медленных вторичных электронов при увеличении энергии первичных электронов или при увеличении толщины сводится к следующему.

„Функция возбуждения“, т. е. распределение электронов, возбужденных первичным электроном внутри тела, по энергиям, повидимому, не сильно меняется с изменением энергии первичного электрона (при не очень малых его энергиях). Распределение же по энергиям вышедших из эмиттера электронов определяется потерями по пути от места возбуждения до поверхности эмиттера. Увеличение энергии первичного электрона V_p переносит „центр тяжести“ возбуждения глубже внутрь тела, поэтому потери увеличиваются и вышедшие вторичные электроны оказываются с меньшими энергиями. Аналогично объясняется и влияние толщины слоя эмиттера.

В случае вторичной эмиссии с оксидного катода обнаружено подобное изменение кривой распределения вторичных электронов по энергиям при повышении температуры эмиттера. В табл. 6 приведены данные одного из измерений σ_{\max} и \bar{E}_s , т. е. средней энергии вторичных электронов для трех температур эмиттера [147].

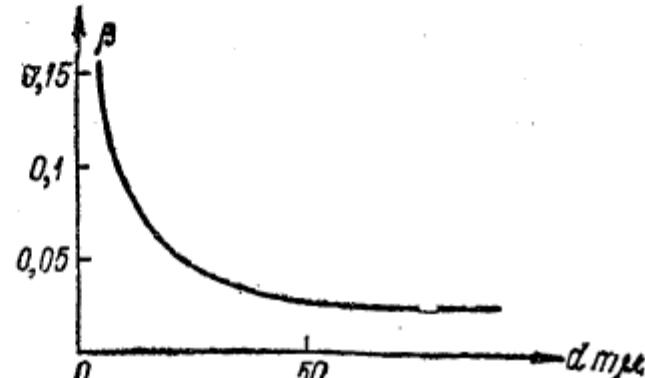


Рис. 103.

Таблица 6

$t^\circ \text{C}$ катода	σ_{\max}	\bar{E}_s	$\sigma_{\max} \bar{E}_s$
комнатная	2,0	11,7	23,4
470	3,1	8,5	26,3
615	5,3	3,7	19,6

Как видно, с увеличением температуры σ_{\max} растет, но \bar{E}_s , т. е. средняя энергия вторичного электрона, и $\sigma_{\max} \bar{E}_s$, т. е. величина, пропорциональная полной энергии вторичных электронов на один первичный, уменьшаются. По Померанцу, это уменьшение \bar{E}_s может быть связано с процессом возбуждения

вторичными электронами „третичных“ электронов из зоны проводимости внутри тела. Рост с температурой числа электронов в зоне проводимости приводит к возрастанию доли этих „третичных“ электронов и к снижению \bar{E}_s наряду с ростом σ .

Исследования вторичной электронной эмиссии и термоэлектронной эмиссии кислородно-цезиевого и оксидного катодов обнаружили, что эти катоды, активированные так, чтобы давать большой термоэлектронный ток, обладали и повышенным значением коэффициента вторичной электронной эмиссии [148]. Так как изменения работы выхода не сильно сказываются на коэффициенте вторичной эмиссии, то, повидимому, это порышение σ связано с увеличением объемной концентрации примесей в эмиттерах.

В то время как у металлов не обнаруживается заметного изменения вторичной эмиссии с температурой T , у некоторых полупроводников σ существенно зависит от T . Так, для сурьмяно-цезиевого эмиттера увеличение температуры от 25 до 97°C вызывает рост σ от 6,5 до 9,0 (Н. С. Хлебников [149]). Более тщательно исследована температурная зависимость σ для оксидного катода. По Н. Д. Моргулису и А. А. Нагорскому [150], изменение температуры от $T_1 = 300^\circ\text{K}$ до $T_2 = 850^\circ\text{K}$ сопровождалось возрастанием σ от 2—3 до 12—14. При этом ток вторичной эмиссии возрастал с температурой по экспоненциальному закону:

$$i_2 = Be^{-\frac{a}{kT}},$$

где $a = 0,35$ эв, т. е. рост вторичной эмиссии шел параллельно возрастанию электропроводности слоя оксида. Исследования Померанца подтвердили этот результат, установив дополнительно, что температурный коэффициент величины σ зависит от активирования катода. Для некоторых других полупроводников подобной зависимости σ от T не наблюдается. Так, по М. М. Вудынскому [151], вторичная электронная эмиссия тонких пленок NaCl не меняется с температурой. По А. Р. Шульману и И. Ю. Розенцвейгу [152], σ для Al_2O_3 остается постоянной в интервале температур от 1400°C до 1900°C, причем значение σ для этих температур не отличается существенно от измеренного другими исследователями σ при комнатных температурах.

Таким образом, можно видеть, что вторичная электронная эмиссия полупроводников и диэлектриков обнаруживает ряд особенностей, отличающих ее от эмиссии металлов. Не все они могут быть объяснены той простой картиной вторичной электронной эмиссии, которой мы пользовались в случае металлов. Так например, большое различие в значениях коэффициентов вторичной электронной эмиссии полупроводниковых, а также диэлектрических эмиттеров связано, повидимому, не только с неодинаковыми потерями энергии вторичных электронов в этих телах или со значительным различием в числе возбужденных вторичных электронов, но и в отличии характера этих возбужденных состояний. Брюнинг и де-Бур [153], например, выдвинули предположение, что в эффективных эмиттерах этого класса тел нижний уровень незаполненной энергетической зоны, лежащей над основной зоной тела, расположен вблизи высоты потенциального порога на границе тела (рис. 104a) и каждый возбужденный электрон в момент возбуждения обладает энергией, достаточной для того, чтобы выйти из эмиттера в виде вторичного электрона. В неэффективных эмиттерах, по Брюнингу и де-Буру, между основной зоной и зоной с уровнями энергии, лежащими над потенциальным порогом, лежит еще промежуточная энергетическая зона (рис. 104b). В состояниях, соответствующих этой зоне, электроны могут обеспечить электропроводность тела, но не могут выйти из него и дать вторичные электроны. Первичный электрон будет в таком теле возбуждать электроны основной зоны главным образом в состояния этой промежуточной зоны и реже — в состояния верхней зоны. Кроме того, время существования в возбужденных состояниях этой верхней зоны меньше, чем в промежуточной. Поэтому число вторичных электронов будет меньше, чем в теле первого типа. Эта концепция, однако, не может объяснить всей совокупности известных фактов. Так например, необъяснимо возрастание σ с ростом электропроводности, неясна роль примесей, возможность „третичных“ процессов. Упомянем также о том, что Б. И. Дятловицкая [154] на основании своих исследований вторичной электронной эмиссии

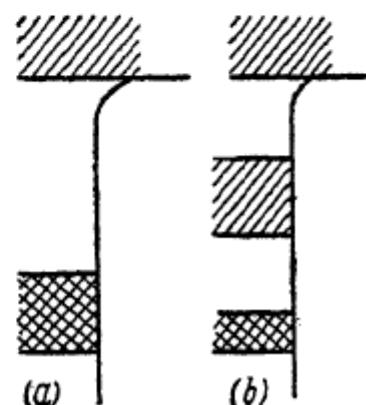


Рис. 104.

сурьмяно-цезиевого эмиттера приходит к заключению, что ионизирующая способность первичных электронов в $SbCs_3$ возрастает пропорционально квадратному корню из энергии, а не падает с ростом ее, как следует из теории ионизации и как нам было необходимо принять для объяснения основных особенностей вторичной эмиссии металлов.

§ 22. АНОМАЛЬНАЯ ВТОРИЧНАЯ ЭМИССИЯ

В 1936 г. Малтер обнаружил у эмиттера из окиси алюминия (толщина $\sim 2000\text{\AA}$), покрытого цезием и затем окисленного, эмиссию электронов, вызываемую бомбардировкой первичным пучком электронов, сила тока которой могла в сотни раз превышать силу первичного электронного тока [155].

Эта эмиссия, однако, по своим свойствам отличалась от обычной вторичной эмиссии. Так, эффективный коэффициент вторичной эмиссии $\sigma_{\text{эфф}} = \frac{i_2}{i_1}$ в зависимости от энергии V_p первичных электронов изменялся, как изображено на рис. 105

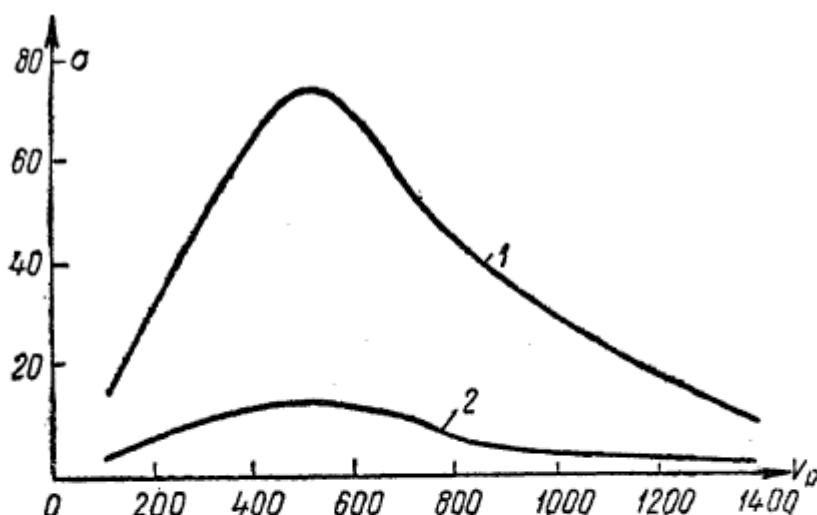


Рис. 105.

(кривая 1 относится к большему i_1 , чем кривая 2), т. е. при возрастании V_p величина $\sigma_{\text{эфф}}$ возрастала, достигала максимума и затем уменьшалась. Но это уменьшение шло значительно круче, чем падение σ с V_p при нормальной вторичной эмиссии. Сила тока i_2 вторичной эмиссии не была пропорциональна силе первичного тока i_1 , но возрастала медленнее. Следовательно, эффективное значение σ уменьшалось с уве-

личением первичного тока i_1 . Вторичный электронный ток сильно зависел от потенциала коллектора V_k по отношению к подложке мишени. Обе эти зависимости, по Малтеру, соответствовали уравнению:

$$i_2 = A i_1^\alpha e^{\beta V_k},$$

где $\alpha = \text{const} < 1$ и $\beta = \text{const}$. На рис. 106 приведены зависимости тока вторичной эмиссии малтеровского эмиттера от потенциала на коллекторе V_k (рис. 106b) и от первичного тока i_1 (рис. 106a). На рис. 106a (кривые 1' и 2') показаны также значения $\sigma_{\text{эфф}}$. Наконец, существенной особенностью этого эмиттера является инерционность вторичной эмиссии, которая проявляется в том, что сила вторичного тока i_2 не сразу достигает своего стационарного значения при включении первичного пучка и не мгновенно исчезает при выключении его. В некоторых случаях, если вакуум в приборе недостаточно высок, то вторичная эмиссия сохраняется после выключения первичного пучка длительное время [156].

Электронно-микроскопическое исследование этой эмиссии обнаружило, что она распределена по поверхности эмиттера весьма неравномерно; ток идет с отдельных центров эмиссии [157]. Впоследствии оказалось, что эмиссию этого рода

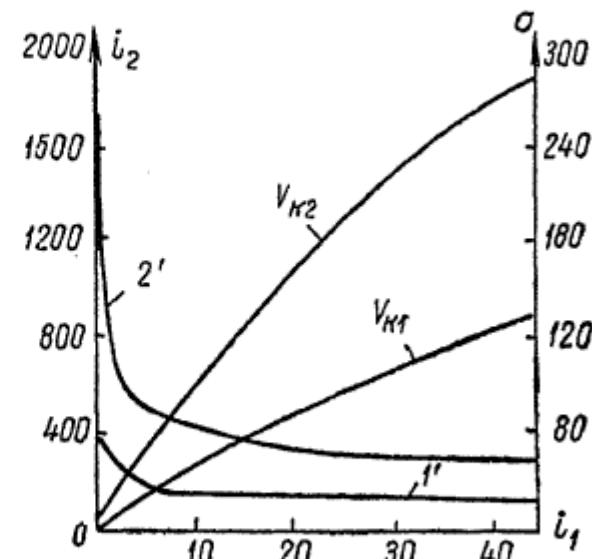


Рис. 106a.

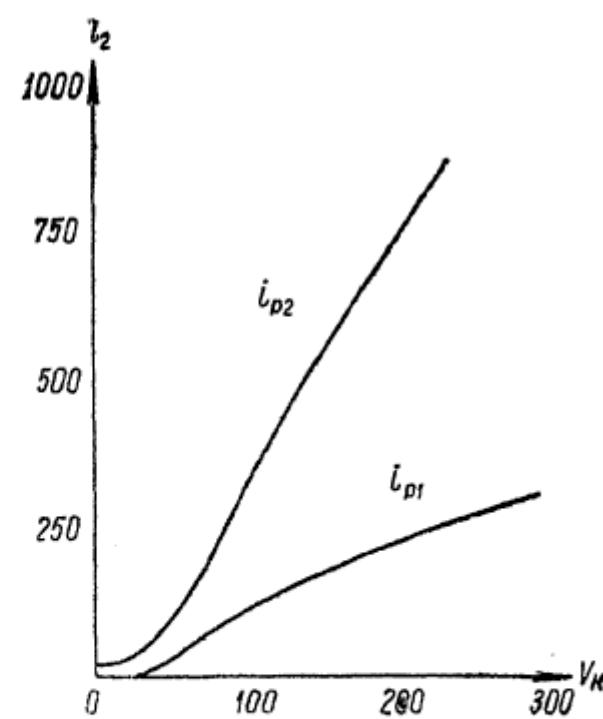


Рис. 106b.

дают также тонкие слои кварца, окиси магния, B_2O_3 , пленки хлористого калия и др. [158].

Природа этой эмиссии, как указал Малтер и как подтвердили дальнейшие исследования, следующая. Первичный пучок электронов при $\sigma > 1$ создает на поверхности диэлектрической пленки положительные заряды. Эти заряды, вместе с их электрическими изображениями в металлической подложке эмиттера, создают сильное электрическое поле в слое и у поверхности подложки. Это поле, как при автоэлектронной эмиссии, вырывает электроны из подложки эмиттера в зону проводимости диэлектрика. Вырванные электроны, двигаясь в слое диэлектрика ускоренно, накапливают кинетическую энергию и, в большей своей части, пролетают мимо поверхностных ионов, не нейтрализуя их. Действительно, Малю, а позднее Д. В. Зернову [159] удалось непосредственными измерениями определить падение потенциала в слое диэлектрика и, зная его толщину, найти напряженность поля у поверхности подложки; она оказалась порядка 10^6 в/см . Таким образом, роль первичного пучка сводится не к выбиванию всех электронов, участвующих в токе этой эмиссии, но лишь к созданию и поддержанию в стационарном состоянии положительных поверхностных зарядов на слое эмиттера. Если есть иной механизм поддержания постоянного заряда ионов на поверхности слоя, то эмиссия может иметь место и без бомбардировки поверхности первичными электронами. Так например, при наличии в приборе остатков газа, эмитированные электроны по пути к коллектору могут ионизовать атомы этого газа, ионы могут осаждаться на поверхности слоя диэлектрика и уравновесить нейтрализацию ионов. Действительно, в этих условиях имеет место длительная эмиссия электронов после прекращения бомбардировки первичными электронами. С. В. Стародубцев получил малтеровскую эмиссию, вообще не употребляя первичного пучка электронов, а создавая поверхностный ионный заряд, высаживая ионы, вытаскиваемые из ионного источника, на поверхность слоя B_2O_3 [160].

Поверхностные ионные заряды образуются не мгновенно; этим, в основном, и объясняется, что стационарная автоэмиссия устанавливается не мгновенно по включении первичного пучка. Время ее формирования зависит от плотности первичного пучка, возрастаая при его уменьшении. Выключение

первичного пучка не приводит к мгновенному исчезновению зарядов на поверхности, и эмиссия затягивается.

Механизмов нейтрализации ионов на поверхности диэлектрической пленки, повидимому, может быть несколько. Во-первых, это нейтрализация электронами проводимости. Эти электроны, значительно более медленные, чем электроны, вырванные из подложки, по достижении поверхности слоя захватываются положительными ионами и нейтрализуют их. Действительно, аномальная эмиссия наблюдается лишь у пленок с очень малой электропроводностью. Например, слой окиси магния, полученный испарением магния в атмосфере кислорода, дает аномальную эмиссию, а слой окиси того же металла, полученный окислением испаренной в вакууме пленки Mg, не обнаруживает эффекта Малтера, так как в этом случае в слое остаются избыточные атомы магния, обеспечивающие слою некоторую электронную проводимость [161]. Если слой диэлектрика толще некоторой величины, то электроны, вырванные из подложки, могут по пути к поверхности терять энергию, замедляться и так же нейтрализовать ионы на поверхности, как и электроны проводимости. Это, вероятно, является одной из причин, почему аномальная эмиссия наблюдается лишь на достаточно тонких пленках. При очень малой, недостаточной толщине слоя диэлектрика поверхностные заряды могут создать поле, напряженность которого у поверхности подложки достаточна для выривания электронов, но разность потенциалов Δd невелика, скорости вырванных электронов у поверхности слоя могут оказаться небольшими, и они будут вызывать нейтрализацию ионов. Действительно, Д. В. Зернов показал, что пленки KCl дают аномальную эмиссию, лишь начиная с некоторой толщины, а более тонкие — лишь нормальную вторичную эмиссию. В опытах С. В. Стародубцева также аномальная эмиссия возникала при нанесении ионов на поверхность пленки, если толщина этой пленки превосходила приблизительно 2μ . Эти опыты, нам кажется, особенно убедительно говорят за то, что отсутствие малтер-эффекта у очень тонких пленок в значительной мере обусловлено нейтрализацией ионов электронами из подложки, так как здесь „индуктированная“ электропроводность едва ли могла играть заметную роль.

В области высоких температур может иметь место нейтрализация положительных ионов на поверхности слоя вследствие

ионной электропроводности пленки. Наконец, как показал Д. В. Зернов, медленные электроны от внешнего источника, попадая на поверхность малтеровского эмиттера, могут их нейтрализовать и прекратить аномальную эмиссию.

Убедительным доказательством освобождения электронов аномальной эмиссии электрическим полем \mathcal{E} из подложки

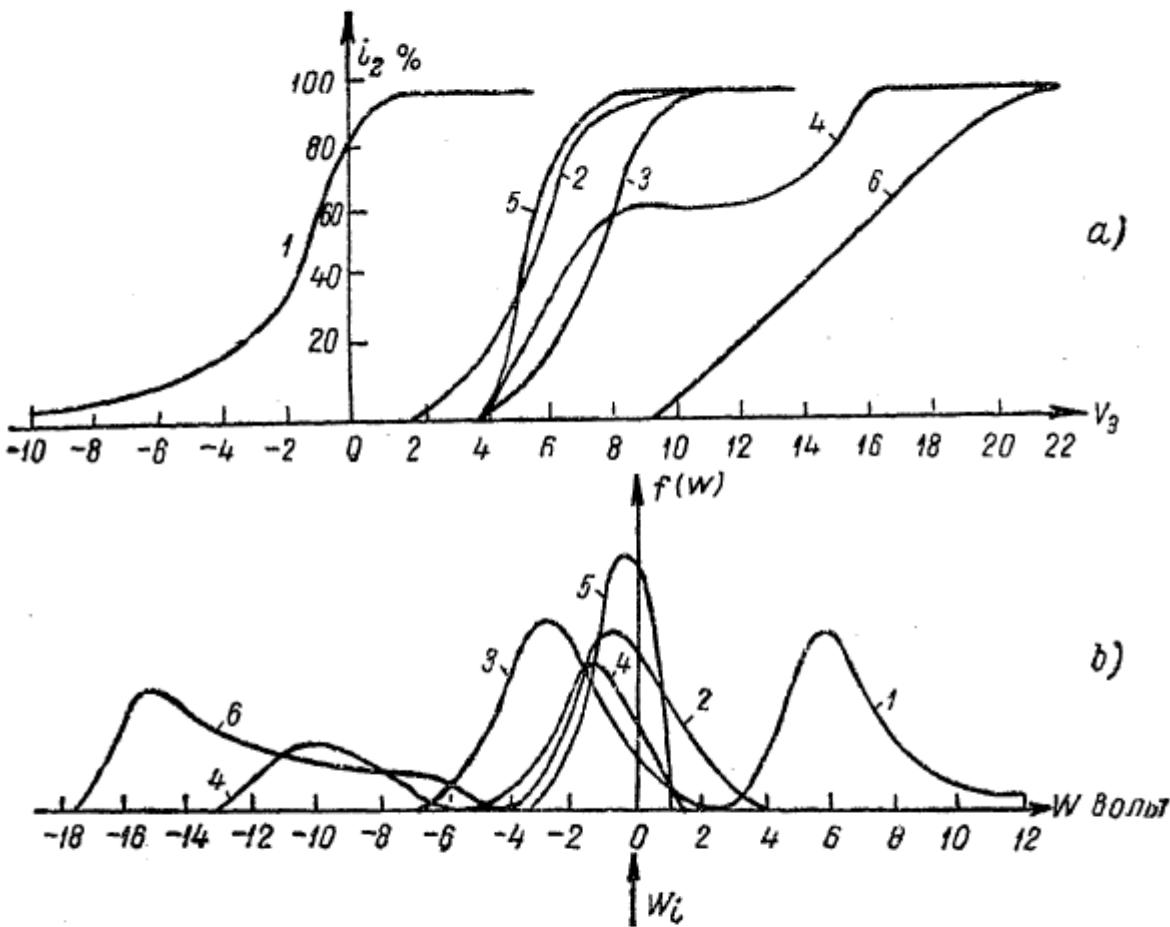


Рис. 107.

является исследование распределения эмиттированных из слоя KCl электронов по энергиям, произведенное Д. В. Зерновым [162]. Вторичные электроны, ускоренные разностью потенциалов, приложенной между подложкой и вспомогательным электродом, проходили через отверстие в этом электроде и тормозились электрическим полем между вспомогательным электродом и коллектором. Измерялся ток на коллектор как функция разности потенциалов подложка — коллектор при различных толщинах слоя хлористого калия. На рис. 107 представлены результаты измерений (рис. 107a — кривые задержки $i_2/i_{20} = f(V_{зад})$; рис. 107b — кривые распределения

по энергиям, полученные дифференцированием кривых 107 a ; за нулевой уровень энергии на кривых b взят уровень Ферми W_i в подложке). Кривые 1 относятся к мишени, не покрытой слоем KCl, кривые 2 — к покрытию толщиной в 2000 Å. Кривая задержки сдвинута в сторону положительных потенциалов коллектора из-за падения потенциала jR в слое. Спадание тока идет круче и кривая распределения по энергиям несколько более ската, чем в случае чистого металла. Это распределение электронов по энергиям соответствует нормальной вторичной эмиссии, свойственной таким тонким слоям KCl. Кривые 3 относятся к слою толщиной ~ 4000 Å, также дающему еще нормальную вторичную эмиссию. Кривая задержки и кривая распределения по энергиям еще больше сдвинуты вследствие того, что $R_2 > R_1$, т. е. и $jR_2 > jR_1$. Наибольший интерес представляет кривая 4, соответствующая толщине 6000 Å. Кривая распределения по энергиям имеет два максимума: один, лежащий еще дальше влево, соответствующий истинно-вторичным электронам с поверхности слоя, и второй, соответствующий энергиям E_s , примыкающим к уровню Ферми W_i подложки и соответствующий электронам аномальной эмиссии. При этой толщине силы токов нормальной и аномальной эмиссии приблизительно одинаковы и уменьшения тока на коллектор, соответствующие обеим группам электронов, примерно равны. Кривые 5 относятся к слою толщиной ~ 8000 Å, когда сила тока аномальной эмиссии уже гораздо больше силы тока нормальной эмиссии. Поэтому на кривой задержки первый спад тока и максимум кривой распределения по энергиям, соответствующие обычным вторичным электронам, незаметны. Кривая же распределения электронов аномальной эмиссии попрежнему лежит вблизи W_i . Наконец, кривые 6 сняты для слоя толщиной в 12 000 Å; кривая распределения электронов аномальной эмиссии лежит в области несколько меньших энергий, чем W_i , и расширена вследствие потерь энергии электронов, вырванных полем, в этом довольно толстом слое KCl.

Зависимость аномальной вторичной эмиссии от потенциала коллектора объясняется тем, что напряженность поля у подложки зависит от падения потенциала в слое, которое, в свою очередь, не может быть больше разности потенциалов

подложка — коллектор, ибо в противном случае автоэлектроны и вторичные электроны не увлекались бы к коллектору, а наиболее медленные из них отражались на поверхность мишени и вызывали бы быструю нейтрализацию положительных зарядов на поверхности эмиттера. Поэтому повышение разности потенциалов коллектор — подложка эмиттера приводит к росту напряженности поля в слое и к сильному росту эмиссии.

Некоторые физики (П. В. Тимофеев и его школа) считают, что всякая вторичная эмиссия со значениями σ большими 1,5—2,0 есть малтеровская эмиссия [168]. Такая переоценка роли эмиссии этого рода неправильна, и возможна истинная вторичная эмиссия со значением $\sigma = 8 - 10$.

Несмотря на казавшуюся заманчивой перспективу использования эмиттеров этого рода с большими значениями σ в электронных умножителях, они пока не нашли применения из-за инерционности, делающей их непригодными для усиления токов даже звуковой частоты.

§ 23. ИСПУСКАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ УДАРЕ ТЯЖЕЛЫХ ЧАСТИЦ

Испускание электронов имеет место не только при бомбардировке мишени первичными электронами, но также при ударе быстрых ионов (δ -лучи). Явление было обнаружено Виллардом в 1899 г. Этот вид эмиссии принято характеризовать коэффициентом выбивания электронов, равным отношению числа электронов, испущенных мишенью, к числу упавших за то же время ионов:

$$\delta = \frac{n_e}{n_p} . \quad (23.1)$$

Принципиальная схема измерения коэффициента выбивания электронов не отличается, по существу, от схемы, применяемой для измерения коэффициента вторичной электронной эмиссии и изображенной на рис. 92, с заменой, конечно, источника электронов K — источником ионов. Полный ионный ток i_1 измеряется гальванометром Γ_1 , а ток i_2 выбитых из мишени S электронов, идущий на коллектор N , при подаче на него положительного, относительно мишени S потенциала $+V_R$ от батареи B_2 — гальванометром Γ_2 ; при этом $\delta = \frac{i_2}{i_1}$. Заметим,

что при недостаточной величине потенциала V_k на коллектор могут попадать и быстрые, отраженные от S , ионы (см. § 26) и затруднять измерение величины δ .

Значения коэффициента выбивания, приводимые различными исследователями для одних и тех же мишеней, бомбардируемых одними и теми же ионами, довольно сильно расходятся между собой (например, для Al, бомбардируемого ионами калия с энергией 1000 эв, Джексон дает $\delta = 7\%$, а В. И. Павлов и С. В. Стародубцев дают $\delta = 30\%$ [164]).

В оценке сравнительной эмиссионной способности различных мишеней разные исследователи также приходят иногда к противоположным выводам (например, Чиней получает δ для Al больше, чем для Pt, а С. В. Стародубцев и В. И. Павлов для тех же ионов дают для Pt значение δ в $2^{1/2}$ раза большее, чем для Al).

Коэффициент выбивания электронов растет с увеличением энергии ионов, но в области очень больших энергий их начинает снова падать [165]. Первоначальные исследователи явления выбивания электронов указывали, что эмиссия наблюдается лишь при энергиях ионов, больших 80—100 эв. Однако В. И. Павлов и С. В. Стародубцев обнаружили эмиссию при бомбардировке вольфрама ионами калия даже при энергии ионов в 10 эв ($\delta = 0,005\%$) [166]. Коэффициент δ несколько увеличивается, если пучок ионов падает на поверхность мишени под углом к нормали.

Для металлических мишеней, поверхность которых покрыта мономолекулярными слоями атомов другого металла (Cs на W, Th на W), коэффициент δ повышается при возрастании покрытия, уменьшающего работу выхода. Так, В. И. Павлов и С. В. Стародубцев, измерявшие δ для торированного вольфрама, бомбардируемого ионами калия с энергиями порядка десятков электрон-вольт, устанавливают следующую зависимость δ от работы выхода мишени Φ :

$$\delta = Be^{-C\Phi},$$

где B и C — константы.

Коэффициент выбивания электронов ионами существенно зависит от состояния поверхности мишени. Большинство исследователей указывают на значительное уменьшение δ при освобождении поверхности мишени от адсорбированных газов [167]. При этом, повидимому, влияние адатомов на

вырывание электронов не одинаково для ионов различных интервалов энергий.

М. А. Еремеев считает, что явление выбивания электронов ионами всегда связано с обязательным наличием атомов на поверхности мишени и что для совершенно чистых металлических мишеней $\delta = 0$. Большое влияние состояния поверхности мишени на явление выбивания электронов могут объяснить значительные расхождения в результатах измерений δ у различных авторов, на которые указано выше.

Не вполне выяснен вопрос о распределении выбитых электронов по скоростям. Большинство работ приводит к выводу, что основная масса выбитых электронов обладает энергиями до 1 эв, но есть среди них и электроны с энергиями порядка 10 эв. При этом, повидимому, эти энергии несколько увеличиваются с возрастанием энергии бомбардирующих ионов. Вейт [168] указывает на наличие среди выбитых электронов двух групп: одной — с энергиями в пределах 1—3 эв и второй — с энергиями порядка десятков электрон-вольт, зависящими от энергии ионов. Л. М. Неменов и А. С. Федюрко [169] нашли, что спектр энергий электронов, выбитых ионами с энергией от $5 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^3$ эв, простирается до 10 эв, а для энергий ионов от $20 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3$ эв — распространяется до 15—20 эв.

Быстрые нейтральные атомы, получаемые, например, путем перезарядки ионов, способны выбивать электроны из мишеней, как и быстрые ионы.

Дукельский и Зандберг сравнивали выбивание электронов из одной и той же мишени положительными и отрицательными ионами натрия (Na^+ и Na^-) и иода (I^+ и I^-). Они нашли, что в интервале энергий от 350 до 1200 эв для ионов иода и от 200 до 2000 эв для ионов натрия δ для отрицательных ионов в четыре раза больше, чем δ для положительных ионов тех же энергий [170]. Заметим, что поверхность платиновой мишени в этих опытах заведомо не была чистой.

Одна из первых теорий „кинетического выбивания“ электронов ионами рассматривает его следующим образом. В случае удара быстрого иона или атома о поверхность мишени по представлениям, развитым впервые П. Л. Капицей [171], происходит местное кратковременное нагревание небольшой части поверхности мишени до высокой температуры, и эмиттированные электроны появляются в результате кратковременной

термоэлектронной эмиссии этой части поверхности. Такое представление, как будто, находится в согласии с результатами измерения распределения скоростей эмиттированных электронов, которое оказывается, например, по данным Олифанта, соответствующим максвелловскому закону для температуры порядка 10^4 °К [172]. Скорости эти, как видно, значительно меньше, чем для вторичных электронов, выбиваемых бомбардировкой мишени электронами. Термическая теория эмиссии электронов подвергается в последнее время критике, так как условия обмена энергией между ионной решеткой и электронным газом в небольшой области металла таковы, что за короткое время, пока элемент мишени сильно раскален, едва ли успеет произойти сильное нагревание электронного газа в этой области металла [173]. В связи с этими недостатками теории П. Л. Капицы предлагаются теории, объясняющие эмиссию электронов при ударах тяжелых частиц, рассматривающие ее как „ионизацию ударом“ отдельных атомов мишени (М. Е. Гуртовой), или комплексов атомов (Зоммермайер), или как „встряхивание“ электронов при резком торможении иона на мишени (Я. И. Френкель, Г. М. Авакянц). С. Ю. Лукьянов рассматривает выбивание электронов ионами аналогично вторичной электронной эмиссии, как следствие возбуждения электронов мишени кулоновым полем движущегося в ней иона. Однако ни одна из них не может удовлетворительно объяснить все основные факты рассматриваемого явления [174]. Если предположение М. А. Еремеева об отсутствии вырывания электронов из чистых металлов окажется справедливым, то это будет иметь важное значение и для теорий „кинетического выбивания“.

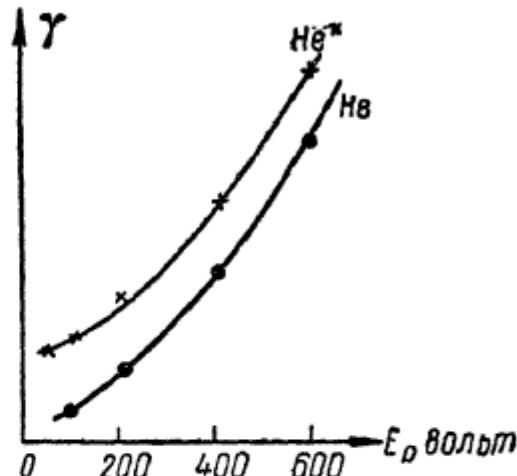


Рис. 108.

Помимо эмиссии электронов за счет кинетической энергии падающих частиц (ионов, атомов), может иметь место процесс выбивания и за счет внутренней энергии иона или возбужденного атома. На рис. 108 приведены результаты измерения δ для ионов He^+ и нейтральных атомов гелия тех же энергий, получающихся путем перезарядки ионов. Как

видно, при больших энергиях падающих на мишень частиц, относительное различие в выбивании ионами и атомами невелико, но при малых скоростях ионы обладают значительно большей способностью вырывать электроны из мишени, чем нейтральные атомы той же скорости, а экстраполированная к значению кинетической энергии $E_p = 0$ величина δ для них больше нуля. Ион при этом вырывает электроны, очевидно, за счет своей внутренней энергии, равной eV_i , где V_i — ионизационный потенциал (равный для гелия 24,5 в). У поверхности мишени ион вырывает электрон из металла и нейтрализуется, но образовавшийся нейтральный атом оказывается в возбужденном состоянии и процессом, механизм которого еще не вполне ясен, может энергию возбуждения передать электрону металла; при достаточной величине этой энергии электрон вылетит из мишени. Очевидным условием освобождения электронов из металлов с работой выхода χ в результате этого механизма при $E_p \sim 0$ является:

$$eV_i > 2\chi,$$

где V_i — ионизационный потенциал атома, ион которого вызывает вырывание. Вырывание электронов может происходить и за счет передачи электронам мишени внутренней энергии возбужденных или метастабильных атомов при ударе их о поверхность мишени. Энергии электронов, возникающих при таком процессе, могут оказаться довольно значительными, вплоть до $e(V'_r - \varphi)$. (Здесь V'_r — потенциал возбуждения атома, а φ — работа выхода мишени).

В качестве одного из механизмов передачи энергии возбуждения атома электрону металла рассматривалось испускание атомом фотона и его поглощение в металле (фотоэлектрический механизм). Однако считается, что при этом трудно согласовать малые квантовые выходы, наблюдающиеся при фотоэффекте с металлов, и довольно значительные коэффициенты выбивания электронов медленными ионами или метастабильными атомами. Кроме того, едва ли правильно разбивать процесс освобождения электрона из металла ионом или возбужденным атомом на два отдельные процессы.

Электронная эмиссия под влиянием ударов ионов с полупроводниковых и диэлектрических тонких слоев была до сих пор изучена слабо. Обширный и интересный материал по этому вопросу получен В. М. Ловцовым и С. В. Стародуб-

цевым [175], исследовавшими выбивание электронов из пленок хлористого калия ионами калия. Как и для вторичной электронной эмиссии таких пленок, была найдена зависимость коэффициента выбивания δ от толщины пленки — величина δ возрастала при увеличении толщины d , но, начиная с некоторого $d = d_k$, переставала зависеть от d . Эта „критическая“ толщина d_k была тем больше, чем выше энергия E_p бомбардирующих ионов. Так, для $E_p = 180$ эв она соответствовала примерно $5 \cdot 10^{-4}$ мг/см², а для $E_p = 930$ эв возрастала до толщин, соответствующих $18 \cdot 10^{-4}$ мг/см². Этот факт свидетельствует о том, что процессы, приводящие к возникновению электронов, участвующих в эмиссии, разыгрываются в некоторой толщине эмиттера. Сами значения коэффициента δ значительно больше, чем в случае металлов (δ достигает значений 320% при $E_p = 960$ эв). Коэффициент выбивания δ при бомбардировке пленки ионами меняется со временем, повидимому, вследствие изменения при этом ее состава. Распределение выбитых электронов по энергиям простирается до 10—20 эв. Температура пленки не оказывается на выбивании электронов, если нагревание не сопровождается испарением или разрушением слоя KCl. Явление выбивания в условиях опытов В. М. Ловцова и С. В. Стародубцева было безинерционно, как и нормальная вторичная эмиссия (не было заметно отставания в изменении тока выбитых электронов от изменений тока первичных ионов на 10^{-4} сек.).

Однако ионная бомбардировка диэлектрических тонких слоев, как указано выше, может приводить к появлению инерционной аномальной вторичной эмиссии той же природы, что и при бомбардировке электронами. В этом случае поверхностный положительный заряд на слое образуется не за счет ионизации поверхностных атомов слоев диэлектрика, но вследствие осаждения положительных ионов первичного пучка.

§ 24. ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ [176]

При ударе атомов или молекул пара о поверхность раскаленного металла, граничащего с этим паром, 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 при ударе о поверхность раскаленного металла получило

название поверхностной ионизации. Впервые поверхностную ионизацию атомов цезия на поверхности раскаленного вольфрама наблюдали в 1923 г. Ленгмюр и Кингдон [177]. В дальнейшем она была обнаружена и исследована для целого ряда других атомов (Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Ca, Mg и др.) и на различных раскаленных металлах (W, Mo, Ta, Ni, W—O, W—Th, тонкие слои окислов и др.). Изучена также ионизация молекул солей (щелочногалоидные соли, четыреххлористый торий, шестихлористый вольфрам и др.), молекул галоидов, кислорода [178].

В работах по исследованию поверхностной ионизации применяются два основных способа подачи атомов или молекул на поверхность раскаленного металла: либо эти молекулы падают на металл из атмосферы паров при малом давлении, окружающих раскаленный металл, либо подаются на него в виде молекулярного пучка. Ионы, образовавшиеся в результате поверхностной ионизации, можно собрать электрическим полем на каком-нибудь коллекторе, и по силе тока судить о количестве их. Обычно раскаленный металл представляет собой проволоку, нагреваемую током накала, а коллектор — цилиндрический электрод, окружающий нить. Об измерении температуры нити, влиянии вводов и др. здесь можно повторить те же замечания, которые были сделаны по этому поводу при рассмотрении термоэлектронной эмиссии.

Поверхностную ионизацию характеризуют отношением числа ионов n_p , отлетающих за некоторое время с поверхности металла, к числу атомов n_a , отлетающих за то же время с той же поверхности. Будем называть это отношение

$$\frac{n_p}{n_a} = \alpha$$

степенью ионизации.

Иногда удобнее относить n_p не к числу отлетающих атомов, но к числу падающих атомов n , это отношение

$$\frac{n_p}{n} = \beta$$

мы будем называть коэффициентом ионизации.

В стационарном случае, очевидно,

$$n = n_p + n_a$$

и следовательно:

$$\beta = \frac{n_p}{n} = \frac{n_p}{n_p + n_a} = \frac{\alpha}{\alpha + 1}, \quad (24.1)$$

т. е. при $\alpha \ll 1$:

$$\beta \approx \alpha,$$

а при $\alpha \gg 1$:

$$\beta \approx 1.$$

Зависимость коэффициента α от температуры определяется уравнением Саха — Ленгмюра

$$\alpha = \frac{n_p}{n_a} = \frac{g_p}{g_a} e^{-\frac{e(V_i - \phi)}{kT}}. \quad (24.2)$$

Здесь V_i — потенциал ионизации атомов, падающих на металл, ϕ — работа выхода металла, а g_p и g_a — статистические веса ионного и атомного состояний частиц, вылетающих с поверхности металла (например, для иона щелочного металла $g_p = 1$, тогда как для атома его $g_a = 2$).

Соотношение (24.2) может быть получено следующим образом. Рассмотрим газообразную систему, состоящую из атомов металла M , ионов этого же металла M^+ и электронов. Пусть эта система находится в раскаленном (до температуры T) сосуде, сделанном из другого металла — того, ионизация о поверхность которого изучается. Работу выхода электронов из этого металла обозначим попрежнему через ϕ . Когда газовая система придет в равновесие со стенками сосуда, то, очевидно, числа электронов n'_e , атомов n'_a и ионов n'_p , падающих за единицу времени на каждый см^2 поверхности стенок, будут равны, соответственно, числам n_e , n_a и n_p этих же частиц, испускаемых стенками обратно в сосуд (с той же площади и за то же время). 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, из кинетической теории газов известно, что на единицу поверхности стенки за 1 сек. падает из газовой фазы число электронов, n'_e , равное $\frac{1}{4} N_e \bar{v}$, где \bar{v} — средняя скорость электронов в газе, равная $\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$. Если средний коэффициент отражения электронов от поверхности стенок равен \bar{R} , то число их, уходящее через 1 см^2 в 1 сек. из газа в стенку сосуда, равно:

$$(1 - \bar{R}) \frac{1}{4} N_e \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Этот поток электронов в случае стационарного состояния системы должен уравновешиваться током термоэлектронной эмиссии стенки $\frac{J}{e}$ т. е.:

$$\frac{1}{4} (1 - \bar{R}) N_e \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{A}{e} T^2 e^{-\frac{e\phi}{kT}},$$

где A — константа Ричардсона. Отсюда:

$$N_e = \frac{4A}{e(1 - \bar{R})} \sqrt{\frac{\pi m}{8k}} T^{3/2} e^{-\frac{e\phi}{kT}}, \quad (24.3)$$

или, подставляя для величины A ее значение из (6.7)

$$A = (1 - \bar{R}) \frac{4\pi m k^2 e}{h^3},$$

имеем:

$$N_e = \frac{2(2\pi m k)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} e^{-\frac{e\phi}{kT}}. \quad (24.4)$$

Зная число N_e , нетрудно определить отношение $\frac{N_a}{N_p}$ числа атомов к числу ионов в см^3 газа, если воспользоваться известным из термодинамики выражением для константы равновесия (т. е. величины $C = \ln \frac{N_e N_p}{N_a}$), соответствующей реакции $M \rightleftharpoons M^+ + e$:

$$\ln \frac{N_e N_p}{N_a} = -\frac{e V_i}{kT} + \frac{3}{2} \ln T + \ln \left[2 \frac{g_p}{g_a} \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{h^3} \right], \quad (24.5)$$

где V_i — потенциал ионизации атомов M , а g_a , g_p — статистические веса (см. выше) этих же атомов M и ионов M^+ . Подставляя в последнее уравнение (24.4), легко определим:

$$\ln \frac{N_p}{N_a} = -\frac{e(V_i - \varphi)}{kT} + \ln \frac{g_p}{g_a},$$

или

$$\frac{N_p}{N_a} = \frac{g_p}{g_a} e^{-\frac{e(V_i - \varphi)}{kT}}. \quad (24.6)$$

Заметим, что так как средние скорости атомов и ионов в газе одинаковы (средняя энергия и тех и других равна $\frac{3}{2} kT$, а масса одинакова), то N_p/N_a равно отношению числа атомов и ионов, падающих за 1 сек. на 1 cm^2 стенки, или, согласно сказанному выше, отношению чисел n_p/n_a — атомов и ионов, испускаемых стенкой. Таким образом из (24.5) следует:

$$\frac{n_p}{n_a} = \frac{g_p}{g_a} e^{-\frac{e(V_i - \varphi)}{kT}} \quad (24.7)$$

при условии, что на стенку падает такое же относительное число атомов и ионов (n'_p/n'_a , равное n_p/n_a). Наконец, эта же формула будет правильно определять n_p/n_a и в практически интересном случае, когда на раскаленную поверхность металла падают лишь нейтральные атомы, если попадающие на поверхность частицы адсорбируются ею и существуют в виде адатомов время, достаточное для установления термодинамического равновесия между подложкой и слоем адатомов. Ведь состав эмиттированных частиц определяется (при данном T) лишь состоянием слоя адатомов, но не историей частицы до адсорбции. При этом условии термодинамическое равенство (24.7), относящееся к равновесию в объеме, может быть перенесено на кинетику ионизации атомов на поверхности и совпадает с уравнением Саха — Ленгмюра (24.2).

Это уравнение (24.7) не может быть применено, таким образом, при рассмотрении тех случаев, когда, попадающие на поверхность частицы не успевают за „время жизни“ на поверхности тела прийти в термодинамическое равновесие с этим телом. (Подобный случай может встретиться, например, при бомбардировке поверхности металла быстрыми ионами.)

Для коэффициента поверхностной ионизации из (24.2) находим:

$$\beta = \frac{n_p}{n} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha}} = \frac{1}{1 + \frac{g_a}{g_p} e^{-\frac{\epsilon(V_i - \varphi)}{kT}}}. \quad (24.8)$$

В случае $\alpha \ll 1$ можно пренебречь единицей в знаменателе по сравнению со вторым членом и написать:

$$n_p = \beta n = n \frac{g_p}{g_a} e^{-\frac{\epsilon(V_i - \varphi)}{kT}}. \quad (24.9)$$

Помножив на заряд электрона e и учитывая, что в условиях опыта обычно $n = \text{const}$, найдем:

$$i_p = en_p = ae^{-\frac{\epsilon(V_i - \varphi)}{kT}}, \quad (24.10)$$

т. е. сила ионного тока в случае $\alpha \ll 1$ будет зависеть от температуры по закону Саха — Ленгмюра.

Если учесть температурную зависимость работы выхода металла:

$$\varphi(T) = \varphi(T_0) + \alpha(T - T_0),$$

то:

$$\alpha = \frac{g_p}{g_a} e^{\frac{\epsilon a}{k}} \cdot e^{-\frac{\epsilon(V_i - \psi)}{kT}}, \quad (24.11)$$

где $\psi = [\varphi(T_0) - \alpha T_0]$ — эффективная работа выхода металла.

Обозначая $\frac{g_p}{g_a} \cdot e^{\frac{\epsilon a}{k}}$ через A , подставляя значения ϵ , k и выражая ψ и V_i в вольтах, можем переписать уравнение (24.2) в виде:

$$\alpha = A \cdot 10^{-\frac{5740}{T}(V_i - \psi)}. \quad (24.12)$$

В табл. 7 приведены значения α и β для четырех значений температур T , для поверхностной ионизации на вольфраме ($\psi = 4,52$ в), атомов трех щелочных металлов: цезия ($V_i = 3,88$ в; $V_i - \psi = -0,64$ в), калия ($V_i = 4,32$ в; $V_i - \psi = -0,20$ в) и натрия ($V_i = 5,12$ в; $V_i - \psi = +0,60$ в). Значение постоянной A взято равным $1/2$; β дается в процентах.

Таблица 7

		$T = 1000^\circ \text{K}$	1500°K	2000°K	2500°K
Cs	$\alpha =$	790	72	19,9	9,8
	$\beta =$	99,9	98,5	95	91
K	$\alpha =$	6,3	2,16	1,60	1,27
	$\beta =$	87	68	61	56
Na	$\alpha =$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$
	$\beta =$	0,05	0,5	1,58	3,15

Как видно из приведенных цифр, для случая $(V_i - \phi) \ll kT$ (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. 109), в широком диапазоне температур $T > \sim 1000^\circ \text{K}$ 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 ионный ток довольно резко падает вследствие уменьшения работы выхода металла Φ , вызываемого абсорбцией атомов цезия на вольфраме. В случае $V_i < \Phi$, когда, однако, $(\Phi - V_i) \sim kT$ (К на W), коэффициент ионизации падает с повышением температуры T (предельное значение β при $T \rightarrow \infty$ равно, очевидно, $\frac{A}{A+1}$, например для $A = 0,5$ $\beta_{\min} = \frac{1}{3}$). Экспериментальная проверка находится в согласии с этим выводом;

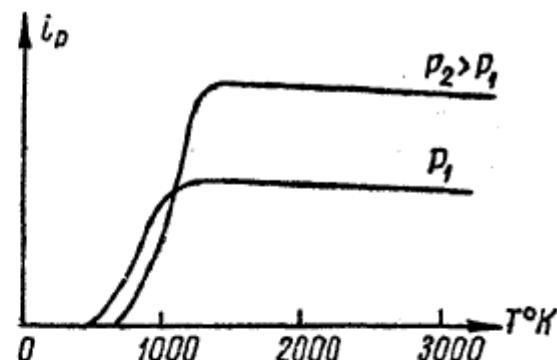


Рис. 109.

температурная характеристика ионного тока с вольфрама в парах калия имеет вид, представленный на рис. 110. В области $T \sim 1000^{\circ}\text{K}$ ток быстро возрастает с повышением температуры из-за десорбции калия и соответственно этому увеличения работы выхода ϕ . При более высоких температурах, когда поверхность сделается чистой и работа выхода ϕ станет равной φ_w , ионный ток уменьшается с повышением температуры в соответствии с нашими вычислениями (табл. 6).

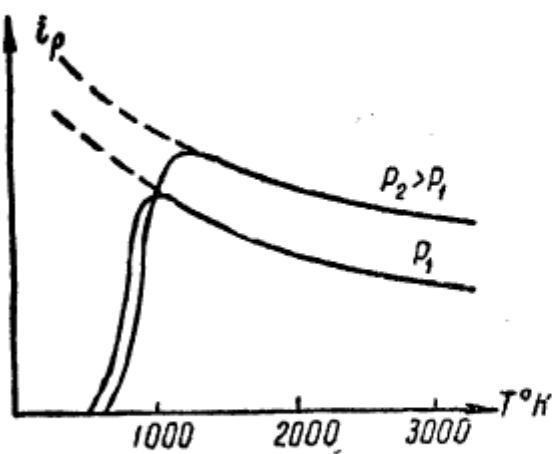


Рис. 110.

В случае $V_t > \phi$ (случай Na на W) коэффициент ионизации растет с повышением температуры вольфрама (рис. 111a) (предельное значение β_{\max} и в этом случае равно $1/3$). Так как для Na на W $\alpha \ll 1$, то:

$$i_p = \varepsilon n A e^{-\frac{\varepsilon(V_t - \phi)}{kT}},$$

т. е.

$$\lg_{10} i_p = \lg(\varepsilon n A) - \frac{5040}{T}(V_t - \phi).$$

Следовательно, $\lg_{10} i_p$ должен линейно изменяться с $\frac{5040}{T}$,

причем наклон прямой должен равняться $(V_t - \phi)$ (рис. 111b).

Этот вывод находится в полном согласии с результатами опытов различных исследователей в области достаточно высоких температур вольфрама. В области низких температур, при которых начинается адсорбция атомов Na на вольфраме, на кривой $\lg i^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ наблюдается максимум, за которым следует довольно быстрый спад тока с понижением температуры (рис. 111b). Подобное отступление от закона (24.10)

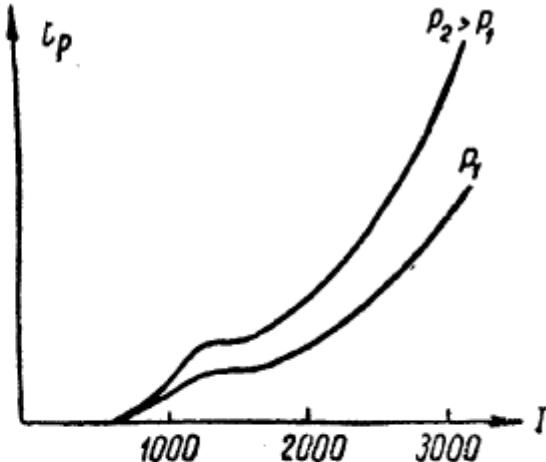


Рис. 111a.

в области сравнительно низких температур наблюдено также для лития ($V_f = 5,37 \text{ э}, V_i - \varphi = +0,58 \text{ э}$). Возрастание степени ионизации при температурах, при которых на вольфраме имеется малое покрытие атомами натрия (или лития), можно объяснить повышением работы выхода вольфрама при малых покрытиях его адатомами натрия ($\Theta \ll 1$) в отличие от случая атомов калия, рубидия и цезия, которые при всех покрытиях ведут к понижению работы выхода вольфрама. При больших покрытиях ($\Theta \sim 1$), 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 [179]. Указание на особые свойства слоя натрия по сравнению со свойствами слоев других щелочных металлов (K, Rb, Cs) можно найти и в фотоэлектрических исследованиях таких слоев [180].

В отношении значения коэффициента A надежных данных нет, и разные авторы приводят разные числа.

Рассмотрим 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 от поверхности металла, атомный остов может либо 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 I'_a ; условием испарения иона будет наличие у соответствующего атомного

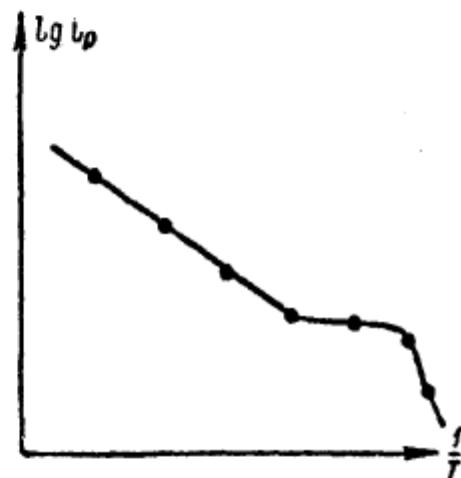


Рис. 111 б.

остова, в момент ухода с поверхности, кинетической энергии, не меньшей работы удаления иона I_p' .

Оценим сначала вероятности превращения адатома в ион или в нейтральный атом. Состояния - электронов в системе

металл — адатом мы рассматривали в § 14. 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 осях (v_j , E_j) на рис. 112a, аналогична кривой рис. 58. Она изображает зависимость

$$v_j = \int_{\text{ад}} p_j d\tau \quad (\text{т. е. доли электронного облака})$$

соответствующего некоторому состоянию электрона в системе металл — адатом, локализованного в объеме адатома) от энергии E_j этого состояния. В области адатома создается отрицательный заряд, который мы записали ранее в виде:

$$e^- = \sum_j e v(E_j) = e \sum_j \int_{\text{ад}} p_j d\tau,$$

где суммирование производится по всем состояниям j , соответствующим занятым электронами уровням распределения Ферми, а интегрирование производится по объему адатома.

Рис. 112.

Как было указано, эта сумма может быть как больше e (отрицательный адлон), так и меньше e (положительный адлон), причем заряд адиона может и не равняться $\pm e$.

При удалении адатома от поверхности металла кривая, характеризующая зависимость величины $v_j = \int_{\text{ад}} p_j d\tau$ 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 $v_j(E)$ сужается и возрастает около $E = E_a$ (рис. 112б). 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 $v_j(E)$ 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 металла — адатом). При росте x далее значения $x_{\text{кр}}$ величина $v(E_j)$, равная единице при $E = E_a$ и равная нулю для всех прочих E_j (рис. 112с), уже меняться не будет, а обмен электронами делается невозможным из-за широкого потенциального барьера между металлом и адатомом. При $x = x_{\text{кр}}$ 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 $x > x_{\text{кр}}$ либо нуль, если состояние с энергией $E = E_a$ будет занято электроном, так как этот электрон будет полностью локализован в адатоме, нейтрализуя положительный заряд атомного стакана, 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:

$$w(E_a) = \left(1 + e^{\frac{E_a - E_0}{kT}}\right)^{-1}, \quad (24.13)$$

где E_0 — уровень электрохимического потенциала, а вероятность того, что этот уровень не занят:

$$1 - w(E_a) = \left(1 + e^{-\frac{E_a - E_0}{kT}}\right)^{-1}. \quad (24.14)$$

Следовательно, отношение вероятностей того, что адатом пройдет критическое расстояние x_{kp} в виде иона или в виде нейтрального атома, пропорционально отношению написанных выше вероятностей того, что уровень E_a свободен или что он занят электроном:

$$\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{kp}} = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x_{kp}} = A \frac{\frac{E_a - E_0}{kT}}{1 + e^{\frac{E_a - E_0}{kT}}} = A \cdot e^{\frac{E_a - E_0}{kT}}, \quad (24.15)$$

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 с электроном, спин которого ориентирован в другую сторону (второе атомное состояние), т. е. атомное состояние реализуется двумя способами, ионное же — одним.

Из рис. 112с видно, что

$$E_a - E_0 = e(\varphi - V'_i),$$

где V'_i — ионизационный потенциал адатома, находящегося на расстоянии x_{kp} .

Отсюда:

$$\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{kp}} = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x_{kp}} = A \cdot e^{\frac{e(\varphi - V'_i)}{kT}}. \quad (24.16)$$

Ионизационный потенциал атома $V'_i(x)$ на расстоянии x от поверхности определяется из следующего кругового процесса (рис. 113). При удалении нейтрального адатома с расстояния x до $x = \infty$ затратим работу удаления нейтрального атома $+l_a(x)$; при ионизации его на расстоянии $x = \infty$ затратим работу $+eV_i$; приведя ион из бесконечности на

расстояние x , затратим отрицательную работу удаления иона — $I_p(x)$, и наконец, нейтрализуя его там, затратим отрицательную работу ионизации атома — $eV'_i(x)$, т. е.

$$I_a(x) + eV_i - I_p(x) - eV'_i = 0,$$

или

$$V'_i(x) = V_i + \frac{1}{e} [I_a(x) - I_p(x)]. \quad (24.17)$$

Справедливость этих рассуждений сохраняется до таких расстояний x , на которых величина потенциала ионизации атома $V'_i(x)$ имеет определенное значение. По предыдущему, это справедливо, следовательно, и для $x = x_{\text{кр}}$, т. е.

$$V'_i(x_{\text{кр}}) = V_i + \frac{1}{e} [I_a(x_{\text{кр}}) - I_p(x_{\text{кр}})].$$

Для расстояний $x < x_{\text{кр}}$ имеет место интенсивный обмен электронами, делающий невозможным различать атомное и ионное состояния адатома. Путь от равновесного расстояния x_0 адатома на адсорбенте до $x_{\text{кр}}$ адатом проходит в одинаковых состояниях частичной ионизации (по Генри) независимо от того, испарится ли он затем в виде атома или в виде иона. Поэтому на пути $x_{\text{кр}} - x_0$ величина разности работ испарения атома и иона $I_a - I_p$ уже не изменится, т. е.

$$I_a(x_0) - I_p(x_0) = I_a - I_p = e [V'_i(x_{\text{кр}}) - V_i]. \quad (24.18)$$

Подставляя в выражение для $\left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x_{\text{кр}}}$ значение $V'_i(x_{\text{кр}})$, можно написать:

$$\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{\text{кр}}} = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x_{\text{кр}}} = A \cdot e^{\frac{e(V_i - V'_i) + I_p - I_a}{kT}}. \quad (24.19)$$

Это выражение и определяет отношение вероятностей превращения на критическом расстоянии $x_{\text{кр}}$ адатома в ион или в нейтральный атом.

Для того чтобы ион мог испариться, как упомянуто выше, атомный остаток должен при уходе с поверхности металла обладать кинетической энергией, связанной с нормальной к поверхности компонентой скорости, большей чем работа испарения I_p' .

Для максвелловского распределения, соответствующего температуре T металла, вероятность того, что эта кинетическая энергия превышает заданное значение I_p' , как известно, равна:

$$w_{0,I_p'} = e^{-\frac{I_p'}{kT}}.$$

Для испарения в виде атома аналогично имеем:

$$w_{0,I_a'} = e^{-\frac{I_a'}{kT}}.$$

Заметим, что работы удаления атомов или ионов I_a' и I_p' в условиях некоторых опытов могут отличаться от тех значений I_a и I_p , которые фигурируют в рассмотренном выше круговом процессе, осуществляющем в отсутствии электрического поля.

Вероятность $w_{a,\infty}$ того, что атомный остаток испарится в виде атома, будет, очевидно, равна произведению вероятности $w_{a,x_{kp}}$ превращения его на критическом расстоянии в атом и вероятности $w_{0,I_a'}$ ухода с поверхности с достаточной для испарения энергией, т. е.

$$w_{a,\infty} = w_{0,I_a'} \cdot w_{a,x_{kp}}.$$

Аналогично для иона имеем:

$$w_{p,\infty} = w_{0,I_p'} \cdot w_{p,x_{kp}}.$$

Поэтому отношение вероятностей испарения в виде иона или в виде атома оказывается равным:

$$\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_\infty = \left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{kp}} \cdot \left(\frac{w_{I_p'}}{w_{I_a'}}\right)_0.$$

Это отношение будет равно отношению $\left(\frac{n_p}{n_a}\right)_\infty$ числа адатомов, испаряющихся в виде ионов, к числу испаряющихся

в виде атомов. Подставляя в выражение для $\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{\infty}$ значение $\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x_{\text{кр}}}$ и значения w_{0,l'_p} и w_{0,l'_a} , получим:

$$\alpha = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x=\infty} = Ae^{\frac{e(\varphi - V_i) + (l_p - l'_p) - (l_a - l'_a)}{kT}}. \quad (24.20)$$

Если в условиях опыта работы испарения $l'_p = l_p$ и $l'_a = l_a$, т. е. если никакие внешние воздействия на испаряющиеся частицы не изменили эти работы, то

$$\alpha = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x=\infty} = Ae^{\frac{e(\varphi - V_i)}{kT}}, \quad (24.2a)$$

т. е. имеет место уравнение (24.2).

Если же испарение происходит в ускоряющем ионы электрическом поле E , то $l'_a = l_a$, но $l'_p < l_p$, потому что внешнее поле уменьшит силу притяжения иона к металлу на величину eE . Так как ион взаимодействует с металлической поверхностью силой электрического изображения, то Δl_p выразится формулой, аналогичной (8.6):

$$\Delta l_p = l_p - l'_p = e \sqrt{eE}$$

и тогда:

$$\alpha(E) = Ae^{\frac{e(\varphi - V_i)}{kT}} \cdot e^{\frac{eV \cdot eE}{kT}} = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{E=0} \cdot e^{\frac{eV \cdot eE}{kT}}, \quad (24.21)$$

т. е. степень ионизации будет изменяться по уравнению, аналогичному (8.8).

Опыт, действительно, обнаруживает увеличение степени поверхностной ионизации при наличии электрического поля у поверхности раскаленного металла, причем зависимость $\alpha(E)$ находится в согласии с полученным здесь уравнением [181].

В очень сильных электрических полях, порядка 10^6 в/см , повидимому, может изменяться также и работа испарения нейтральных атомов. Опыты по испарению металлических проволок обнаружили уменьшение скорости испарения при наличии сильных электрических полей, указывающее на возрастание l'_a [182]. Кроме того, при большой напряженности E

электрического поля следует учитывать изменение значения $(E_a - E_0)$ в выражении (24.15) на величину падения потенциальной энергии на длине x_{kp} , т. е. на eEx_{kp} .

Нетрудно распространить приведенный выше вывод и на случай поверхностной ионизации двухвалентных атомов. В этом случае уровень $(-eV_i)$ — двойной и на нем могут находиться два электрона со спинами, ориентированными в противоположные стороны.

Вероятность того, что одно из этих состояний занято электроном, и в этом случае дается выражением (24.13), а что это состояние не занято — выражением (24.14).

Для того чтобы атом прошел критическое расстояние в нейтральном состоянии, нужно чтобы оба состояния были заняты электронами, вероятность чего, очевидно, равна:

$$\left(1 + e^{\frac{E_a - E_i}{kT}}\right)^{-2}.$$

Для однозарядного иона нужно, чтобы одно из состояний было занято электроном, но при этом другое было свободно. Вероятность этого равна:

$$2 \left(1 + e^{\frac{E_a - E_i}{kT}}\right)^{-1} \cdot \left(1 + e^{-\frac{E_a - E_i}{kT}}\right)^{-1} = \frac{2e^{\frac{E_a - E_i}{kT}}}{\left(1 + e^{\frac{E_a - E_i}{kT}}\right)^2}.$$

Коэффициент два здесь появляется потому, что это состояние может осуществляться двояко: первое состояние занято, второе — свободно, либо первое — свободно, второе — занято. Кроме того, в этом случае существует возможность десорбции в виде двухзарядного иона, для чего оба состояния должны быть не заняты электронами; вероятность этого равна:

$$\left(1 + e^{-\frac{E_a - E_i}{kT}}\right)^{-2}.$$

Отсюда отношение вероятностей однозарядного ионного состояния и атомного состояния для критического расстояния x_{kp} , аналогично (24.15), выразится в виде:

$$\left(\frac{w_p}{w_a}\right)_{x=x_{kp}} = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x=x_{kp}} = 2e^{\frac{E_a - E_i}{kT}}.$$

Далее, те же рассуждения, что привели от (24.15) к (24.20), дают

$$\left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x=\infty} = 2e^{\frac{-(\varphi - V_t) + (l_p - l'_p) - (l_a - l'_a)}{kT}}.$$

Различие с (24.20) лишь в том, что здесь коэффициент перед экспоненциальным членом равен двум, а не $\frac{1}{2}$, в соответствии с тем, что ионное состояние здесь осуществляется двояко, а атомное — одним способом.

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 состояний их на поверхности металла.

Однако, если все отлетающие от поверхности металла атомы и ионы имеют скорости, достаточные для испарения, то

$$\left(\frac{n_p}{n_a}\right)_\infty = \left(\frac{n_p}{n_a}\right)_{x=x_{kp}},$$

т. е.

$$\alpha = A \cdot e^{\frac{-(\varphi - V'_t(x_{kp}))}{kT}}.$$

Подобный случай может иметь место, например, при нейтрализации достаточно быстрых ионов на поверхности металла, когда вследствие того, что коэффициент аккомодации меньше единицы, практически все частицы сохранят энергии, достаточные для испарения, независимо от температуры металла.

При выводе формулы (24.2) мы учитывали испарение адатома либо в состоянии невозбужденного атома, либо — невозбужденного иона, т. е. игнорировали возможность испарения атома и иона в возбужденных состояниях. Если принять во внимание эти дополнительные возможности, то вывод, аналогичный рассмотренному нами, приводит к выражению для степени ионизации следующего вида:

$$\alpha = \frac{n_p}{n_a} = \frac{Q_p}{Q_a} e^{\frac{-(\varphi - V_t)}{kT}}, \quad (24.22)$$

где

$$Q_p = g_p + \sum_s g_p^{(s)} e^{-\frac{\Delta E_p^{(s)}}{kT}};$$

$$Q_a = g_a + \sum_s g_a^{(s)} e^{-\frac{\Delta E_a^{(s)}}{kT}},$$

причем $g_p^{(s)}$ и $g_a^{(s)}$ обозначают статистические веса s -тых 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 [183]. 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, исчезающие малы по сравнению с g_p и g_a и формула (24.22) переходит в уравнение (24.2).

Все эти рассуждения применимы не только к испарению чужеродных атомов с поверхности металла, но и к испарению атомов самого металла, объясняя ионную эмиссию чистых металлов, наблюдавшуюся при высокой температуре их. Однако температурная зависимость ионного тока в этом случае будет иная. Действительно:

$$\frac{n_p}{n_a} = A e^{-\frac{e(V_t - \varphi)}{kT}},$$

но число атомов металла n_a , испаряющихся в единицу времени, будет расти с температурой металла по закону:

$$n_a = \underset{\sim}{B T^{1/2}} e^{-\frac{l_a}{kT}}, \quad (24.23)$$

следовательно:

$$n_p = A B T^{1/2} e^{-\frac{e(V_t - \varphi) + l_a}{kT}}. \quad (24.24)$$

Мы показали, что

$$l_p - l_a = e(V_t - V'_t),$$

следовательно, (24.24) можно переписать в виде:

$$n_p = ABT^{1/2}e^{-\frac{e(V'_i - \varphi) + l_p}{kT}},$$

или, так как экспоненциальный член меняется с T значительно быстрее, чем $T^{1/2}$, то:

$$n_p = Ce^{-\frac{e(V'_i - \varphi) + l_p}{kT}}. \quad (24.25)$$

Исследуя температурную зависимость собственной ионной эмиссии металла, можем определить величину $b = e(V'_i - \varphi) + l_p$. Зная скорость испарения металла, можно по (24.23) найти l_a . Тогда, используя (24.18), можем написать:

$$V_i = \varphi + \frac{1}{e}(b - l_a).$$

Отсюда, зная работу выхода металла φ , можем вычислить ионизационный потенциал этого металла V_i .

Заметим, что получение надежных данных для $n_p(T)$ не просто, так как собственные ионные токи очень малы и легко маскируются ионными токами от всевозможных загрязнений металла. Масс-спектроскопический анализ ионов, эмиттируемых не вполне чистыми металлами, показал, что в основном ионная эмиссия их состоит из Na^+ и K^+ , а также, в меньшем количестве, из ионов других щелочных и щелочноземельных металлов.

Помимо не вполне чистых металлов, заметную ионную эмиссию при нагревании дает также целый ряд солей, окислов, стекол и минералов. Эмиссия положительных ионов, как правило, превалирует над эмиссией отрицательных. Повидимому, существует некоторый параллелизм между подвижностью ионов в эмиттере при его электролизе и интенсивностью эмиссии того или иного сорта ионов. Теория этого явления почти не разработана [184].

Более понятно и лучше изучено явление ионной эмиссии металлов, на поверхность которых падают молекулы солей (поверхностная ионизация солей). Молекулы солей (исследовались главным образом щелочногалоидные соли) на поверхности раскаленного металла диссоциируются на атомы, а последние,

испаряясь с металла, оказываются ионизованными почти так же, как если бы они падали на металл в виде атомов. Некоторые различия в температурных характеристиках ионного тока можно, повидимому, объяснить наличием на металле адсорбированных атомов галоидов, приводящим к повышению работы выхода.

Как было выше рассмотрено (см. § 14), электронная эмиссия сложного катода, например торированного вольфрама, идет в основном с областей катода, обладающих наименьшей работой выхода $\varphi = \varphi_{\min}$. При небольших внешних электрических полях поле пятен несколько выравнивает эмиссию, так как создает над областями с $\varphi = \varphi_{\min}$ дополнительный потенциальный порог ΔV , 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: $\varphi = \varphi_{\max}$, 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 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. $E > E_{kp}$, в случае, например, Na на торированном вольфраме, почти весь ионный ток будет идти с областей, где $\varphi = \varphi_{\max}$, и поэтому степень ионизации будет равна:

$$\alpha = sAe^{-\frac{*(V_f - \varphi_{\max})}{kT}},$$

где s — относительная площадь этих областей. Поэтому, как мы указывали выше (§ 14), 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 при $E > E_{kp}$ для всех исследованных степеней активации Θ имели одинаковый наклон, соответствующий ионизации на чистом вольфраме, хотя сами ионные токи уменьшались по

мере возрастания покрытия вольфрама торием (рис. 114). Следовательно, при $\Theta > 0$ на поверхности торированного вольфрама остаются области, не покрытые адатомами Th, области наибольшей работы выхода с $\phi = \phi_w$ 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 [185].

Исследование поверхностной ионизации бария ($V_i = 5,19$ в) на чистом вольфраме показало, что хотя степень ионизации и заметна (ионный ток вполне измерим), но температурный ход ионного тока в области температур вольфрама, при которых адсорбция Ba на W исчезающе мала, все же не следует уравнению Саха — Ленгмюра [186].

Не укладываются в изложенную выше теорию поверхностной ионизации также результаты опытов по исследованию поверхностной ионизации кальция и магния на тонких слоях их окислов [187]. Атомы Ca и Mg в виде молекулярных пучков из печек P_1 или P_2 (рис. 115) попадали на нить H_1 или H_2 . Поворотом шлифа, перпендикулярного чертежу, в струю пара, идущую из данной печки, можно было ввести либо нить H_1 , либо нить H_2 . Поворотом шлифов K , на которых монтировались печки P_1 и P_2 , можно было закрывать (и открывать) заслонки на печках, прекращая доступ пара на нить. После обезгаживания печек в них закладывались Mg и Ca и после откачки прибора на одну нить напылялся тонкий слой Ca, на другую — слой Mg. Эти слои окислялись кратковременным накалом проволок до $600—700^\circ\text{C}$ в воздухе или кислороде, и прибор вновь откачивался. Если теперь на нити, покрытые тонкой пленкой окисей, пустить пучок атомов Ca или Mg, то с нитей пойдут ионные токи (коллекторами служили печки). Наблюдаемые токи были порядка 1 ma/cm^2 , хотя по уравнению Саха — Ленгмюра степени ионизации Mg ($V_i = 7,61$ в) и Ca ($V_i = 6,09$ в) на W ($\phi = 4,5$ в) при $T = 2500^\circ\text{K}$ должны быть $3 \cdot 10^{-8}$ и $4 \cdot 10^{-4}$.

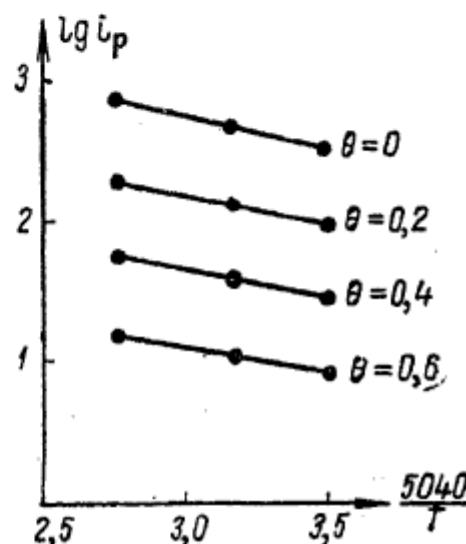


Рис. 114.

Исследование электронной эмиссии таких нитей показало, что работа выхода их почти не отличалась от φ_W ; при этом аномального эффекта Шоттки не было, т. е. нельзя было объяснить большое значение n_p/n_a наличием областей с очень большим φ . Поверхностная ионизация натрия на этих нитях также была нормальной, соответствующей работе выхода φ_W . Если на такую нить направить пучок атомов Pb ($V_s = 7,39$ в), ионизации не наблюдается, хотя его ионизационный потенциал

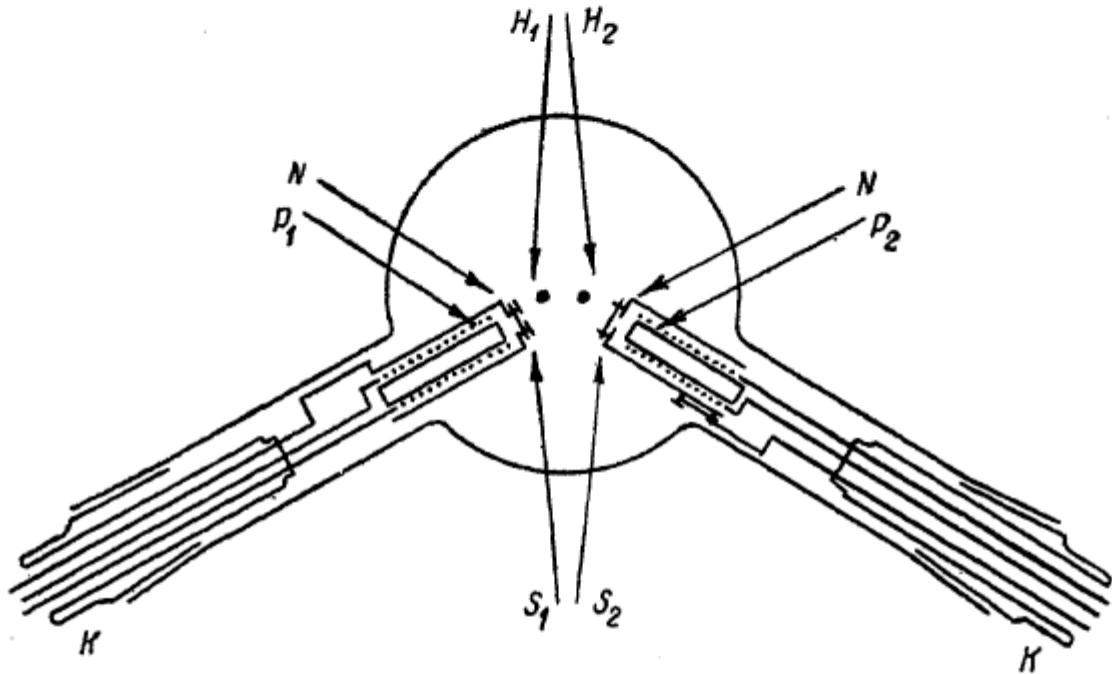


Рис. 115.

несколько меньше, чем у Mg. Степень ионизации Ca и Mg на вольфраме, покрытом слоями их окиси, падала, если слой становился очень толстым.

В дальнейшем было проведено исследование ионизации Mg на чистом и покрытом окислами вольфраме с применением массспектроскопической методики [188]. Обнаружена значительная ионизация Mg на покрытом окислами вольфраме при сравнительно низких температурах ($\sim 1200^\circ$ K). В области высоких температур ($T > 2000^\circ$ K) наблюдалась ионизация и на чистом вольфраме, причем наклон температурной характеристики приблизительно соответствовал уравнению (24.12), но значение коэффициента A было на несколько порядков выше, чем можно было ожидать по теории. Попытки объяснить значительно большую степень ионизации, чем ту, которую можно

было ожидать по уравнению Саха — Ленгмюра, обнаруженную в этих опытах, сделал Н. Д. Моргулис [189]. Он считает поверхностный слой, на котором происходит поверхностная ионизация, полупроводником, а уровень энергии электрона в адатоме — лежащим против запрещенной зоны этого полупроводника. В таком случае переход электрона из адатома в зону проводимости или в основную зону подложки затруднен. Если время адсорбции соизмеримо со временем обмена или меньше его, то для вероятности ионизации можно получить выражения, отличные от уравнения Саха — Ленгмюра. Однако нам кажется очевидным, что отклонения от степени ионизации в случае замедленного обмена, рассмотренного Н. Д. Моргулисом, могут быть лишь в сторону относительного увеличения частиц в том состоянии, в каком они попадают на поверхность. В условиях рассмотренных выше опытов — это атомное состояние. Поэтому соображения Н. Д. Моргулиса могли бы объяснить уменьшение степени поверхностной ионизации на полупроводнике по сравнению с уравнением Саха — Ленгмюра, а требуется объяснить ее увеличение.

Однако указанная работа заслуживает внимания как первая попытка рассмотреть явление поверхностной ионизации на поверхности полупроводника.

Распределение ионов, образующихся при поверхностной ионизации, по скоростям исследовано Н. И. Ионовым [190]. Молекулярный пучок атомов калия или молекул галоидных солей попадал на вольфрамовую нить *II* (рис. 116). 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* + ΔV . 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 автора работы к выводу, что ионы имеют максвелловское распределение скоростей с температурой, равной температуре нити, независимо

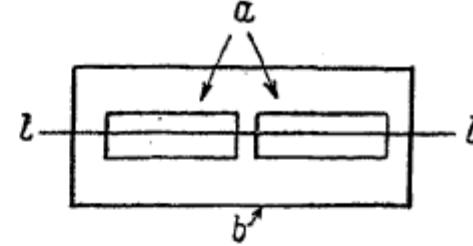


Рис. 116.

издательство «Наука»

от того, образуются ли они из атомов калия или из молекул солей. Нам кажется, однако, что результаты измерений позволяют лишь утверждать, что распределение ионов по скоростям приблизительно такое же, как и у электронов, эмиттируемых нитью при той же температуре.

§ 25. ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ [191]

Некоторые атомы могут присоединять к себе электрон и превращаться в отрицательный ион. При этом отрицательный ион оказывается устойчивее, чем нейтральный атом, и для удаления „лишнего“ электрона требуется затрата работы на „ионизацию отрицательного иона“. Эта работа называется „средством электрона к атому“ eS и, очевидно, характеризует энергетический уровень „лишнего“ электрона в отрицательном ионе. Средство данного атома к электрону можно оценить из рассмотрения ионизационных потенциалов „изоэлектронных“ атомных систем, т. е. атомов и ионов, имеющих одинаковые электронные оболочки. Так например, отрицательный атомный ион водорода H^- (если таковой существует), 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 от меняющегося в них заряда ядра: $Z_{He} = 2$, $Z_{Li^+} = 3$, $Z_{Be^{++}} = 4$. Экстраполируя эту зависимость к $Z = 1$, можем оценить „ионизационный потенциал“ H^- , т. е. средство электрона к атому водорода. Подобным образом возможно узнать средство электрона к натрию из ряда Na^- , Mg , Al^+ , Si^{++} и др.

Приведем (табл. 8) найденные таким способом значения средства нескольких элементов (в эв).

Заметим, что полученные такой экстраполяцией значения никоим образом нельзя рассматривать как результат „теоретического расчета“, и действительные значения S могут значительно отличаться от приведенных в таблице. Возможны и

Таблица 8

	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	

другие приемы такого сорта вычислений для оценки значений сродства атомов к электрону [192]. Заметным средством к электрону обладают атомы галоидов, кислорода, серы и некоторых других элементов. Экспериментальным доказательством сродства к электрону даже у атомов щелочных элементов может служить наличие отрицательных ионов этих элементов в дуговом разряде. Так, В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг и Н. И. Ионов масс-спектрометрически показали наличие в этих условиях ионов Li^- , Na^- , K^- и даже Rb^- и Cs^- [193].

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 которого $v_s = \int p_s d\tau = 1$ (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 $-eS'$ будет соответствовать не нейтральное, а

ионное состояние атома, а отсутствию электрона с этой энергией — нейтральное. Поэтому для степени ионизации можно написать уравнение Саха — Ленгмюра:

$$\frac{n_a}{n_p} = Ae^{-\frac{e(S-\varphi)}{kT}}, \quad (25.1)$$

где A — отношение статистических весов атомного состояния и состояния отрицательного иона.

Отсюда следует, что исследование отрицательной поверхностной ионизации может быть средством измерения такой важной, но трудно измеримой величины, как сродство электрона к атому. Однако изучение отрицательной поверхностной ионизации в чистом виде сопряжено с рядом трудностей. Во-первых, при высокой температуре металла электрическое поле, необходимое для получения отрицательного ионного тока, ускоряет также и электроны, эмиттируемые металлом, и измеряемый ток есть сумма ионного и, обычно значительно большего, электронного токов. Кроме того, электроны, эмиттируемые катодом, могут присоединяться к атомам или молекулам не на поверхности, а в объеме, создавая отрицательные ионы не за счет поверхностной ионизации. В некоторых работах [194]

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 запирание электронного тока магнитным полем [195]. Для лучшего запирания этого тока

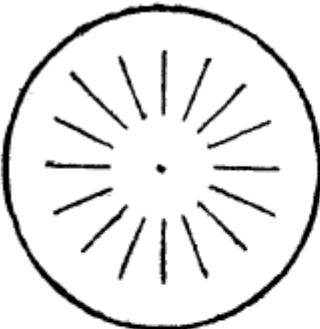


Рис. 117.

употребляется, например, конструкция, разрез которой изображен на рис. 117. Нить, с которой идет ионный и электронный ток, окружена „сеткой“ из радиальных пластин, а ионный ток попадает на цилиндрический электрод, охватывающий эту „сетку“. Магнитное поле, перпендикулярное плоскости чертежа, сильно искривляет траектории электронов, все они попадают на пластины „сетки“ и не доходят до цилиндрического электрода. Более тяжелые отрицательные ионы при этом в большей части проходят между пластинами „сетки“ и дают

ток на цилиндрический электрод. Наилучшим методом выделения отрицательных ионов является масс-спектрометрическое выделение их, примененное в работах Н. И. Ионова [196]. Схематический чертеж его прибора изображен на рис. 118. Молекулы соли, содержащей исследуемый галоид в качестве аниона, испарялись из печки P , в виде пучка попадали на накаленную нить F , где и образовывались отрицательные ионы. Эти ионы ускорялись полем между нитью F и

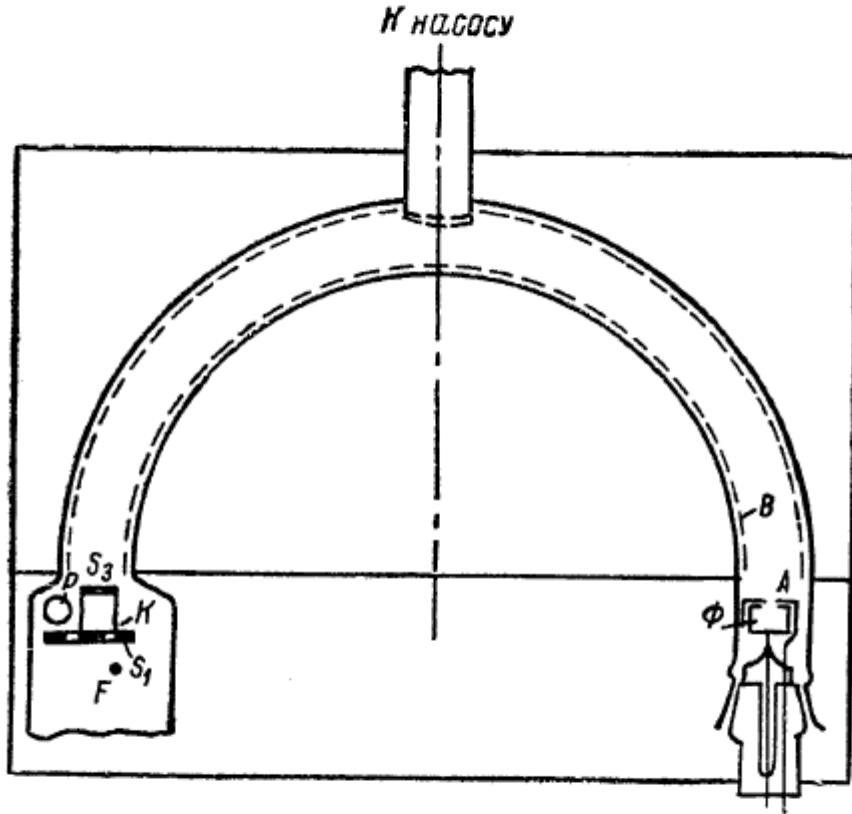


Рис. 118.

электродом S_1 , в виде узкого пучка входили в анализирующее устройство с отклонением на 180° в магнитном поле магнита (полюсные наконечники которого показаны на рисунке верхним прямоугольником) и попадали в фарадеев цилиндр Φ . При таком методе измерения тока отрицательных ионов электроны, естественно, в цилиндр Φ не попадают, и измеряемый ток не маскируют. Кроме того, по величине ускоряющего поля, напряженности магнитного поля и известной геометрии прибора здесь можно определять e/m , а следовательно, природу ионов.

Существует еще одна трудность, связанная с тем, что галоиды, кислород и другие интересные объекты существуют

не в виде атомов, а в виде молекул, например, Cl_2 , J_2 , O_2 и т. д. В таком случае в уравнение для коэффициента ионизации должна входить еще теплота диссоциации их на поверхности металла. Действительно, если на нить падает n молекул A_2 , то часть их испарится в виде A_2 , и лишь оставшаяся часть, доля которой зависит от температуры металла и от теплоты диссоциации, испарится в виде атомов A либо ионов A^- .

В. М. Дукельский и Н. И. Ионов обошли эту трудность, исследуя поверхностную ионизацию щелочногалоидных солей [197]. Пусть на единицу поверхности металла за 1 сек. падает n молекул MA , из них $n' = nf(T)$ диссоциирует и испаряется в виде атомов и ионов M , M^+ и A , A^- . Очевидно, что сумма чисел положительных ионов и атомов металла, равная сумме чисел отрицательных ионов и атомов галоида, испаряющихся с 1 cm^2 за 1 сек., будет при этом равна n' .

Поэтому (25.1) можем переписать в виде:

$$\frac{n_p}{n'} = \frac{1}{1 + \frac{g_a}{g_p} e^{\frac{s(\varphi - S)}{kT}}},$$

где n_p — число отрицательных ионов A^- .

В то же время из (24.2) имеем:

$$\frac{N_p}{n'} = \frac{1}{1 + \frac{G_a}{G_p} e^{\frac{s(V_t - \varphi)}{kT}}},$$

где N_p — число положительных ионов M^+ . Отсюда:

$$\frac{N_p}{n_p} = \frac{1 + \frac{g_a}{g_p} e^{\frac{s(\varphi - S)}{kT}}}{1 + \frac{G_a}{G_p} e^{\frac{s(V_t - \varphi)}{kT}}}, \quad (25.2)$$

т. е. отношение отрицательного и положительного ионных токов при заданной температуре нити T будет определяться

только величинами φ , V_i и S ; так как φ и V_i — известны, то отсюда возможно найти S . Однако и здесь, в первоначальном варианте прибора этих авторов, как и в других подобных опытах, остается сомнение, не образуется ли часть отрицательных ионов не на поверхности, а в объеме в результате прилипания электрона, эмитированного раскаленным металлом, к нейтральному атому галоида, испарившегося с металла. Остается также сомнение в отношении значения работы выхода металла, которая может измениться в результате адсорбции галоида. Все же применение масс-спектрометрической методики позволило Н. И. Ионову значительно продвинуть изучение поверхностной ионизации солей и получить ряд значительно более надежных данных по отрицательной ионизации, чем в предыдущих работах. Кроме определения сродства по измерению отношения положительных и отрицательных ионных токов N_p/n_p при данной температуре, были сняты температурные характеристики $\lg i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ отрицательного тока на фарадеев цилиндр Φ . Было установлено, что в области достаточно высоких температур нити характер кривых соответствует уравнению Саха — Ленгмюра для отрицательной ионизации. Это дало дополнительную возможность определения сродства атомов галоидов к электрону по наклону кривой $\lg i = f\left(\frac{1}{T}\right)$; результаты обоих способов определения в пределах ошибок опыта совпали друг с другом. Лишь для фтора, удерживающегося на поверхности вольфрама вплоть до самых высоких температур, которые достигались в опытах, не удалось получить столь же надежных данных.

Помимо обычно исследуемых щелочногалоидных солей, Н. И. Ионову удалось исследовать образование отрицательных ионов галоидов 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 получать непрерывно возобновляющееся покрытие торием и изучать отрицательную ионизацию галоидов на торированном вольфраме, работа выхода которого значительно ниже, чем чистого вольфрама [198].

§ 26. ИСПУСКАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЧАСТИЦ ПРИ УДАРЕ ИОНОВ

Удары ионов о поверхность твердого тела сопровождаются испусканием не только электронов (см. § 23), но также тяжелых частиц — атомов и ионов. Более подробно изучено так называемое катодное распыление [189]; оно представляет собой испускание поверхностью катода, бомбардируемого потоком положительных ионов, главным образом нейтральных атомов.

Результатом этого испускания является разрушение поверхностного слоя катода, распыление его, причем обычно распыленный материал осаждается на стенках прибора. Большинство исследований катодного распыления произведено в условиях бомбардировки катода положительными ионами из разряда в газе пониженного давления.

Количество распыленного вещества Δm пропорционально силе ионного тока J и времени распыления t , т. е.

$$\Delta m = \gamma' J t. \quad (26.1)$$

Разделив обе части равенства на массу атома распыляемого вещества μ , можем написать уравнение в виде:

$$\frac{\Delta m}{\mu} = \frac{\gamma' \epsilon}{\mu} \cdot \frac{J t}{\epsilon}.$$

Но

$$\frac{\Delta m}{\mu} = n_a$$

определяет число атомов, распыленных за время t , а

$$\frac{J t}{\epsilon} = n_p$$

— число ионов, упавших на катод за то же время; отсюда

$$n_a = \gamma n_p. \quad (26.2)$$

Коэффициент γ в этом уравнении называется коэффициентом катодного распыления. Он зависит от природы, состояния и строения поверхностного слоя распыляемого катода, от природы ионов, от их энергии ϵV_p при ударе, от давления газа p , в котором происходит распыление. Однако γ в широком диапазоне температур не меняется с температурой

катода. Зависимость коэффициента катодного распыления от давления газа, схематически представленная на рис. 119, определяется возвратом части распыленных частиц обратно на катод вследствие столкновений их с молекулами газа. В области очень малых давлений газа этот возврат прекращается, и γ перестает изменяться с давлением [200].

Очевидно, элементарный процесс распыления и будет характеризоваться этим предельным значением коэффициента распыления γ_0 . Зависимость γ_0 от энергии падающих ионов в области не очень малых V_p оказывается приблизительно линейной:

$$\gamma_0 = \beta (V_p - V_0). \quad (26.3)$$

Измерения γ_0 в широком диапазоне энергий ионов eV_p обнаруживают, однако, что в области больших eV_p рост γ_0 замедляется по сравнению с уравнением (26.3).

Зависимость γ_0 от природы бомбардирующих ионов сложна, но если удары ионов не сопровождаются химической реакцией с веществом катода, то увеличение массы иона, как правило, сопровождается возрастанием γ_0 . Впрочем, например, опыты с распылением ионами водорода H^+ и дейтерия D^+ не обнаружили разницы в значении γ_0 [201]. Зависимость от природы катода также сложна. Последовательность различных элементов по их распыляемости неодинакова для ионов разного сорта. Например, для распыления ионами He^+ эта последовательность:



а для распыления ионами Ar^+ :



Впрочем, разные авторы даже для распыления ионами данного сорта приводят неодинаковые последовательности. Электронно-микроскопические исследования обнаружили, что катодное распыление не идет равномерно со всей поверхности катода [202]. Имеет место „ионное травление“ поликристаллических образцов, вызываемое, вероятно, различной

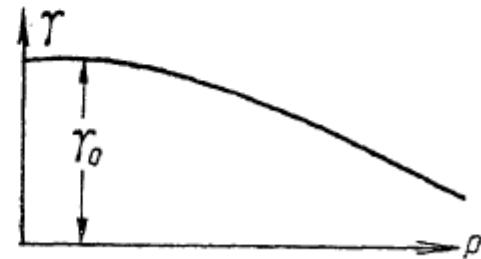


Рис. 119.

распыляемостью разных граней кристаллов и межкристаллических прослоек.

Окисление поверхности приводит к весьма значительному уменьшению γ_0 ; например, в случае магния окисление уменьшает γ_0 примерно в 10^8 раз. Распыление сплавов происходит обычно так, как будто каждый металл распыляется самостоятельно, со свойственным ему γ_0 . Существуют, однако, сплавы, обладающие аномально низкими (например, 90% Ag + 10% Mg) или аномально высокими γ_0 .

В качестве характеристики катодного распыления можно взять также „коэффициент полезного действия“ иона, понимая под этим отношение теплоты, требуемой для испарения распыленной массы металла, к энергии упавших ионов:

$$\eta = \frac{\lambda n_a}{e V_p n_p} = \frac{\lambda}{e V_p} \gamma_0. \quad (26.4)$$

Эта величина обычно невелика: например, для распыления Ni в Ag она порядка 10% .

Ряд исследований был посвящен выяснению вопроса о природе частиц, отлетающих от катода при его распылении. Установлено, что громадное большинство материала распыляется, как упомянуто выше, в атомарном состоянии. Небольшая доля, однако, отлетает от катода в виде более крупных агрегатов, а также (при отсутствии задерживающего положительные ионы электрического поля вблизи поверхности распыляемого металла) в виде ионов (см. ниже).

Исследования распределения распыленных атомов по скоростям дают довольно разноречивые результаты. Так, температуры, соответствующие распределению распыленных атомов по скоростям, лежат в пределах от 10^8 до $7 \cdot 10^4$ °К [203]. Распределение распыляемых частиц по направлениям вылета даже с молекулярно-гладкой поверхности удовлетворяет закону косинуса [204].

Большое число работ посвящено исследованию так называемого „порога катодного распыления“. Если бы закон (26.3) был справедлив для всех значений V_p , то очевидно, что $V_p = V_0$ соответствовало бы $\gamma_0 = 0$, т. е. катодное распыление начиналось бы с некоторой определенной для данного сорта ионов и данной природы катода энергии ионов eV_0 . Однако в области $V_p \sim V_0$ ход кривой $\gamma_0(V_p)$ становится

нелинейным (рис. 120) и при $V_p < V_0$ катодное распыление не прекращается, т. е. γ_0 остается большим нуля. По мере улучшения методов измерения или даже обнаружения распыления этот порог сдвигается ко все меньшим V_p . Переход от весовых методов определения количества распыленного вещества к исследованию распыления по дезактивизации катодов ионной бомбардировкой, позволяющему по изменению термоэлектронной эмиссии обнаружить и измерить удаление с поверхности долей мономолекулярного слоя активатора (например, исследование распыления тория с поверхности вольфрама [205]), обнаруживает катодное распыление при $V_p \sim 10 \text{ в}$ и даже меньше.

Из теорий катодного распыления в настоящее время находят сторонников лишь так называемые импульсная и термическая теории. Первая объясняет катодное распыление тем, что ион, ударившись об атом катода, передает ему ту или иную долю своего импульса. Этот атом, отразившись от нижележащих атомов, может оторваться от остальных атомов решетки, если его кинетическая энергия окажется больше работы испарения. Термическая теория рассматривает катодное распыление как обычное испарение с небольших областей, „нагреваемых“ на короткое время ударом иона до высокой температуры. Вероятно, и та и другая теория лишь отчасти правильны. Распыление, конечно, есть процесс, в элементарном акте которого принимает участие не один только атом решетки катода (ведь бывают $\gamma_0 > 1$); но в то же время и небольшая группа атомов, „возбужденных“ ударом иона, еще не представляет статистического коллектива, в котором само понятие температуры (нагревания) имеет смысл.

Перейдем к рассмотрению явлений ионной эмиссии, вызываемой ударами иона о поверхность твердого тела.

В условиях опытов по бомбардировке катода ионами из газового разряда обнаружение эмиссии ионов несколько затруднительно. Имеются, однако, убедительные, хотя и косвенные доказательства положительной ионной эмиссии и в этих условиях.

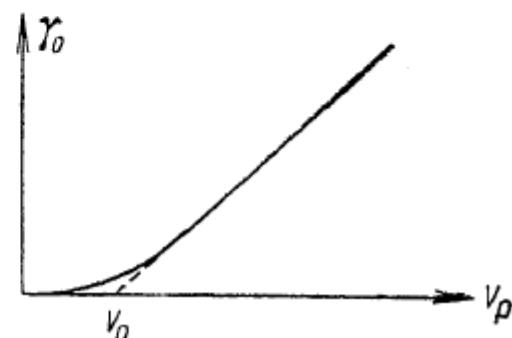


Рис. 120.

При исследовании катодного распыления чистого металлического магния и магния, покрытого слоем окиси MgO , в аргоне и в кислороде было показано, что скорость распыления окиси магния приблизительно в 250 раз меньше, чем чистого магния, что невозможно объяснить различием в теплотах испарения их [206]. Была выдвинута гипотеза, полагающая, что малая распыляемость MgO связана с тем, что удары ионов вызывают испускание не атомов, но положительных ионов Mg^+ , которые задерживающим полем у поверхности катода возвращаются обратно на катод. В пользу такого объяснения говорит также наличие у поверхности катодов, покрытых соединениями Na , Li , Cs и Mg , светящейся тонкой пленки. Возникновение этого свечения можно объяснить высовечиванием возбужденных атомов, образующихся вследствие захвата электронов распыленными ионами.

Более подробное исследование [207] показало, что это свечение наблюдается лишь при ионной бомбардировке поверхности куска магния, покрытого слоем окиси, и исчезает при очищении поверхности от этого слоя. Осуществив газовый разряд в аргоне с железным катодом, на который напылялся металлический натрий, можно было наблюдать свечение лишь над теми областями катода, где располагался очень тонким (порядка мономолекулярного) слой натрия, а над чистым железом и над толстым слоем натрия свечение отсутствует. Действительно, при испускании атомов натрия с железа они в результате поверхностной ионизации должны частично ионизоваться лишь в случае очень малых покрытий и испускаться практически все в виде нейтральных атомов с толстых слоев натрия. При окислении слоя натрия свечение покрывало всю поверхность слоя, т. е. и из окиси этого металла при катодном распылении испускается значительное число ионов натрия. Подобные результаты были получены для окисей Li , Na , Mg и Ba . Спектроскопическое исследование свечения во всех случаях показывало спектр атомов соответствующих металлов, а в случае окиси бария также и линии иона бария Ba^+ .

Эти результаты находятся в согласии с полученными нами при изучении поверхностной ионизации Ca и Mg на их окислах (см. стр. 265—266).

Было исследовано также распределение интенсивности свечения $\Phi(x)$ в зависимости от расстояния x от катода. Оно оказалось экспоненциальным, как и следует ожидать

с точки зрения предложенного объяснения. $\Phi(x)$ почти не отличалось в различных газах (He , Ar , O_2) и не менялось при изменении давления газов в довольно широких пределах. Зная среднее время существования атома в возбужденном состоянии и показатель экспоненты $\Phi(x)$, можно оценить скорости испускаемых ионов. Они оказались для Li^+ соответствующими 6,9 эв, для Na^+ —4,5 эв, и для Mg^+ —7 эв.

Более прямые и непосредственные данные о вторичной ионной эмиссии получены при бомбардировке мишней ионными пучками в вакууме. В этих условиях, собирая на коллектор вторичные положительные ионы, можно измерить идущий с мишени ток и количественно исследовать явление. В большинстве работ это явление называлось „отражением“ ионов и характеризовалось коэффициентом отражения, равным отношению тока, идущего от мишени на коллектор, к току ионов, падающих на мишень:

$$\kappa = \frac{i_2}{i_1} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (26.5)$$

где n_2 и n_1 — числа ионов, уходящих с мишени и падающих на нее за то же время. Мы будем называть это явление „вторичной ионной эмиссией“, а κ — коэффициентом вторичной ионной эмиссии. Этот коэффициент зависит от природы и энергии первичных ионов, природы мишени, состояния ее поверхности и от угла падения первичного ионного пучка на мишень. Данные различных исследователей по поводу этих зависимостей, к сожалению, довольно противоречивы. При увеличении энергии E_p первичных ионов κ возрастает, причем, по данным большинства исследователей, линейно с ростом E_p . Для металлических мишней, в случае бомбардировки ионами водорода и щелочных металлов, коэффициент κ имеет значения порядка $1 \div 5\%$ для $E_p \sim 100 \div 200$ эв и возрастает до $3 \div 10\%$ при $E_p \sim 1000$ эв. Более высокие значения κ можно встретить для ионов благородных газов; так, для ионов He^+ $\kappa = 23\%$ при $E_p = 450$ эв и 85% при $E_p = 1500$ эв; для ионов Ne^+ $\kappa = 15\%$ при $E_p = 800$ эв и 35% при $E_p = 1500$ эв; для ионов Ar^+ $\kappa = 5\%$ при $E_p = 600$ эв и 13% при $E_p = 1300$ эв [208]. Вторичная ионная эмиссия существенно зависит от состояния поверхности мишени; например, при бомбардировке никелевой мишени протонами было обнаружено заметное возрастание κ после впуска водорода

в прибор, хотя коэффициент вторичной электронной эмиссии α при этом заметно не изменился.

Большинство исследователей указывает на падение χ вследствие адсорбции газов на поверхности мишени. Однако, по данным Паэтова и Вальхера, исследовавших вторичную ионную эмиссию с вольфрама при бомбардировке ионами цезия, адсорбция щелочных металлов или водорода приводит к понижению χ , а адсорбция кислорода — к повышению коэффициента вторичной ионной эмиссии (вольфрам, покрытый очень тонким слоем цезия, имел $\chi = 0,6\%$, а покрытый кислородом — $\chi = 15\%$ [20]). По другим данным очищение тантала от малых покрытий калием приводит к уменьшению χ .

Коэффициент вторичной ионной эмиссии зависит от угла падения пучка ионов на поверхность мишени, возрастая, согласно данным большинства исследований, с увеличением угла между направлением пучка и нормалью к поверхности.

Распределение вторичных ионов по направлениям вылета исследовалось в ряде работ и, особенно подробно, в работах М. А. Еремеева и М. В. Зубчанинова [21], а также М. А. Еремеева и А. П. Румянцева. Обнаружено, что распределение вторичных ионов по направлениям вылета зависит (для гладкой поверхности мишени) от угла падения первичного ионного пучка. По данным этих авторов, исследовавших вторичные ионы от tantalовой мишени, бомбардируемой ионами K^+ при углах падения, близких к нормали, распределение по направлениям приблизительно следует закону косинуса. При значительных углах падения, наряду с диффузно рассеянными вторичными ионами, по данным тех же исследователей, появляются вторичные ионы, летящие приблизительно под углом зеркального отражения. При этом и энергии вторичных ионов, диффузно рассеянных и зеркально отраженных, различны. Первые обладают сравнительно небольшими скоростями, вторые же значительно большими и, повидимому, по порядку величины соизмеримыми с энергиями первичных ионов. Количество таких быстрых, почти зеркально отраженных ионов уменьшается при увеличении энергии первичных ионов (в области энергий ионов, применявшаяся в этих опытах, т. е. от 1,5 кв до 6,0 кв).

На основании своих результатов Еремеев и Зубчанинов считают, что имеются два механизма возникновения вторичных ионов: катодное распыление мишени или загрязнений на ней (например, калия), дающее истинно-вторичные сравнительно

медленные ионы, и полуупругое отражение первичных ионов, дающее ионы со значительными энергиями, летящие в направлениях, близких к направлению зеркального отражения.

Интересные и важные результаты были в последнее время получены М. А. Еремеевым и его сотрудниками при исследовании скоростей ионов щелочных элементов, отраженных от поверхности чистой tantalовой мишени. Распределение скоростей ионов, отраженных от мишени в направлении, образующем угол в 90° с направлением падающих, измерялось отклонением в магнитном поле. Спектр энергий отраженных ионов имел довольно резкую границу со стороны больших скоростей. Положение этой границы изменялось с энергией первичных ионов E_0 и зависело от природы ионов. Значение граничной энергии $E_{\text{гр}}$ хорошо соответствовало уравнению:

$$E_{\text{гр}} = E_0 \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}, \quad (26.6)$$

где m_1 — масса атома металла мишени, а m_2 — масса иона. Аналогичные результаты были получены методом задерживающего потенциала У. Аризовым и А. Х. Аюхановым [210].

Уравнение (26.6) легко получить, если вычислить максимальную кинетическую энергию, которую может сохранить частица массы m_2 при упругом ударе о свободную частицу массы m_1 при отражении в направлении, образующем угол в 90° с направлением первоначального движения. Это указание на возможность рассматривать первичный акт взаимодействия падающего иона с решеткой мишени как взаимодействие двух изолированных частиц может иметь существенное значение для теории явлений, сопровождающих падение ионов на мишень.

Вторичную ионную эмиссию тонких диэлектрических пленок (хлористый калий), нанесенных на металлическую подложку, при ударах ионов калия K^+ , исследовали В. М. Ловцов и С. В. Стародубцев [212]. Коэффициент χ второй ионной эмиссии был здесь несколько больше, чем для случая чистых металлов, достигая 30% при $E_p = 900$ э. Зависимость χ от E_p оказалась не линейной, а $d\chi/dE_p$ убывало с ростом E_p . Вторичная ионная эмиссия пленки зависела от ее толщины d , а именно, при возрастании покрытия металла хлористым калием коэффициент χ вначале возрастал,

а затем медленно падал, достигая при некотором значении $d = d_m$ постоянной величины. Эта предельная толщина d_m зависит от энергии первичных ионов E_p , возрастая с ростом E_p . Распределение энергий вторичных ионов простирается до 15—25 эв. Изменение температуры мишени не вызывало заметного изменения x , если не сопровождалось необратимыми изменениями пленки хлористого калия. Интересные результаты были получены этими авторами при масс-спектроскопическом изучении состава вторичных ионов. При бомбардировке слоя хлористого калия ионами калия с энергией 2—6 кв в эмиссии были найдены не только положительные ионы калия, но и отрицательные ионы хлора Cl^- . Уже это наблюдение говорит, что, по крайней мере, часть вторичных ионов не есть „отраженные“ ионы. Покрывая чистую металлическую мишень слоем хлористого натрия NaCl и бомбардируя ее ионами калия, можно было установить, что вторичные ионы вначале состоят в основном из ионов натрия Na^+ и лишь постепенно число этих ионов уменьшается и растет число вторичных ионов калия, очевидно, вследствие покрытия мишени поверх слоя NaCl слоем KCl из источника ионов калия. Нам кажется, что эти опыты наиболее убедительно свидетельствуют, что значительная часть вторичных ионов есть действительно вторичные, а не отраженные ионы, и тем самым доказывают возможность катодного распыления химических соединений в виде ионов.

Если исключить истинное отражение первичных ионов, наблюдающееся при скользящем падении ионного пучка, то явления вторичной ионной эмиссии и катодного распыления обнаруживают сходство: распределение эмиттированных частиц по направлениям вылета в обоих случаях следует закону косинуса, число эмиттированных частиц приблизительно пропорционально энергии первичных ионов, энергии эмиттированных частиц порядка 10 эв. Можно думать, что элементарные процессы, приводящие к возникновению и нейтральной и ионной эмиссии при ударе ионов об мишень, одинаковы. Удаление же эмитированной частицы в виде нейтрального атома или иона определяется вторичным процессом обмена электроном между мишенью и удаляющейся от нее частицей. Вероятность удаления частицы в ионном или атомном состоянии определяется теми же соотношениями, что и при явлении поверхностной ионизации, с той разницей, что „температура“

потока отлетающих от мишени частиц не равна температуре мишени, но значительно выше ее, и поэтому уравнение Саха—Ленгмюра в его обычном виде может в этом случае и не соблюдаться.

§ 27. ЗАКОН „ТРЕХ ВТОРЫХ“

Для получения тока насыщения, при котором все электроны, эмиттируемые катодом, достигают анода, требуется, как известно, наличие между катодом и анодом разности потенциалов V , превышающей некоторое значение V_{\min} , причем это значение V_{\min} тем больше, чем больше эмиссионный ток. При недостаточной разности потенциалов часть эмиттированных электронов будет возвращаться на катод задерживающим электрическим полем. Это задерживающее поле создается у катода в результате наложения на внешнее ускоряющее поле противоположно направленного поля, возникающего из-за наличия электронов в пространстве катод — анод. Конечно, и при токе насыщения эти электроны создают поле, но в этом случае его напряженность всюду меньше напряженности внешнего поля. Поэтому суммарное поле всюду направлено от катода к аноду, и объемный заряд не ограничивает эмиссионный ток. При недостаточной разности потенциалов поле объемных зарядов, наибольшее вблизи катода и имеющее здесь направление, противоположное внешнему, оказывается у катода больше внешнего поля. Суммарное поле будет иметь направление, обратное полю приложенной разности потенциалов, т. е. будет задерживать электроны и возвратит часть их обратно на катод. Очевидно, что предельным режимом, при котором еще существует ток насыщения, будет тот, при котором поле объемных зарядов у катода как раз уничтожает внешнее поле, давая здесь суммарное поле, равное нулю. Чем больше эмиссионный ток, тем больше находится между катодом и анодом электронов, тем сильнее поле их объемного заряда и тем большее внешнее поле необходимо для его компенсации во всех точках пространства. Очевидно, что эти соображения относятся и к движению ионов от эмиттера к коллектору. В этом случае вследствие большей по сравнению с электроном массы ионов, а поэтому меньшей скорости движения их, при той же плотности тока числовая плотность ионов в пространстве эмиттер — коллектор будет больше, чем в случае электронов,

Следовательно, поле их объемного заряда также сильнее, чем при электронном токе той же плотности, а поэтому для ионного тока насыщение наступит при большей внешней разности потенциалов.

Рассмотрим подробнее электрическое поле между электродами для переходного режима, т. е. для случая, когда напряженность суммарного поля у эмиттера равна нулю. Сначала решим эту задачу, пренебрегая скоростями электронов или ионов у эмиттера, т. е. полагая, что все они эмиттируются с начальными скоростями, равными нулю. Условимся отсчитывать потенциалы от потенциала эмиттера, а за положительное направление скорости выберем направление от эмиттера к коллектору.

Тогда скорость заряженной частицы в некоторой точке пространства, имеющей относительно эмиттера потенциал $V(x, y, z)$, будет равна:

$$v(x, y, z) = \sqrt{-\frac{2e}{m} V(x, y, z)}. \quad (27.1)$$

Плотность тока при этом будет:

$$j(x, y, z) = \rho(x, y, z) \cdot v(x, y, z), \quad (27.2)$$

где $\rho(x, y, z)$ — плотность объемного заряда в соответствующей точке пространства. Для отрицательно заряженных частиц $e < 0$, но во всем пространстве между катодом и анодом потенциал выше потенциала катода, т. е. $V(x, y, z) > 0$, а для положительных ионов $e > 0$, но $V(x, y, z) < 0$.

Для электронов и отрицательных ионов $\rho(x, y, z) < 0$, т. е. j и v — разных знаков, а для положительных ионов $\rho > 0$, т. е. j и v — одного знака.

Плотность $\rho(x, y, z)$ связана с потенциалом пространства уравнением Пуассона:

$$\Delta V = -4\pi\rho. \quad (27.3)$$

Обозначая через e' абсолютное значение заряда частиц $e' = |e|$ и через ρ' , V' и j' — абсолютные значения объемной плотности зарядов, потенциала и плотности тока, т. е.

$$\rho' = |\rho|; V' = |V|; j' = |j|,$$

получаем для частиц обоих знаков следующие одинаковые уравнения:

$$v(x, y, z) = \sqrt{\frac{2e'}{m} V'(x, y, z)}, \quad (27.1a)$$

$$j'(x, y, z) = \rho'(x, y, z) \cdot v(x, y, z), \quad (27.2a)$$

$$\Delta V' = 4\pi\rho'. \quad (27.3a)$$

В случае бесконечных плоских однородных электродов V' , v , ρ' зависят лишь от одной координаты x , которую условимся отсчитывать от поверхности эмиттера (рис. 121). Плотность тока в стационарном случае постоянна и одинакова во всем пространстве между плоскими электродами, $j' = \text{const}$. В этом случае имеем, следовательно:

$$v = v_x = \sqrt{\frac{2e'}{m} V'(x)}, \quad (27.1b)$$

$$j' = j'_x = \\ = \rho'(x) \sqrt{\frac{2e'}{m} V'(x)}, \quad (27.2b)$$

$$\frac{d^2V'}{dx^2} = 4\pi\rho'(x) = \\ = 4\pi j' \sqrt{\frac{m}{2e'}} [V'(x)]^{-1/2}. \quad (27.3b)$$

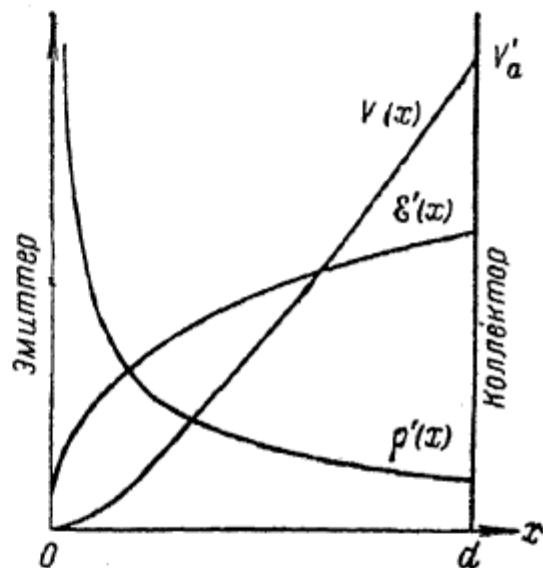


Рис. 121.

Помножив последнее уравнение на $\frac{dV'}{dx}$, получим:

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dV'}{dx} \right)^2 \right] = \frac{d}{dx} \left[8\pi j' \sqrt{\frac{m}{2e'}} [V'(x)]^{1/2} \right],$$

т. е.

$$\left(\frac{dV'}{dx} \right)^2 = 16\pi j' \sqrt{\frac{m}{2e'}} [V']^{1/2} + C, \quad (27.4)$$

но по условиям, на катоде, т. е. при $V' = 0$ и $E'(x) = -\frac{dV'}{dx} = 0$; следовательно $C = 0$ и поэтому

$$\frac{dV'}{dx} = 4 \left[\pi j' \sqrt{\frac{m}{2e'}} \right]^{1/2} V'^{1/4}, \quad (27.5)$$

или, интегрируя,

$$\frac{4}{3} [V'(x)]^{3/4} = 4 \left[\pi j' \sqrt{\frac{m}{2\epsilon'}} \right]^{1/2} x + C_1, \quad (27.6)$$

но если потенциалы отсчитываются от потенциала катода и там $x=0$, то $C_1=0$; тогда:

$$[V'(x)]^{3/2} = \frac{9}{2} \pi j' \sqrt{\frac{2m}{\epsilon'}} x^2, \quad (27.7)$$

следовательно:

$$V'(x) = \left[\frac{9}{2} \pi j' \sqrt{\frac{2m}{\epsilon'}} \right]^{2/3} x^{4/3}, \quad (27.8)$$

$$\mathcal{E}'(x) = \frac{dV'}{dx} = \frac{4}{3} \left[\frac{9}{2} \pi j' \sqrt{\frac{2m}{\epsilon'}} \right]^{2/3} x^{1/3}, \quad (27.9)$$

$$\rho'(x) = \frac{1}{4\pi} \frac{d\mathcal{E}'}{dx} = \frac{1}{9\pi} \left[\frac{9\pi}{2} j' \sqrt{\frac{2m}{\epsilon'}} \right]^{2/3} x^{-2/3}. \quad (27.10)$$

Распределения потенциала, напряженности поля и плотности объемных зарядов, определяемые этими уравнениями, изображены на рис. 121 [218]. Подставляя в (27.8) $x=d$, где d — расстояние между электродами, найдем V'_a — разность потенциалов катод — анод, необходимую для получения тока насыщения j' , а решив относительно j' , определим плотность тока насыщения при разности потенциалов V'_a :

$$j' = \frac{2}{9\pi} \sqrt{\frac{\epsilon'}{2m}} \frac{(V'_a)^{3/2}}{d^2}. \quad (27.11)$$

Подставляя численные значения входящих сюда величин, выражая j' в a/cm^2 и V'_a — в вольтах, получим:

$$j' = 5,4 \cdot 10^{-8} \frac{V^{3/2}}{\sqrt{Md^2}}, \quad (27.12)$$

где M — молекулярный вес вещества частиц (для электронов $M = \frac{1}{1840}$).

Если при данном V'_a повысить температуру эмиттера, то плотность тока, проходящего к коллектору, возрасти не сможет, так как при большем значении j поле объемных зарядов должно было бы возрасти и сделаться вблизи эмит-

тера больше, чем внешнее поле, т. е. у эмиттера создалось бы задерживающее результирующее поле; а это, при нашем предположении об отсутствии начальных скоростей у эмиттированных частиц, невозможно. Следовательно, уравнение (27.11) определяет максимальную силу тока, который может идти от эмиттера к коллектору при данном V'_a , независимо от того, является ли этот ток током насыщения или составляет некоторую часть его. При уменьшении V'_a эта часть будет делаться меньше, т. е. плотность тока будет убывать по уравнению (27.11). Таким образом, (27.11) есть уравнение вольтамперной характеристики для такой системы электродов вплоть до тока насыщения.

В случае эмиттера в виде цилиндрической длинной нити радиуса r_1 , окруженной коаксиальным цилиндрическим коллектором радиуса r_2 , величины V' , ρ' и v будут зависеть только от расстояния r точки от оси системы. Поэтому уравнение Пуассона в цилиндрических координатах для этого случая примет вид:

$$\frac{d^2V'}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV'}{dr} = 4\pi\rho'(r); \quad (27.13)$$

если через i_1 обозначить силу тока, идущего с единицы длины нити, то

$$i_1 = 2\pi r \rho'(r) v(r) = \text{const.}$$

Но

$$v(r) = \sqrt{\frac{2\epsilon'}{m} V'(r)};$$

поэтому

$$\rho'(r) = \frac{i_1}{2\pi r} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon'} [V'(r)]^{-1/2}}.$$

Следовательно, уравнение Пуассона примет вид:

$$\frac{d^2V'}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV'}{dr} = 2 \frac{i_1}{r} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon'} [V'(r)]^{-1/2}}. \quad (27.14)$$

Найдем решение этого уравнения в виде:

$$V'(r) = Cr^2, \quad (27.15)$$

где C и α — постоянные величины. Подстановка этого выражения в уравнение Пуассона дает:

$$C^{\frac{1}{2}} \alpha^2 r^{\left(\frac{3}{2} \alpha - 1\right)} = i_1 \sqrt{\frac{2m}{\epsilon'}}. \quad (27.16)$$

Для того чтобы левая часть была постоянной, т. е. независима от r , должно быть $\alpha = \frac{2}{3}$, а тогда

$$C^{\frac{1}{2}} = \frac{9}{4} i_1 \sqrt{\frac{2m}{\epsilon'}},$$

т. е.

$$V'(r) = \left[\frac{81}{16} i_1^2 \frac{2m}{\epsilon'} \right]^{\frac{1}{3}} r^{\frac{2}{3}}. \quad (27.17)$$

Подставляя сюда $r = r_2$ и соответственно $V'(r_2) = V'_a$ и решая относительно i_1 , получим:

$$i_1 = \frac{4}{9} \sqrt{\frac{\epsilon'}{2m}} \frac{(V'_a)^{\frac{3}{2}}}{r_2}. \quad (27.18)$$

Хотя функция (27.17) является частным решением уравнения Пуассона (27.14), однако она не удовлетворяет условию $\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_1} = 0$, но дает $\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_1} > 0$. Поэтому выражение (27.18) определяет не наименьшее значение V_a , при котором возможен ток i_1 , но V'_a , соответствующее уже режиму тока насыщения, и выражение (27.17) дает распределение потенциала для случая $V'_a > V'_{\min}$, где V'_{\min} — наименьшая разность потенциалов, при которой ток i_1 может идти в данной системе электродов. Представим решение, для которого это условие

$$\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_1} = 0$$

выполняется, в виде:

$$V'(r) = \left[\frac{81}{16} i_1^2 \frac{2m}{\epsilon'} \right]^{\frac{1}{3}} r^{\frac{2}{3}} \left[\beta \left(\frac{r}{r_1} \right) \right]^{\frac{4}{3}}. \quad (27.19)$$

Следует функцию $\beta\left(\frac{r}{r_1}\right)$ подобрать так, чтобы выражение (27.19) было интегралом уравнения Пуассона и давало бы $\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_1}$ равное нулю.

С. А. Богуславский, а также Ленгмюр и Адамс [214] нашли требуемое решение в виде ряда. Если обозначить

$$\ln \frac{r}{r_1} = \gamma,$$

то этот ряд имеет вид:

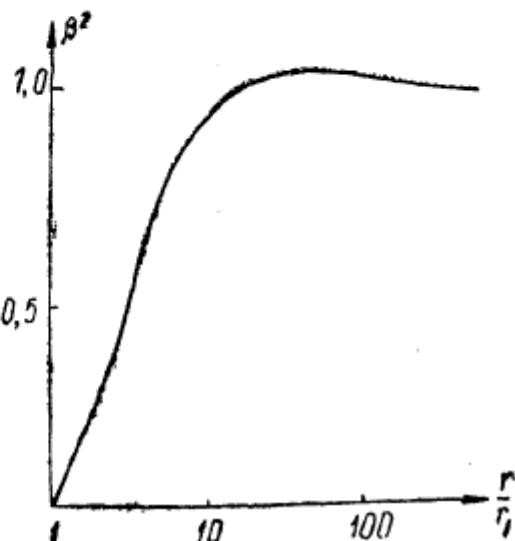
$$\begin{aligned} \beta\left(\frac{r}{r_1}\right) = \gamma + \frac{2}{5} \gamma^2 + \frac{11}{120} \gamma^3 - \\ - \frac{47}{3300} \gamma^4 + 0,00168 \gamma^5 + \dots \end{aligned}$$

График функции $\beta^2\left(\frac{r}{r_1}\right)$ приведен на рис. 122.

Из (27.19) находим:

$$i_1 = \frac{4}{9} \sqrt{\frac{\epsilon'}{2m}} \frac{[V'(r)]^{3/2}}{r \beta^2}, \quad (27.20)$$

Рис. 122.



или, подставляя $r = r_2$, $V' = V'_2$ и $\beta^2\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \beta_a^2$, получаем уравнение вольтамперной характеристики для этого случая:

$$i_1 = \frac{4}{9} \sqrt{\frac{\epsilon'}{2m}} \frac{(V'_a)^{3/2}}{r_2 \beta_a^2}. \quad (27.21)$$

Подставляя значения входящих в (27.21) величин, выражая i_1 в a/cm и V_a в вольтах, получим:

$$i_1 = 3,39 \cdot 10^{-7} \frac{V_a^{3/2}}{r_a \beta_a^2 \sqrt{M}}. \quad (27.22)$$

Для $\frac{r_2}{r_1} \geq 10$ значения $\beta_a^2 > 1$, но отличаются от единицы на несколько процентов. Таким образом, ход потенциала вблизи катода существенно отличается от (27.17), но (27.18) удовлетворительно дает при $\frac{r_2}{r_1} \geq 10$ ход вольтамперной

характеристики. Различие между значениями i_1 , найденными из (27.18) и (27.21), в этом случае меньше, чем отступление реального тока от вычисленного из (27.21), вызываемое наличием распределения эмиттированных частиц по скоростям, которое выше не учитывалось при выводе этих формул.

Для случая сферических концентрических электродов зависимость i от V_a имеет вид:

$$i = C' \sqrt{\frac{\epsilon'}{m}} \frac{(V'_a)^{3/2}}{f\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}, \quad (27.23)$$

здесь r_1 и r_2 — радиусы сферического внутреннего катода и сферического анода, а $f\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$ — некоторая функция их отношения, вид которой мы не приводим.

Итак, во всех случаях зависимость силы тока от анодного напряжения имеет вид:

$$i = C \sqrt{\frac{\epsilon'}{m}} V_a^{3/2}, \quad (27.24)$$

где C — коэффициент, зависящий от геометрии катода и анода, т. е. ток во всех случаях возрастает пропорционально V_a в степени трех вторых (закон „трех вторых“).

Из рассмотренной выше упрощенной теории, полагающей начальные скорости эмиттированных частиц равными нулю, не ясно, что ограничивает (но не прекращает) ток этих частиц при избыточной эмиссии эмиттера по сравнению с током, приходящим на коллектор (т. е. при токе, меньшем тока насыщения). Этот механизм станет ясным, если ввести в рассмотрение начальные скорости эмиттируемых частиц, распределенные, например, по закону Максвелла. Условием тока насыщения между электродами и в этом случае будет $\frac{dV'}{dx} \geq 0$ во всем пространстве между электродами. Однако и при наличии задерживающего суммарного поля (поля объемных зарядов плюс внешнего поля), на некоторой части пути заряженных частиц вблизи эмиттера [т. е. и при $\frac{dV'}{dx} < 0$ вблизи поверхности эмиттера и, следовательно, при $V'(x) < 0$ на некотором

участке пути заряженной частицы (рис. 123) возможен ток от эмиттера к коллектору. Этот ток будет создаваться теми частицами, которые за счет начальной кинетической энергии могут пройти области задерживающего поля до поверхности минимального потенциала $V'_m < 0$ (далее их потянет к коллектору уже ускоряющее поле). Доля заряженных частиц, которая может преодолеть потенциальный барьер вблизи эмиттера, при максвелловском распределении эмиттированных частиц по (9.12) будет равна

$$e^{-\frac{e' |V'_m|}{kT}} = e^{-\frac{e V_m}{kT}}.$$

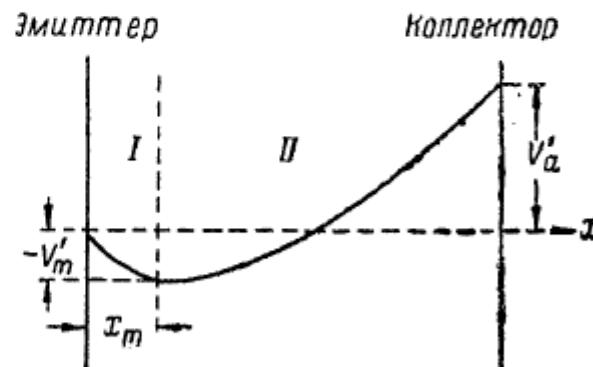


Рис. 123.

Чем больше эмиссия превышает ток, определяемый законом „трех вторых“, тем больше объемный заряд, создаваемый эмиттированными частицами вблизи эмиттера, тем больше $|V'_m|$ и тем меньшая доля эмиттированных частиц участвует в токе на коллектор и поэтому, несмотря на рост эмиссии, проходящий ток остается почти постоянным.

Решение задачи о распределении потенциала между заданными электродами с учетом объемного заряда и максвелловского распределения скоростей очень сложно. Для плоских электродов эту задачу рассмотрел В. Р. Бурсиан, а также Ленгмюр [215]. Не приводя решения этой задачи, познакомимся с конечными результатами его. Обозначим через x_m расстояние от эмиттера до границы задерживающего поля, т. е. до плоскости, где потенциал имеет значение $V(x_m) = V_m$.

Введем безразмерные переменные ξ и η из соотношений:

$$\eta = \frac{e}{kT} (V - V_m), \quad (27.25)$$

$$\xi = C(x - x_m), \quad (27.26)$$

где

$$C = \left[4 \left(\frac{\pi}{2k} \right)^{3/4} m^{1/4} e^{1/2} \right] T^{-3/4} j^{1/2}. \quad (27.27)$$

Для электронов, если j' выражено в a/cm^2 ,

$$C = 9,174 \cdot 10^5 T^{-\frac{3}{4}} j'^{\frac{1}{2}} \frac{1}{cm}. \quad (27.28)$$

Решение задачи приводит к соотношению $\eta(\xi)$, которое можно дать в виде таблицы [216] или в виде графика, представленного на рис. 124.

Для $\xi \gg 1$ эту зависимость можно представить также в виде быстро сходящегося ряда:

$$\xi = \frac{2\sqrt{2}}{3} \pi^{\frac{1}{4}} \eta^{\frac{3}{4}} + 1,669 \eta^{\frac{1}{4}} - 0,509 - 0,168 \eta^{-\frac{1}{4}} + \dots \quad (27.29)$$

Если ограничиться первым членом ряда и подставить в него значения ξ и η , то после сокращений получим:

$$V' - V'_m = \left[\frac{9\pi}{2} j' \sqrt{\frac{2m}{\epsilon'}} \right]^{\frac{3}{2}} (x - x_m)^{\frac{4}{3}} \quad (27.30)$$

и

$$j' = \frac{2}{9\pi} \sqrt{\frac{\epsilon}{2m}} \frac{(V' - V'_m)^{\frac{3}{2}}}{(x - x_m)^2}, \quad (27.31)$$

т. е. для $x \gg x_m$ и $V' \gg V'_m$ уже известную нам формулу для распределения потенциала между плоскими электродами при наличии тока, но без учета начальных скоростей. Это и следовало ожидать, так как скорости частиц

$$v_\infty(x) = \sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2\epsilon'}{m} V'(x)}$$

при $x \gg x_m$ и $V' \gg V'_m$ становятся практически равными $\sqrt{2 \frac{\epsilon'}{m} V'(x)}$ независимо от начальных значений v_{0x} , и уравнения, связывающие j' , $v(x)$ и $V'(x)$, переходят для этой области в уравнение рассмотренной выше упрощенной задачи. Таким образом, начальные скорости частиц меняют существенным образом распределение потенциала в области около эмиттера. Однако при $V_a \sim V_m$ эта область может простираться достаточно далеко от эмиттера и даже привести к исчезновению области применимости упрощенного решения.

Если взять два члена ряда (27.29), то:

$$V' - V'_m = \left[\frac{9\pi}{2} \sqrt{\frac{2m}{\epsilon'}} j' \frac{1}{1 + 2,658\eta^{-1/2}} \right]^{3/2} (x - x_m)^{3/2}, \quad (27.32)$$

т. е.

$$j' = \frac{2}{9\pi} \sqrt{\frac{\epsilon'}{2m}} \cdot \frac{(V' - V'_m)^{3/2}}{(x - x_m)^2} \cdot (1 + 2,658\eta^{-1/2}). \quad (27.33)$$

Полное вычисление распределения потенциала, при помощи функции $\eta(\xi)$, следует производить в таком порядке: задаемся определенным значением температуры T и плотностью тока насыщения j'_0 [для электронов, например, вычисляем ее по формуле (6.8)]; далее выбираем плотность тока, проходящего между электродами j' , для которого желаем найти $V'(x)$. По формуле (27.27) вычисляем значение C .

Далее из соотношения

$$j' = j'_0 e^{-\frac{\epsilon' V'_m}{kT}}$$

находим

$$V'_m = \frac{kT}{\epsilon'} \ln \frac{j'_0}{j'},$$

отсюда по (27.25) находим значение η на эмиттере:

$$\eta_1 = \ln \frac{j_0}{j'}$$

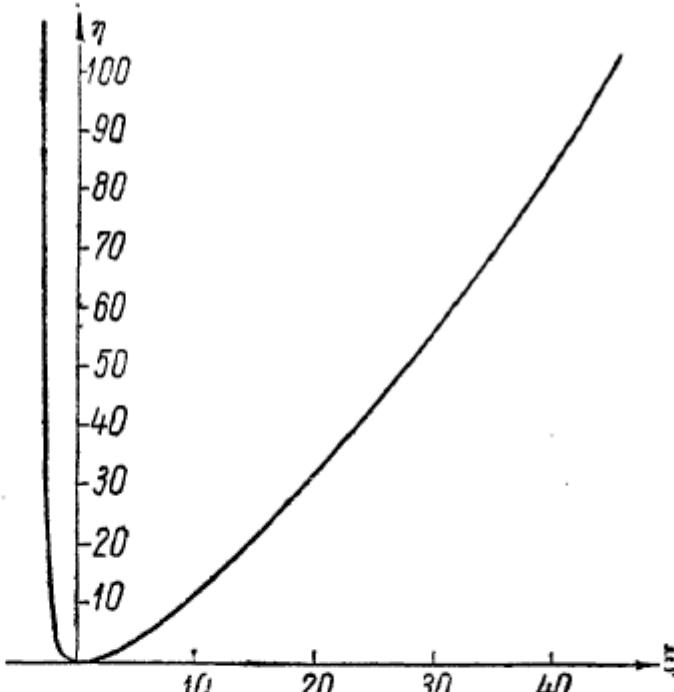


Рис. 124.

и затем по левой части графика $\eta(\xi)$ определяем соответствующее найденному значению η_1 значение $\xi_1 = Cx_m$ и отсюда, зная C , определяем x_m . Затем по (27.26) вычисляем ξ для разных x , по графику находим соответствующие им η , а из последних $V'(x)$, т. е. распределение потенциала между электродами.

В частности, положив $x = d$, найдем значение потенциала коллектора V'_a , т. е. разность потенциалов, необходимую для получения выбранного нами тока j' . Проделав вычисления V'_a для ряда значений j' , построим график вольтамперной характеристики $i(V_a)$.

Более просто, но приближенно, можно рассчитывать x , соответствующее данному V' при заданных j' , j_0 и T по формуле (27.32).

Приведем пример результатов вычислений для вольфрамового катода, эмиттирующего электроны при температуре $T = 2400^\circ\text{K}$ и при расстоянии от катода до анода $d = 0,5 \text{ см}$. Будем иметь:

$$j_0 = 0,16 \text{ а/см}^2; C = 2678 \sqrt{j}; \frac{e}{kT} = 0,207.$$

Выбирая, далее: $j = j_0; 0,1j_0; 0,01j_0; 0,001j_0$, получим следующие данные (табл. 9).

Таблица 9

j	j/j_0	η'	ξ_1	ξ_a
0,16	1	0	0	535,6
0,016	0,1	2,30	-2,09	167,3
0,0016	0,01	4,60	-2,41	51,2
0,00016	0,001	6,91	-2,51	14,4

j	η_a	$V_a, \text{в}$	$V'_m, \text{в}$	$x_m, \text{см}$
0,16	3160	654	0	0
0,016	638,6	131,6	-0,48	0,0062
0,0016	122,4	24,4	-0,95	0,0224
0,00016	19,2	2,5	-1,43	0,074

§ 28. ПОТОК ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПУСТОТЕ

Влияние объемного заряда на движение потока частиц, имеющих заданную начальную скорость, в пространстве, где нет внешнего электрического поля (дрейфовое пространство), впервые рассмотрел В. Р. Бурсиан [217]. Пусть, например, плоский эмиттер K (рис. 125), имеющий ускоряющий потенциал V_k относительно сетки S , испускает N частиц в 1 сек.

с 1 см^2 . Потенциал 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, поток N частиц в 1 сек. через 1 см^2 , имеющих скорость $v_0 = \sqrt{\frac{2e}{m} V_k}$. 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 $V(x)$.

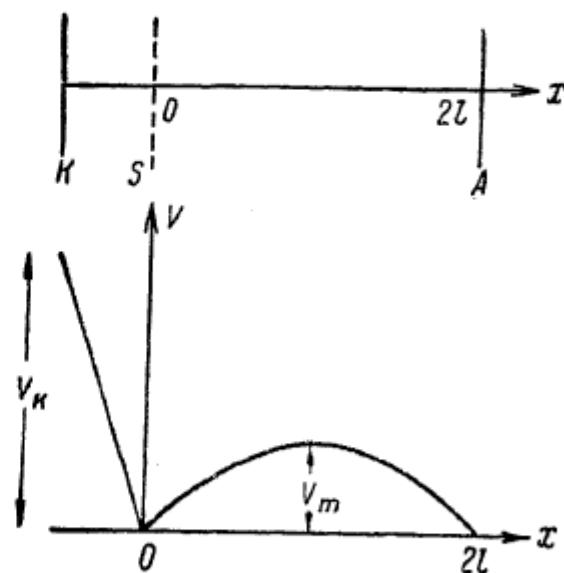


Рис. 125.

Очевидно, при этом скорость в точке x окажется равной

$$v(x) = \sqrt{v_0^2 - \frac{2e}{m} V(x)}. \quad (28.1)$$

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

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

или:

$$\rho(x) = \frac{Ne}{\sqrt{v_0^2 - \frac{2e}{m} V(x)}} = \frac{Ne}{\sqrt{\frac{2e}{m} V_k}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V(x)}{V_k}}}, \quad (28.2)$$

откуда по уравнению Пуассона $\Delta V = -4\pi\rho$:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{4\pi Ne}{\sqrt{\frac{2e}{m} V_k}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V(x)}{V_k}}}. \quad (28.3)$$

Введем новые безразмерные переменные:

$$w = \frac{V}{V_k}; \quad \xi = \frac{x}{l}. \quad (28.4)$$

В этих переменных уравнение (28.3) можно представить в виде:

$$\frac{d^2w}{d\xi^2} = -\frac{M}{4} \frac{1}{\sqrt{1-w}}, \quad (28.5)$$

где через M обозначено:

$$M = \frac{16\pi NeI^2}{\sqrt{\frac{2e}{m}} V_k^{3/2}}. \quad (28.6)$$

Наконец, заменяя переменную ξ через $\zeta = \sqrt{M\xi}$, получим:

$$\frac{d^2w}{d\zeta^2} = -\frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{1-w}}. \quad (28.7)$$

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

Обозначив

$$\frac{dw}{d\zeta} = \eta,$$

имеем:

$$\frac{d^2w}{d\zeta^2} = \eta \frac{d\eta}{dw},$$

тогда

$$\eta d\eta = -\frac{1}{4} \frac{d\eta}{\sqrt{1-w}},$$

откуда:

$$\eta^2 = \sqrt{1-w} + C. \quad (28.8)$$

Так как $w=0$ при $\xi=0$ и $\xi=2$, а $w>0$ между S и A , то $w(\xi)$ имеет при некотором значении $\xi=\xi_m$ максимальное значение, т. е. для $\xi=\xi_m$ $\eta=0$. Если обозначить наибольшее значение w через w_m , то из (28.8) следует:

$$C = -\sqrt{1-w_m},$$

а тогда (28.8) примет вид:

$$\eta^2 = \sqrt{1-w} - \sqrt{1-w_m},$$

т. е.

$$\eta = \frac{dw}{d\xi} = \sqrt{\sqrt{1-w} - \sqrt{1-w_m}}, \quad (28.9)$$

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 (28.9) в этих частях пространства надо брать с разными знаками. Решение можно представить в виде:

$$\zeta_m - \zeta = \int_w^{w_m} \frac{dw}{\sqrt{\sqrt{1-w} - \sqrt{1-w_m}}} = \\ = \frac{4}{3} \sqrt{\sqrt{1-w} - \sqrt{1-w_m}} (\sqrt{1-w} + 2\sqrt{1-w_m}), \quad (28.10)$$

или, возвращаясь к переменной ξ :

$$\xi_m - \xi = \frac{4}{3\sqrt{M}} \sqrt{\sqrt{1-w} - \sqrt{1-w_m}} \times \\ \times (\sqrt{1-w} + 2\sqrt{1-w_m}). \quad (28.11)$$

Это уравнение определяет зависимость ξ от w , а следовательно, и $w(\xi)$.

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

$$\xi_m = \frac{4}{3\sqrt{M}} \sqrt{1 - \sqrt{1-w_m}} (1 + 2\sqrt{1-w_m});$$

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

$$\xi_m - 2 = -\frac{4}{3\sqrt{M}} \sqrt{1 - \sqrt{1-w_m}} (1 + 2\sqrt{1-w_m}),$$

или, складывая оба равенства:

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

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

$$1 = \frac{4}{3\sqrt{M}} \sqrt{1 - \sqrt{1-w_m}} (1 + 2\sqrt{1-w_m}),$$

т. е.

$$(\sqrt{1-w_m})^3 - \frac{3}{4} \sqrt{1-w_m} - \frac{1}{4} = -\frac{9}{64} M = -M', \quad (28.12)$$

где

$$M' = \frac{9\pi e N l^2}{4 \sqrt{\frac{2e}{m}} V_k^{3/2}} = \frac{N e}{4 j_0} = \frac{1}{4} \frac{N}{N_0}. \quad (28.13)$$

Здесь через j_0 обозначено

$$\frac{1}{9\pi} \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{V_k^{3/2}}{l^2},$$

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 cm^2 в 1 сек., при токе j_0 .

Вводя

$$B = \sqrt{1 - w_m},$$

можем (28.12) переписать в виде:

$$B^3 - \frac{3}{4} B - \frac{1}{4} = -M', \quad (28.14)$$

Рис. 126.

что при заданном M' , т. е. заданных l , N и V_k , определяет B , а следовательно, и w_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. 126).

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

На рис. 127 приведены $V(x)$ для $M' = 0,2; 0,5$ и для $M' = 0,25$, которому соответствуют два решения с $w_m = 1$ и $w_m = 0,25$.

Однако для $M' > 0,5$ (а также для интервала M' от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{2}$) имеются решения, отличные от рассмотренного типа. Если $w_m = 1$ при некотором $\xi = \xi_m$, то часть 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 (28.6), соответствует числу частиц N , идущих от эмиттера через сетку S , и M_1 — числу

их N_1 , возвращающихся на эмиттер, отразившись от максимума потенциала $V_m = V_k$ (рис. 128). Очевидно, что в об-

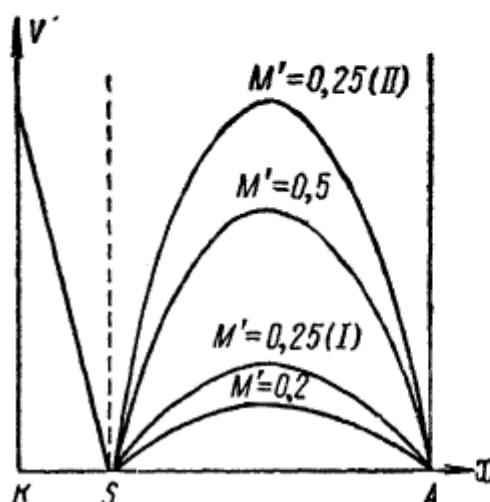


Рис. 127.

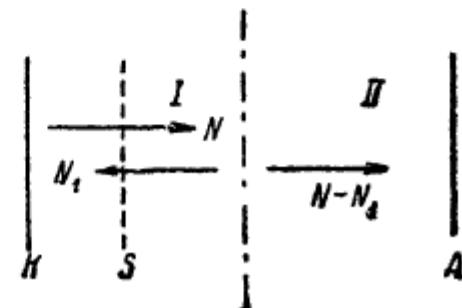


Рис. 128.

ласти 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 (28.5), и получить уравнение Пуассона в виде:

$$\frac{d^2w}{d\xi^2} = -\frac{M - M_1}{4} \frac{1}{\sqrt{1-w}}. \quad (28.15)$$

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

$$\rho_I = \rho + \rho_1 = \frac{\varepsilon(N + N_1)}{v(x)}, \quad (28.16)$$

и для области I уравнение Пуассона приведется к виду:

$$\frac{d^2w}{d\xi^2} = -\frac{M + M_1}{4} \frac{1}{\sqrt{1-w}}. \quad (28.17)$$

Вводя для области I переменную

$$\zeta = \xi \sqrt{M + M_1},$$

а для области II — переменную

$$\zeta = \xi \sqrt{M - M_1},$$

мы можем привести оба уравнения к виду, аналогичному (28.7):

$$\frac{d^2w}{d\zeta^2} = -\frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{1-w}}, \quad (28.18)$$

Это уравнение надо интегрировать для области I с граничными условиями: $w = 0$ при $\zeta = 0$ и $\frac{dw}{d\zeta} = 0$ при $w = 1$, а для области II — с условиями: $w = 0$ при $\zeta = 2\sqrt{M - M_1}$ и $\frac{dw}{d\zeta} = 0$ при $w = 1$, причем в первой области $\frac{dw}{d\zeta} > 0$, а во второй области $\frac{dw}{d\zeta} < 0$. Уравнение (28.18), так же как и (28.7), имеет решение вида (28.8). Нетрудно видеть, что C в этом выражении равно нулю, так как w_{\max} , которому соответствует $\eta = 0$, равно единице, а тогда:

$$(I) \quad \zeta = \frac{4}{3} [1 - (1-w)^{3/4}], \quad (28.19)$$

$$(II) \quad 2\sqrt{M - M_1} - \zeta = \frac{4}{3} [1 - (1-w)^{3/4}]. \quad (28.20)$$

Остается определить M_1 и границу областей I и II , т. е. ξ_m . При $w = 1$, значение ξ_m из двух написанных выше выражений должно совпадать, т. е.

$$\xi_m = \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{M + M_1}}; \quad 2 - \xi_m = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{\sqrt{M - M_1}}. \quad (28.21)$$

Складывая, имеем:

$$2 = \frac{4}{3} \left(\frac{1}{\sqrt{M + M_1}} + \frac{1}{\sqrt{M - M_1}} \right),$$

или, вводя

$$M' = \frac{9}{64} M \quad \text{и} \quad M'_1 = \frac{9}{64} M_1,$$

можем переписать в виде:

$$\frac{1}{\sqrt{M' + M'_1}} + \frac{1}{\sqrt{M' - M'_1}} = 4,$$

т. е. M'_1 имеет значение:

$$M'_1 = \frac{1}{32} (1 + \sqrt{1 + 32M'}) \times \\ \times \sqrt{(1 + 32M') - 2\sqrt{1 + 32M'} - 3}, \quad (28.22)$$

которое вещественно при $M' \geq \frac{1}{4}$.

Таким образом, при заданном $M' \geq \frac{1}{4}$ выражение (28.22) определяет M'_1 ; тогда (28.21) дает ξ_m , а равенства (28.19) и (28.20) позволяют определить зависимость $\xi(w)$, т. е. функцию $V = V(x)$.

При возрастании M' значение M'_1 , как нетрудно показать из (28.22), стремится к $(M' - \frac{1}{16})$, а по (28.21), ξ_m при этом стремится к нулю. Подставляя значения M' и M'_1 , получим, что ток на коллектор $e(N - N_1)$ стремится к $\frac{1}{4} j_0$ и при этом x_m приближается к нулю. Таким образом, при возрастании плотности потока частиц N , поступающего в дрейфовое пространство, от нуля до плотностей, соответствующих $M' = \frac{1}{4}$, ток на коллектор возрастает пропорционально N . При $M' = \frac{1}{4}$, $eN = j_0$; $x_m = l$ 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 $e(N - N_1) = \frac{1}{4} j_0$. 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 дрейфовое

пространство вводится поток частиц, больший, чем соответствует j_0 , то проходящий ток, как указано выше, уменьшается.

На рис. 129 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 (27.8) с распределениями потенциалов в дрейфовом пространстве при $w_m = 1$ в случае прохождения всех частиц на коллектор и в случае их частичного возврата. Согласно (27.7) и (27.11), имеем:

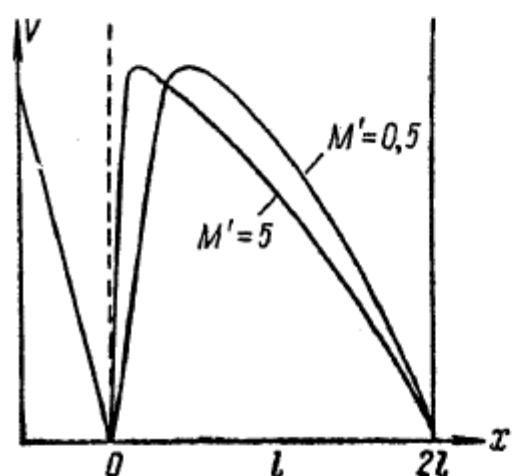


Рис. 129.

$$j' = \frac{1}{9\pi} \sqrt{\frac{2e'}{m}} \frac{[V'(x)]^{3/2}}{x^2} = \\ = \frac{1}{9\pi} \sqrt{\frac{2e'}{m}} \frac{[V_a']^{3/2}}{l^2},$$

откуда:

$$\left(\frac{V(x)}{V_a}\right)^{3/2} = \left(\frac{x}{l}\right)^2,$$

или обозначая

$$\frac{V(x)}{V_a} = w(x) \quad \text{и} \quad \left(\frac{x}{l}\right) = \xi,$$

получим:

$$w = \xi^{4/3}. \quad (28.23)$$

В дрейфе, при $j = Ne = \text{const}$ случаю $w_m = 1$ соответствует $M' = \frac{1}{4}$, т. е. $M = \frac{16}{9}$, и

$$\xi_m - \xi = \pm \frac{4}{3\sqrt{M}} (1-w)^{3/4}, \quad (28.24)$$

или, подставляя значение M :

$$\xi - \xi_m = \pm (1-w)^{3/4} \quad (28.25)$$

и

$$\pm (1-w) = (\xi - \xi_m)^{4/3}. \quad (28.26)$$

Следовательно, в 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 $w = V/V_k$ в (28.26) стоит $\frac{V_k - V}{V_k}$].

Наконец, из уравнений (28.19), (28.20) и (28.21) легко получается:

для области I:

$$(\xi_m - \xi) = \frac{4}{3 \sqrt{M + M_1}} (1 - w)^{\frac{3}{4}}, \quad (28.27)$$

для области II:

$$(\xi - \xi_m) = \frac{4}{3 \sqrt{M - M_1}} (1 - w)^{\frac{3}{4}}, \quad (28.28)$$

т. е., сравнивая с (28.24), видим, что в обеих областях имеет место распределение потенциала (27.8), 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 эмиттированных частиц, является, конечно, упрощенным. Здесь, как и при выводе (27.7) 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 эмиттированных частиц при $N < N_0$ 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 $\left(1 - e^{-\frac{e\delta V}{kT}}\right)$, состоящая из частиц, обладавших начальными скоростями $v_{x0} < \sqrt{\frac{2e}{m}} \delta V$. 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 (28.21) и (28.22) границы областей I и II и доля отраженных частиц с достаточным приближением совпадут 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ю. Лукьянов, УФН **33**, 549, 1947.
2. См., напр., Беккер, Электронная теория. ОНТИ, 1936, стр. 204—217.
3. Sommerfeld, Zs. f. Phys. **47**, 1, 1928.
4. См., напр., Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников. ОГИЗ, 1947, стр. 86—93.
5. Mapping a. Chodotow, Phys. Rev. **56**, 787, 1939.
6. См. Ф. Ф. Волькенштейн, стр. 132—179.
7. Там же, Sov. Phys. **1**, 733, 1932.
8. Markham a. Miller, Phys. Rev. **75**, 959, 1949.
9. См., напр., Рейман, Термоионная эмиссия. ГИЗ, 1940, стр. 28—42.
10. Т. П. Козляковская, Доклад III Всесоюзной конференции по полупроводникам. Май, 1934; Г. А. Тягунов, Светотехника № 4, 1934.
11. С. М. Левитин, см. ЖТФ **22**, 175, 1952.
12. См., напр., А. П. Иванов, Электрические источники света, ч. 1, ГОНТИ, 1938, стр. 146, 152.
13. См. А. П. Иванов, гл. 10.
14. См. А. П. Иванов, гл. 9.
15. Davisson and Germer, Phys. Rev. **30**, 634, 1927; Л. Н. Добрцов, ЖЭТФ **11**, 503, 1941.
16. Du-Bridge, Phys. Rev. **32**, 961, 1928; Whitney, Phys. Rev. **50**, 454, 1936.
17. Michaelson, Journ. appl. Phys. **21**, 536, 1950.
18. Martin, Phys. Rev. **56**, 947, 1939.
19. Nichols, Phys. Rev. **57**, 297, 1940.
20. К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия. ИЛ, 1950, стр. 45 и 64.
21. Mendenhall a. de-Voe. Phys. Rev. **51**, 346, 1936; Farnsworth a. Winch, Phys. Rev. **58**, 812, 1940; Anderson, Phys. Rev. **59**, 1034, 1941; Stranski u. Suhrmann. Ann. d. Phys. **1**, 153, 1947.
22. Schottky, Phys. Zs. **15**, 872, 1914.
23. Siebert a. Phipps, Phys. Rev. **56**, 652, 1939; Turnbull a. Phipps, Phys. Rev. **56**, 663, 1939.
24. Mott-Smith, Phys. Rev. **56**, 668, 1939; Guth a. Mullin, Phys. Rev. **59**, 575, 1941.
25. Б. И. Давыдов, ЖЭТФ **9**, 451, 1939.
26. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ **16**, 959, 1946.
27. Напр., Arket, Taft, Dickey, Phys. Rev. **74**, 1462, 1948; Hupp, Journ. appl. Phys. **21**, 37, 1950.

28. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717, 1947.
29. Becker a. Boltz, Phys. Rev. **51**, 275, 1937; **51**, 989, 1937; Reiss, Phys. Rev. **51**, 781, 1937; La-Page a.d.u-Bridge, Phys. Rev. **58**, 61, 1940.
30. См. П. И. Лукирский, О фотоэффекте. ГТТИ, 1933, стр. 11—14.
31. Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1011, 1914; Demski, Phys. Zs. **30**, 291, 1929.
32. Геттег, Phys. Rev. **25**, 795, 1925; Nottingham. Phys. Rev. **41**, 793, 1932; **49**, 78, 1936; Л. Н. Добрецов и П. Я. Уваров, см. ЖТФ **22**, 175, 1952.
33. К. Херринг и М. Никольс, [20], стр. 101—103.
34. Langmuir a. Rogers, Phys. Rev. **4**, 544, 1914.
35. П. И. Лукирский, С. А. Векшинский, А. Н. Созина, Т. В. Царева, ЖЭТФ **1**, 71, 1931.
36. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 357, 1923; Dushman, Rev. Mod. Phys. **2**, 398, 1930.
37. Ленгмюри Комpton, УФН **11**, 59, 1931.
38. Becker, Rev. Mod. Phys. **7**, 95, 1935; М. Руткевич, ЖЭТФ **9**, 1339, 1939.
39. Langmuir a. Kingdon, Phys. Rev. **21**, 380, 1923; **23**, 112, 1924; Scinee **57**, 1923.
40. Becker, Phys. Rev. **28**, 341, 1926.
41. Langmuir a. Kingdon, Proc. Roy. Soc. **107**, 61, 1925.
42. Becker, [40].
43. Л. Н. Добрецов, ЖТФ **18**, 727, 1948.
44. Sommerfeld, [3].
45. Wigner a. Bardeen, Phys. Rev. **48**, 84, 1935.
46. Schottky, Phys. Zs. **15**, 872, 1914.
47. Bardeen, Phys. Rev. **58**, 727, 1940.
48. Я. И. Френкель, Zs. f. Phys. **51**, 232, 1928; И. Е. Тамми и Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ **3**, 77, 1933.
49. И. Е. Тамми и Д. И. Блохинцев, [48]; Bardeen, Phys. Rev. **46**, 653, 1936.
50. Smoluchowsky, Phys. Rev. **60**, 660, 1941.
51. П. И. Лукирский, С. А. Векшинский, А. Н. Созина, Т. В. Царева [35]; Becker, Trans. Farad. Soc. **28**, 150, 1932.
52. Бете—Зоммерфельд, Электронная теория металлов. ОНТИ, 1936, стр. 66.
53. К. Б. Толпого, ЖТФ **19**, 1301, 1949.
54. Л. Н. Добрецов, [43].
55. Becker a. Bratain, Phys. Rev. **45**, 694, 1934.
56. См., напр., К. Херринг и М. Никольс [20], стр. 15.
57. Д. И. Блохинцев и Драбкина, ЖЭТФ **5**, 11, 1935; Secly, Phys. Rev. **59**, 75, 1941.
58. Бете—Зоммерфельд [52], стр. 102.
59. Sim Nien T'ai a. Band, Proc. Cambr. Phys. Soc. **42**, 72, 1946; Wohlfarth, Proc. Roy. Soc. **60**, 360, 1948.
60. Potter, Phys. Rev. **58**, 623, 1940; D. Langmuir, Phys. Rev. **49**, 428, 1936; Reiman, Proc. Roy. Soc. **163**, 499, 1937; Nottingham, [32].
61. Smith, Phys. Rev. **75**, 953, 1949; Markham a. Miller, [8].

62. Gurney, Phys. Rev. **47**, 479, 1935; В. Л. Бонч-Бруевич, УФН **40**, 369, 1950.
63. Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ **4**, 783, 1934; И. Д. Конозенко, ЖЭТФ **9**, 540, 1939; М. Руткевич, ЖЭТФ **9**, 1332, 1939; Н. Д. Моргулис и Б. И. Дятловицкая, ЖЭТФ **9**, 293, 1939.
64. Gysae и. Wagener, Zs. f. Phys. **115**, 206, 1940.
65. Rose, Phys. Rev. **47**, 806, 1935; **49**, 838, 1936.
66. Германн и Вагнер, Оксидный катод. ГТТИ, 1949; С. В. Птицын, Физические явления в оксидном катоде. ГТТИ, 1949.
67. Widell а. Heller, Journ. appl. Phys. **21**, 1115, 1950.
68. Н. Д. Моргулис и Я. П. Зингерман, см. ЖТФ **22**, 175, 1952, VI—1950; Loosjes, Vink а. Jansen, Journ. appl. Phys. **21**, 37, 1950.
69. Hung [27].
70. Hung [27].
71. Loosjes а. Vink, Journ. appl. Phys. **20**, 884, 1949.
72. Loosjes а. Vink, [71].
73. Н. Д. Моргулис и В. С. Яговдик, ДАН **59**, 247, 1948; П. А. Зальцман, Н. Д. Моргулис и В. С. Яговдик, ЖТФ **21**, 1035, 1951.
74. Wright, Nature **164**, 715, 1949.
75. Du-Pre, Hutter а. Rittner, Phys. Rev. **78**, 567, 1950.
76. Б. М. Царев [Дополнения к переводу книги Германа и Вагнера], стр. 484; Danforth, Journ. Frankl. Inst. **251**, 515, 1951; Wright, Proc. Phys. Soc. B. **62**, 188, 1949.
- 76а. Goldwater а. Haddan, Journ. appl. Phys. **22**, 70, 1950; Наплеу, Journ. appl. Phys. **21**, 1193, 1950; Lafferty, Journ. appl. Phys. **22**, 299, 1951.
77. Millikan а. Euring, Phys. Rev. **27**, 51, 1926; **31**, 900, 1928.
78. Б. Г. Брежнев, ЖЭТФ **17**, 108, 1947.
79. Fowler а. Nordheim, Proc. Roy. Soc. A. **119**, 173, 1928.
80. Бете и Зоммерфельд, [52], стр. 113.
81. П. И. Лукирский, УФН **27**, 199, 1945.
82. Guth а. Mullin, Phys. Rev. **66**, 339, 1942.
83. Венjamin а. Jenkins, Proc. Roy. Soc. **180**, 225, 1942; **176**, 262, 1940; Б. Г. Брежнев [78]; М. Д. Ягудаев и Г. Н. Шуппе, Бюлл. АН УзССР № 7, 7, 1947; см. Б. М. Царев, УФН **36**, 181, 1948.
84. Henderson а. Dahlstrom, Phys. Rev. **55**, 473, 1939.
85. Müller, Zs. f. Phys. **120**, 261, 1943.
86. Fleming а. Gendersoп. Phys. Rev. **58**, 887, 1940.
87. Н. Д. Моргулис, ЖТФ **17**, 983, 1947.
88. Б. Г. Брежнев, [78].
89. А. Г. Столетов, Собр. соч., т. 1, 1941; Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905; А. Ф. Иоффе, Элементарный фото-электрический эффект. СПБ, 1913; П. И. Лукирский и С. С. Прилежаев, ЖРФХО **60**, 111, 1928.
90. Laing а. Beams, Phys. Rev. **32**, 478, 1928.
91. С. Ю. Лукьянов, ЖТФ **9**, 1175, 1939,

92. Roy, Phil. Mag. 50, 250, 1925.
93. Dickey, Phys. Rev. 81, 612, 1951.
94. П. И. Лукирский и С. С. Прилежаев, [89].
95. Brady a. Jacobsmeuer, Phys. Rev. 49, 670, 1939.
96. Б. Г. Брежнев, [78].
97. Jakobsmeuer, Phys. Rev. 64, 50, 1946.
98. Du-Bridge a. Roentgen, Phys. Rev. 42, 52, 1932.
99. Cardwell, Phys. Rev. 76, 125, 1949; С. В. Вонсовский и А. В. Соколов, ДАН 76, 197, 1951.
100. Fowler, Phys. Rev. 38, 45, 1931; Дю-Бридж, УФН 19, 74, 1938.
101. Arker, Taft a. Dickey, [27]; Dickey, [93].
102. Wentzel, Sommerf. Festschrift, Leipzig, 1928, стр. 79.
103. И. Е. Тамм и С. Шубин, Zs. f. Phys. 68, 97, 1931.
104. H. Y. Fan, Phys. Rev. 68, 43, 1945.
105. Mahlman, Journ. Appl. Phys. 20, 197, 1949.
106. Arker, Taft a. Dickey, [27].
107. А. Н. Арсеньева-Гейль, ДАН 62, 47, 1948; 68, 245, 1949.
108. Smith, Phys. Rev. 75, 953, 1949.
109. Ives, Phys. Rev. 38, 1209, 1931.
110. Ives a. Briggs, Phys. Rev. 38, 1477, 1931.
111. Ives a. Guy, Journ. Opt. Soc. Am. 23, 73, 1933.
112. П. И. Лукирский и Я. Л. Хургин, Ученые записки ЛГУ, сер. физич., 1935, вып. 1, стр. 45.
113. См. С. Ю. Лукьянов, Фотоэлементы, АН, 1948, гл. V.
114. Kluge, Zs. f. Phys. 96, 690, 1935.
115. П. М. Морозов и М. М. Бутслов, Изв. АН СССР 8, 290, 1944.
116. П. М. Морозов и М. М. Бутслов, [115].
117. Де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции. ОНТИ, 1936.
118. Н. С. Хлебников, ЖТФ 16, 745, 1946; С. Ю. Лукьянов, Фотоэлементы, [113].
119. П. Г. Борзяк, ЖТФ 20, 288, 1950.
120. М. И. Меньшиков, ЖТФ, 17, 579, 1947; П. Г. Борзяк, ЖТФ 17, 1947.
121. С. Ю. Лукьянов, Фізичні записи 9, 165, 1941; С. С. Прилежаев, Фізичні записи 9, 163, 1941.
122. Н. Д. Моргулис, П. Г. Борзяк и Б. И. Дятловицкая, Изв. АН СССР, 12, 126, 1948; ДАН, 56, 925, 1947; Н. Я. Карапанина и Н. Д. Моргулис, ЖТФ, 20, 345, 1950; П. Г. Борзяк, ЖТФ, 20, 928, 1950; Б. И. Дятловицкая, ЖТФ 22, 84, 1952.
123. См. Н. С. Хлебников, УФН 21, 301, 1939; 23, 452, 1940; Н. Д. Моргулис, УФН 16, 730, 1936; Brügel, Die Sekundäre-Elektronen-Emission fester Körper, 1942.
124. Campbell, Proc. Roy. Soc. 64, 377, 1899.
125. В. И. Раков и В. И. Антонов, ЖТФ 9, 870, 1939.
126. С. Ю. Лукьянов, [113].
127. K. Sixtus, Ann. d. Phys. 3, 1017, 1929; Wagner, Journ. Phys. et le Rad. 7, 1936.
128. Reichert a. Farnsworth, Phys. Rev. 75, 1902, 1949.

129. Вескег, Апп. д. Phys. 78, 228, 1925; Ю. М. Кушнири и М. И. Фрумин, ЖТФ 11, 317, 1941; Ю. М. Кушнири и Н. А. Лазуков, ЖТФ 11, 1245, 1941.
130. С. Ю. Лукьянов и В. Н. Бернатович, ЖЭТФ 7, 856, 1937; С. Ю. Лукьянов, ЖЭТФ 7, 1416, 1937.
131. А. И. Фример, ЖТФ 17, 71, 1947.
132. П. М. Морозов, ЖЭТФ 11, 402, 1941; 11, 410, 1941.
133. Н. С. Хлебников, ЖТФ 8, 994, 1938; УФН 28, 452, 1940; Германни Вагенер, [66], стр. 138—141.
134. Ю. А. Немилов, ДАН 58, 1641, 1947.
135. Tamm and Van de Graaf, Phys. Rev. 75, 44, 1949.
136. А. Я. Вятский, ЖЭТФ 9, 826, 1939; 9, 1049, 1939; 20, 547, 1950.
137. Frölich, Апп. д. Phys. 7, 103, 1930; Wooldridge, Phys. Rev. 56, 562, 1939.
138. А. Е. Кадышевич, ЖЭТФ 9, 930, 1939; Vagoody, Phys. Rev. 78, 780, 1950.
139. Д. В. Зернов и Б. С. Кульварская, ЖТФ 16, 71, 1946; В. Н. Фаворин, ЖТФ 20, 916, 1950.
140. М. С. Косман, А. Я. Абрамов, Б. Ф. Гурылев, ЖЭТФ 9, 176, 1939.
141. Salow, Zs. techn. Phys. 21, 8, 1940; Ю. А. Немилов, ЖТФ 11, 854, 1941.
142. Д. В. Зернов и Б. С. Кульварская, ЖТФ 17, 309, 1947, С. Ю. Лукьянов, Изв. АН СССР 8, 330, 1944.
143. Ю. М. Кушнири, Ш. М. Рахимов и Н. А. Лазуков, ЖТФ 16, 1105, 1946.
144. Б. И. Дятловицкая, ДАН 63, 641, 1948.
145. В. М. Ловцов и С. В. Стародубцев, Труды ФТИ УзССР, 3, 45, 57, 1950; В. Н. Фаворин, [139].
146. Н. Д. Моргулис и А. А. Нагорский, ЖЭТФ 8, 11, 59, 1938; Pomerantz, Phys. Rev. 70, 33, 1946; Б. И. Дятловицкая, [144].
147. Pomerantz, Journ. Frankl. Inst. 241, 415, 1946; 242, 41, 1947.
148. П. Г. Борзяк, ЖТФ 9, 2032, 1939; Bruining a. de-Boer, Physica 6, 883, 1939.
149. Н. С. Хлебников, УФН 21, 301, 1939.
150. Н. Д. Моргулис и А. А. Нагорский, [146].
151. М. М. Вудынский, ЖТФ 9, 271, 1939.
152. А. Р. Шульман и И. Ю. Розенцвейг, ДАН 76, 497, 1950.
153. Bruining a. de-Boer, Physica 6, 834, 1939.
154. Б. И. Дятловицкая, [144].
155. Maltet, Phys. Rev. 49, 378, 1936; 50, 48, 1936.
156. Mühlendorff, Zs. f. Phys. 108, 698, 1938.
157. Koller a. Johnson, Phys. Rev. 52, 519, 1937.
158. А. С. Коршунова и Н. С. Хлебников, ЖТФ 9, 860, 1939; Р. М. Аранович, Изв. АН СССР 8, 346, 1944; Д. В. Зернов, ЖТФ 7, 1787, 1937.
159. Mahl, Phys. Zs. 12, 986, 1937.
160. С. В. Стародубцев, ДАН 62, 765, 1948.
161. Р. М. Аранович, [158].
162. Д. В. Зернов и Б. С. Кульварская, ЖТФ 16, 771, 1948.

163. П. В. Тимофеев, Изв. АН СССР 8, 340, 1944; Косман, Хлебников, Лукьянов, Царев, Тартаковский, ЖТФ 10, 1386, 1940.
164. Jackson, Phys. Rev. 28, 524, 1926; 30, 473, 1927; В. И. Павлов и С. В. Стародубцев, ЖЭТФ 7, 409, 424, 1937.
165. Л. М. Неменов и А. С. Федюрко, ЖЭТФ 9, 532, 1939; Hill, Buschert, Clarc a. Fisk, Phys. Rev. 55, 463, 1939.
166. В. И. Павлов и С. В. Стародубцев, [164].
167. М. А. Еремеев, см. ЖТФ 22, 75, 1952; У. Арипов и А. Х. Аюханов, см. там же.
168. Veith, Ann. d. Phys. 29, 189, 1938.
169. Л. М. Неменов и А. С. Федюрко, [165].
170. В. М. Дукельский и Э. Я. Зандберг, ЖЭТФ 19, 731, 1949.
171. П. Л. Капица, Phil. Mag. 45, 389, 1923.
172. Oliphant, Proc. Cambr. Phys. Soc. 21, 451, 1928.
173. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 25, 481, 1936.
174. Sommerfeld, [173]; Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 9, 1484, 1939; 10, 168, 1940; М. Е. Гуртовой, ЖЭТФ 10, 483, 1940; Я. И. Френкель, ЖЭТФ 11, 706, 1941; С. Ю. Лукьянов, Изв. АН СССР 8, 330, 1944.
175. В. М. Ловцов и С. В. Стародубцев, [145].
176. См. У. Арипов и Г. Н. Шуппе, Труды ФТИ АН УзССР 2, вып. 1, 1948.
177. Kingdon a. Langmuir, Proc. Roy. Soc. 107, 61, 1924, Phys. Rew. 21, 380, 1923.
178. Kingdon, Phys. Rev. 21, 408, 1923; 23, 774, 778, 1924; Ives, Journ. Frankl. Inst. 201, 47, 1926; Becker, Phys. Rev. 28, 241, 1926; Meuer, Ann. d. Phys. 4, 357, 1930; Copley a. Phipps, Phys. Rev. 45, 344, 1934; 46, 144, 1934; 48, 960, 1935; Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 4, 684, 1934; Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ 4, 793, 1934; А. И. Ансельм, ЖЭТФ 4, 678, 1934; Л. Н. Добрецов и Г. А. Морозов, ЖЭТФ 6, 243, 1936; И. Д. Коноценко, [63]; Rodebusch a. Непгу, Phys. Rev. 39, 386, 1930; Copley a. Phipps, Journ. Chem. Phys. 3, 591, 1935; Johnson a. Phipps, Journ. Chem. Phys. 7, 1030, 1939; С. В. Стародубцев и У. Арипов, Бюлл. АН УзССР № 4, 8, 1946; Л. Н. Добрецов, С. В. Стародубцев, Ю. И. Тимохина, ДАН 55, 307, 1948; Н. И. Ионов, ЖЭТФ 18, 174, 1948.
179. Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ 17, 301, 1947.
180. Brady, Phys. Rev. 41, 631, 1932; 46, 763, 1934; Brady a. Jakobsmeier, Phys. Rev. 49, 670, 1936.
181. Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ 6, 552, 1936.
182. Estabrook, Phys. Rev. 63, 352, 1943.
183. Г. А. Морозов, ЖЭТФ 17, 1142, 1947.
184. См. Рейман, [9], гл. VI.
185. Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ 4, 793, 1934.
186. Г. А. Морозов, [183].
187. Л. Н. Добрецов, С. В. Стародубцев, Ю. И. Тимохина, [178].
188. С. В. Стародубцев и Ю. И. Тимохина, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе. 1950, стр. 117.

189. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 18, 568, 1948.
 190. Н. И. Ионов, ЖЭТФ 18, 96, 1948.
 191. М. Д. Ягудаев и Г. Н. Шуппе, Труды ФТИ АН УзССР 2, вып. 1, 69, 1948.
 192. В. М. Дукельский, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе. 1950, стр. 138.
 193. В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг и Н. И. Ионов, ДАН 68, 31, 1949; 62, 323, 1948.
 194. Ю. И. Тимохина и Г. Н. Шуппе, Труды ФТИ АН УзССР, т. 1, 120, 1947; М. Д. Ягудаев и Г. Н. Шуппе, Бюлл. АН УзССР № 3, 1946.
 195. Sutten a. Maueг. Journ. Chem. Phys. 3, 20, 1935; Mitchell a. Maueг, Journ. Chem. Phys. 8, 282, 1940; Doty a. Maueг, Journ. Chem. Phys. 12, 323, 1944; Н. И. Ионов, ДАН 28, № 6, 1940; В. М. Дукельский и Н. И. Ионов, ЖЭТФ 10, 1248, 1940.
 196. Н. И. Ионов, [178].
 197. Н. И. Ионов и В. М. Дукельский, [195].
 198. Н. И. Ионов, [178].
 199. См. Н. Д. Моргулис, УФН 28, 202, 1946.
 200. Fischer, Zs. f. Phys. 108, 500, 1937.
 201. Ditchburn a. Roulston, Proc. Cambr. Phil. Soc. 37, 438, 1941; Gunterschulze, Zs. f. Phys. 106, 371, 1937.
 202. Г. В. Спивак, см. ЖТФ 22, 75, 1952.
 203. Baum, Zs. f. Phys. 40, 686, 1927; Maueг, Phys. Mag. 16, 594, 1933; Spöгп, Zs. f. Phys. 112, 278, 1939.
 204. Seeliger и Sommermeyer, Zs. f. Phys. 93, 692, 1934.
 205. Kingdon a. Langmuir, Phys. Rev. 22, 148, 1923; Н. Д. Моргулис, Бернадинер и Патиоха, Сow. Phys. 9, 302, 1936.
 206. Gunterschulze и Betz, Zs. f. Phys. 106, 365, 1937.
 207. Spöгп, [203].
 208. Healea a. Hoëtermans, Phys. Rev. 58, 608, 1940.
 209. Paetow и Walcher, Zs. f. Phys. 116, 69, 1938.
 210. М. А. Еремеев, [167].
 211. М. А. Еремеев и М. В. Зубчанинов, ЖЭТФ 12, 358, 1942.
 212. В. М. Ловцов и С. В. Стародубцев, [145].
 213. Langmuir, Phys. Rev. 2, 456, 1913.
 214. С. А. Богуславский, Труды Гос. эксперимент. эл.-техн. ин-та, вып. 3, 18, 1924; Langmuir a. Blodgett, Phys. Rev. 22, 347, 1923.
 215. В. Р. Бурсиан, ЖРФХО 51, 289, 1921; Langmuir, Phys. Rev. 21, 419, 1923.
 216. См. Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и вакууме. ОГИЗ, 1947, стр. 715.
 217. В. Р. Бурсиан и В. И. Павлов, ЖРФХО 55, 71, 1923.

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	Почти всем
11	8 сн.	$e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_m + h\nu - E_s) t} - 1$ $\frac{2\pi i}{\hbar} (E_m + h\nu - E_s)$	$e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_s + h\nu - E_m) t} - 1$ $\frac{2\pi i}{\hbar} (E_s + h\nu - E_m)$	Авт.
34	6 св.	$F(\lambda a) =$	$F'(\lambda a) =$	"
91	5 сн.	катодных	квантовых	Корр.
169	12 св.	2 или 3	2 и 3	Авт.
181	15 сн.	электрона, имеющего неупругие	электрона для неупругого	"
181	3 сн.	$i =$	$t =$	Тип.
189	3 сн. 1 сн.	$\frac{2\pi i}{L} s$	$\frac{2\pi i}{L} sf_s(x)$	Авт.
190	6 св.	$\frac{2\pi i}{L} s$	$\frac{2\pi i}{L} sf_s(x)$	"
217	1 сн.	Напечатано: $e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_B + E_b - E_{B'} - E_{b'})} - 1$	Должно быть: $e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (E_B + E_b - E_{B'} - E_{b'}) t} - 1$	"
289	11 сн.	$\frac{[V'(r)]^{3/2}}{rp^2}$	$\frac{[V'(r)]^{3/2}}{r\beta^2}$	"

Редактор С. Б. Гуревич

Техн. редактор К. М. Волчок

Подписано к печати 19/11 1952 г. Формат бумаги 84 × 108/32. Бум. л. 4,875

Печ. л. 15,99. Уч.-изд. л. 17,34. Тираж 3001—8000 экз. Тип. зи. в печ. л. 43 373.

Т-0281. Цена 8 р. 70 к., переплет 50 к. Заказ № 2986.

Номинал по прейскуранту 1952 года.

4-я типография им. Евг. Сокола вои Главполиграфиздата при Совете Министров СССР.
Ленинград, Измайловский пр., 29.