

ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ

Э. Я. Зандберг и Н. И. Ионов

ВВЕДЕНИЕ

Явление поверхностной ионизации (п. и.) состоит в образовании положительных и отрицательных ионов на поверхностях тел при испарении с них атомов и молекул. Поверхностная ионизация, в результате которой на поверхности образуются положительные ионы (п. п. и.), была обнаружена в 1923 г. ^{1,2}. Позднее, в 1934 г., Моргулисом ³ была отмечена возможность поверхностной ионизации с образованием отрицательных ионов (о. п. и.), в результате которой атом с положительной энергией сродства к электрону при испарении с поверхности захватывает электрон. В 1935 г. о. п. и. была экспериментально обнаружена ⁴.

К настоящему времени выполнено свыше 50 работ по исследованию явления поверхностной ионизации и большое число работ, в которых п. и. используется для решения разнообразных физических, физико-химических и технических задач. Однако многие основные закономерности явления п. и. до сих пор еще остались неясными. Единственные в мировой литературе обзоры работ по п. п. и. ⁵ и о. п. и. ⁶ были опубликованы в 1948 г. в сравнительно мало распространенном издании и в настоящее время устарели. Последнее относится к гл. VI монографии Реймана ⁷. Большая глава в монографии Добрепова ⁸, посвященная п. и., не является сейчас полной, поскольку в последние годы появились работы по п. и., выполненные на более высоком, чем прежде, уровне экспериментальной техники, значительно продвинувшие изучение этого явления и заставляющие критически пересмотреть не только многие полученные ранее результаты, но и саму постановку ряда экспериментальных работ. В связи с этим появилась необходимость критического рассмотрения опубликованных работ по п. и. Результаты такого анализа, можно надеяться, окажутся полезными для дальнейших исследований по п. и.

I. ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ (П. П. И.). ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

1. Эмиссионные формулы для однородной поверхности в отсутствие электрического поля

Количественными характеристиками п. и. являются степень ионизации

$$\alpha = \frac{n_+}{n} \quad (1)$$

и коэффициент ионизации

$$\beta = \frac{n_+}{n_0}. \quad (2)$$

Здесь n_0 — поток атомов на 1 см^2 поверхности в 1 секунду, n_+ и n — потоки положительных ионов и нейтральных атомов, испаряющихся с той же поверхности за 1 секунду.

Так как в стационарном случае $n_0 = n + n_+$, то α и β связаны соотношениями:

$$\beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{\beta}{1 - \beta}. \quad (4)$$

Величина α зависит от работы выхода φ и температуры T поверхности, от потенциала ионизации V атомов и напряженности электрического поля E , ускоряющего ионы с поверхности. Термодинамический вывод выражения для α в отсутствие электрического поля (α_0) был сделан Ленгмюром и Кингдоном в 1924 г. ⁹.

Рассматривая термодинамическое равновесие смеси идеальных атомного, ионного и электронного газов у поверхности металла, используя статистическое выражение для константы равновесия и полагая, что равновесная концентрация электронного газа определяется эмиссией термоэлектронов из металла, Ленгмюр и Кингдон нашли, что

$$\alpha_0 = A \exp \frac{e}{kT} (\varphi - V), \quad (5)$$

где $A = \frac{g_+}{g_0}$ — отношение статистических весов ионного и атомного состояний адатома (адсорбированного атома), e — заряд иона, а k — постоянная Больцмана. Если ионизуемый элемент или его ион имеют сравнимые с величиной kT уровни возбуждения, то вместо отношения статистических весов $\frac{g_+}{g_0}$ в выражениях для α нужно употреблять отношение статистических сумм $\frac{Q_+}{Q_0}^{10}$, где

$$\left. \begin{aligned} Q_+ &= g_+ + \sum_j g_+^j \exp \left(-\frac{E_+^j}{kT} \right), \\ Q_0 &= g_0 + \sum_j g_0^j \exp \left(-\frac{E_0^j}{kT} \right). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Здесь E_+^j и E_0^j — энергии возбуждения до j -го квантового состояния иона и атома соответственно. Легко видеть, что при $E^j \gg kT$ членам под знаком суммы в выражениях для Q_+ и Q_0 можно пренебречь, и отношение статистических сумм переходит в отношение статистических весов основных состояний иона и атома. Формулу (5) обычно называют формулой Ленгмюра—Саха. Для заданной пары металл—атом формула (5) описывает температурную зависимость степени и. и. Поскольку $\ln \alpha_0 = \ln A + \frac{e(\varphi - V)}{kT}$, график $\ln \alpha_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при $A = \text{const}$ должен быть прямой линией с угловым коэффициентом $\frac{e(\varphi - V)}{k}$, а значение $\ln \alpha_0$ при $\frac{1}{T} = 0$ должно определять величину $\ln A$.

При выводе формулы (5) предполагалось, что поверхность металла однородна по отношению к работе выхода, так что входящая в формулу (5) величина φ совпадает с термоэлектронной работой выхода.

Копли и Фипс учли возможность упругого отражения ионов и атомов от поверхности^{11, 12}. Введя коэффициенты отражения r_+ и r_0 для ионов и атомов соответственно, Копли и Фипс получили

$$\alpha_0 = \frac{1-r_+}{1-r_0} A \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi - V). \quad (7)$$

Первые квантовомеханические выводы выражения для α_0 были сделаны Моргулисом³ и Ансельмом¹³ (в выводе Ансельма не учтен член $A = \frac{g_+}{g_0}$). Формула (5) была получена также Авакьянцем¹⁴ путем рассмотрения контакта между металлом и частично ионизованным паром над ним («газовым полупроводником»). Достаточно строгие термодинамический и статистический выводы формулы (5) приведены в монографии Добрецова⁸.

Согласно идеям Герни¹⁵, развитым для случая п. и. главным образом в работах Добрецова, энергетические уровни электронов металла и адатома образуют единую систему уровней. При этом уровень валентного электрона атома V вблизи поверхности металла превращается в полосу квазинепрерывного распределения уровней, и максимум этой полосы $V(x)$ смещается относительно положения дискретного уровня V изолированного атома¹⁶ (рис. 1).

Величины расширения и смещения зависят от расстояния адатома от поверхности. С увеличением расстояния значение $V(x)$ приближается к V . При значениях x порядка атомных размеров атомное и ионное состояния адатома неразличимы из-за интенсивного электронного обмена между адатомом и металлом. Когда электрон находится в области адатома, заряд адатома равен нулю; в противном случае он равен $+\varepsilon$. Усредненный по времени заряд адатома может иметь значения от 0 до $+\varepsilon$ для разных взаимодействующих пар металл—адатом, в зависимости от расположения полосы уровней адатома относительно уровня Ферми.

Если адатом обладает положительным сродством к электрону, приведенные рассуждения относятся к уровню сродства атома к электрону. В этом случае средний заряд адатомов может быть отрицательным. С ростом x вероятность электронных переходов убывает и при некотором $x = x_0$ становится равной нулю. Как показано Добрецовым^{8, 25}, степень п. и. можно рассматривать как произведение двух относительных вероятностей: относительной вероятности того, что адатом выйдет за пределы критического расстояния x_0 перезарядки в виде иона или атома $\left(\frac{W_+}{W_0}\right)_{x_0}$ и относительной вероятности испарения в виде иона или атома $\left(\frac{W_{\lambda'_+}}{W_{\lambda'_0}}\right)$, так как при испарении совершаются работы

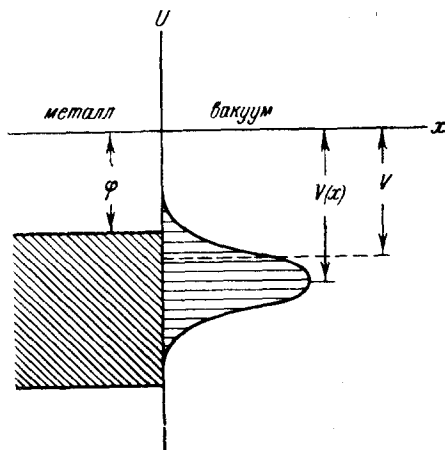


Рис. 1. Уровень валентного электрона атома вблизи поверхности металла. $V > \varphi$.

удаления иона и атома $-\lambda_+$ и λ_0 при $E=0$ и λ'_+ и λ'_0 при $E \neq 0$. Таким образом,

$$\alpha = \left(\frac{n_+}{n} \right) = \left(\frac{W_+}{W_0} \right)_{x_0} \cdot \left(\frac{W_{\lambda'_+}}{W_{\lambda'_0}} \right) = W_1 \cdot W_2. \quad (8)$$

Выражение для относительной вероятности превращения адатома в ион на расстоянии x_0 можно представить в виде

$$\left(\frac{W_+}{W_0} \right)_{x_0} = A \exp \frac{\varepsilon}{kT} \cdot (\varphi - V(x_0)). \quad (9)$$

Вероятность испарения при максвелловском распределении адатомов по энергиям с температурой распределения, равной T металла, пропорциональна $e^{-\frac{\lambda}{kT}}$; поэтому

$$\left(\frac{W_{\lambda'_+}}{W_{\lambda'_0}} \right) = \exp \frac{\lambda'_0 - \lambda'_+}{kT}.$$

Тогда

$$\alpha = A \exp \frac{1}{kT} [(\varphi - V(x_0))\varepsilon + \lambda'_0 - \lambda'_+]. \quad (10)$$

Путем рассмотрения кругового процесса, заключающегося в удалении нейтрального атома с расстояния x от металла до $x = \infty$, ионизации его там, введения электрона в металл и возвращения иона на расстояние x , где он вновь превращается в атом, Добрецов получил соотношение^{17, 18}

$$\varepsilon [V - V(x_0)] = \lambda_+ - \lambda_0. \quad (11)$$

Тогда

$$\alpha = A \exp \frac{1}{kT} [\varepsilon(\varphi - V) + (\lambda'_0 - \lambda_0) - (\lambda'_+ - \lambda_+)]. \quad (12)$$

В отсутствие внешних полей $\lambda'_0 = \lambda_0$, $\lambda'_+ = \lambda_+$, и формула (12) совпадает с формулой (5).

Статистический вывод формулы (5) был подвергнут критике Авакьянцем^{14, 19, 20, 103}. Однако возражения Авакьянца, как было показано в дискуссии с ним Добрецовым^{21, 104}, не убедительны.

Из приведенных рассуждений следует, что, так как положение уровня валентного электрона относительно уровня Ферми в металле изменяется с расстоянием x адатома от поверхности, усредненный по времени заряд адатомов на поверхности металла и на расстоянии $x = x_0$, вообще говоря, будет различным. Усредненный по времени или по всей совокупности адатомов, что равнозначно, заряд адатомов при $x = x_0$ определяет величины W_1 и α , тогда как усредненный заряд адатомов на поверхности при $x = 0$ определяет состояние двойного электрического слоя на поверхности. Поэтому по степени поверхностной ионизации α нельзя судить о том, какое состояние (атомное или ионное) является преимущественным состоянием адатомов на поверхности.

Для пояснения сказанного представим энергию взаимодействия иона и атома с поверхностью при помощи потенциальных кривых, подобных приведенным в работах^{20, 22} (рис. 2). За начало отсчета потенциальной энергии системы металл—атом принято ее значение на

расстоянии $x = \infty$. Рисунку 2 соответствует случай $V > \varphi$; λ_0 и λ_+ — работы испарения атома и иона соответственно. Если $\lambda_+ - \varepsilon(V - \varphi) > \lambda_0$, то наиболее вероятным состоянием адатома на поверхности будет ионное состояние; в этом случае средний заряд адатомов на поверхности может быть близким к ε , что приведет к уменьшению работы выхода. Таким образом, с рассматриваемой точки зрения условие $V < \varphi$ не является обязательным условием понижения работы выхода поверхности металла адатомами. С другой стороны, при удалении адатома от поверхности на расстояние $x > x_1$ (см. рис. 2), наиболее вероятным будет атомное состояние адатома. Поэтому степень п. и. α будет малой, несмотря на то, что основное состояние адатомов на поверхности — ионное. Можно представить и обратный случай, когда $\lambda_+ - \varepsilon(V - \varphi) < \lambda_0$. Здесь основным состоянием адатомов на поверхности может быть атомное состояние, но испарение в значительной степени может происходить в виде ионов.

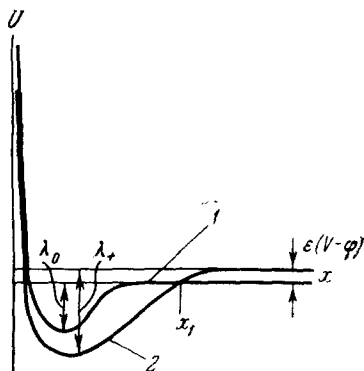


Рис. 2. Потенциальные кривые системы адатом—металл: 1— атом—металл; 2— ион—металл.

2. Эмиссионные формулы для однородной поверхности в присутствии электрического поля

Если у поверхности металла создается электрическое поле, то термодинамическое равновесие между поверхностью и адатомами может

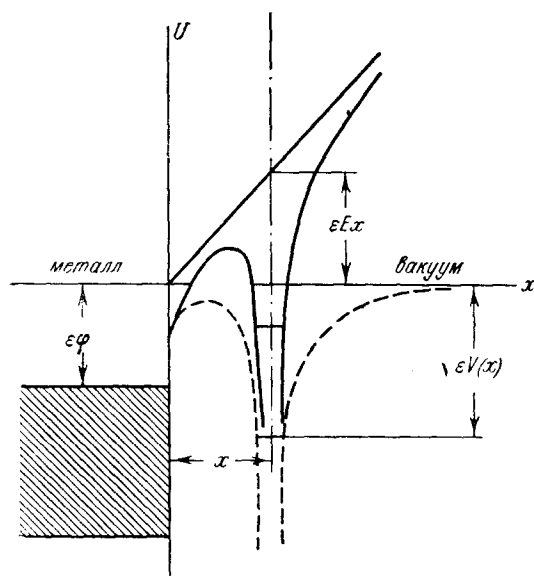


Рис. 3. Смещение уровня валентного электрона адатома $V(x)$ в присутствии сильного однородного поля напряженностью E у поверхности.

быть нарушено. Здесь возникает такая же трудность, как и при обосновании формулы Ричардсона — Дэшмана для термоэлектронной эмиссии в присутствии поля. Вопрос о применимости формулы Саха — Ленгмюра при наличии поля у поверхности! может быть решен лишь экспериментально.

Чтобы получить выражение для α при наличии электрического поля у поверхности, необходимо учесть следующие обстоятельства:

1. В поле E , как впервые отметил Моргулис²³, уровень $V(x_0)$ смещается на величину x_0

$\int_0^{x_0} E dx \cong E x_0$ относительно его положения при $E = 0$ (рис. 3).

2. Как указал Добрецов²⁴, в поле E величина λ_+ уменьшается на $\varepsilon \sqrt{\varepsilon E}$, поскольку электрическое изображение, а внешнее поле, тянущее ионы от поверхности, уменьшает силу

в λ_+ входит работа преодоления сил

притяжения иона к поверхности. Уменьшение λ_+ может достигнуть предельного значения $\frac{\varepsilon^2}{4x_0}$, когда внешнее поле компенсирует поле сил изображения в точке $x = x_0$.

3. Если поле неоднородно, то λ_+ и λ_0 увеличиваются на $\frac{1}{2} a_+ E^2$ и $\frac{1}{2} a_0 E^2$ соответственно (a_+ и a_0 — коэффициенты поляризуемости иона и атома). При учете указанных трех обстоятельств формула (12) приобретает вид²⁵

$$\alpha = A \exp \frac{\varepsilon}{kT} \left[(\varphi - V) + Ex_0 + \sqrt{\varepsilon E} + \frac{E^2}{2\varepsilon} (a_0 - a_+) \right], \quad (13)$$

так как

$$\lambda'_0 - \lambda_0 = \frac{1}{2} a_0 E^2, \quad \lambda'_+ - \lambda_+ = \frac{1}{2} a_+ E^2 - \varepsilon \sqrt{\varepsilon E}.$$

В зависимости от диапазона изменений величины E , общая формула (13) может быть приведена к соответствующему частному виду. Так, если E не превышает 10^8 в/см, членами εEx_0 и $\frac{1}{2} E^2 (a_0 - a_+)$ можно пренебречь

в сравнении с членом $\varepsilon \sqrt{\varepsilon E}$ ($a_0 - a_+ \cong 10^{-24}$ см³, а x_0 , по существующим оценкам, порядка радиуса атома). Тогда

$$\alpha \cong A \exp \frac{\varepsilon}{kT} [\varphi - V + \sqrt{\varepsilon E}]. \quad (14)$$

В сильных полях, в которых $\varepsilon \sqrt{\varepsilon E} \gg \frac{\varepsilon^2}{4x_0}$, формула (13) приобретает вид

$$\alpha = A \exp \frac{\varepsilon}{kT} \left[\varphi - V + Ex_0 + \frac{\varepsilon}{4x_0} + \frac{E^2}{2\varepsilon} (a_0 - a_+) \right]. \quad (15)$$

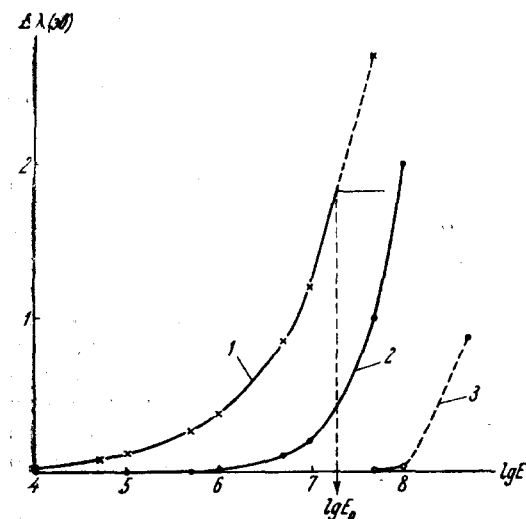


Рис. 4. Зависимость членов формулы (13) от E :

- 1) $\Delta\lambda = \varepsilon \sqrt{\varepsilon E}$; 2) $\Delta\lambda = \varepsilon Ex_0$; 3) $\Delta\lambda = \frac{E^2}{2} (a_0 - a_+)$.

Добрецов полагает²⁵, что последняя формула может быть применена к изучению ионизации в ионных проекторах, в которых поля превышают 10^8 в/см, а температуры поверхности низки. На рис. 4 представлены графики зависимости от E отдельных членов, входящих в показатель экспоненты формулы (13) (при вычислении было принято $x_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ см, а $a_0 - a_+ = 10^{-24}$ см³).

Исследования поверхностной ионизации в сильных полях интересны с точки зрения изучения возможности создания ионных источников и атомных детекторов практически для любых элементов, вне зависимости от их потенциалов ионизации. Изучение самого явления п. н. в электрическом поле весьма перспективно, так как дает возможность воздействовать желаемым и контролируемым образом на определяющий степень ионизации показатель экспоненты в формуле (13).

Из всех приведенных выше при обосновании формул (5) и (13) рассуждений вытекает следующий вывод. Формулы (5) и (13) должны быть справедливы при испарении любых адатомов, пришедших в температурное равновесие с поверхностью. Поэтому предыстория частиц

не имеет никакого значения: они могут поступать как в виде нейтральных атомов или ионов, так и образовываться при диссоциации на поверхности поступающих на нее молекул. Но при п. и. атомов величина n_0 определяется потоком атомов или ионов к поверхности и не зависит от T ; при ионизации молекул величина n_0 не постоянна и зависит от T , как степень диссоциации молекул на поверхности ²⁸. При п. и. собственных атомов испаряющегося металла также следует учитывать, что $n_0 = f(T)$ ⁸.

Если на поверхность поступают быстрые атомы или ионы и отражаются с сохранением значительной доли энергии, то в этом случае в формуле (8) $W_2 = 1$ при любых температурах поверхности и величина α_0 определяется формулой (9) ^{8, 107}, т. е.

$$\alpha_0 = A \exp \frac{\varepsilon}{kT} [\varphi - V(x_0)]. \quad (16)$$

Представления об обмене электронами при взаимодействии быстрых ионов с поверхностью целиком применимы и к явлению конверсии ионов ¹⁰⁸.

3. Поверхностная ионизация атомов на полупроводниках

Приведенный выше при выводе формулы (5) ход рассуждений можно распространить и на случай полупроводников и диэлектриков. Здесь также имеет место обобществление электронных уровней при адсорбции атомов на поверхности полупроводника и также может осуществляться электронный обмен между атомом и полупроводником.

Первая попытка качественного рассмотрения п. и. на полупроводниках принадлежит Моргулису ²⁶. В том случае, когда $V(x_0)$ атома лежит в пределах разрешенной зоны полупроводника, α_0 может быть найдена способом, принятым для металлов. Если $V(x_0)$ будет

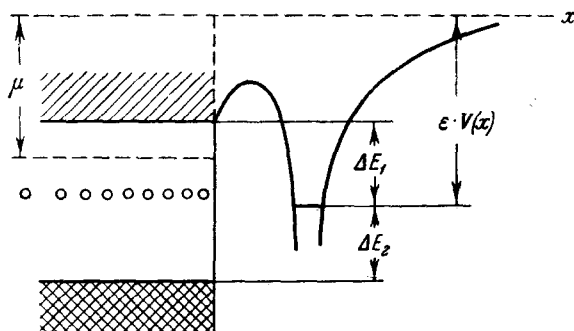


Рис. 5. Энергетическая схема системы полупроводник—адам. μ — уровень электрохимического потенциала.

находиться против запрещенной или заполненной зоны полупроводника (рис. 5), то электронный обмен будет затруднен. При температурах полупроводника $T > 0$ в этом случае возможны переходы электронов на свободные уровни зоны проводимости или на освободившиеся уровни заполненной зоны (в первом случае с энергией активации ΔE_1 , а во втором — с выделением энергии ΔE_2). Вероятность и частота таких переходов существенно меньше, чем в случае переходов между металлом и атомом. Таким образом, при $\Delta E_{1,2} \neq 0$ формула (5) не применима. Процесс качественно напоминает нерезонансную перезарядку атомов и ионов в газовой фазе.

Термодинамический вывод выражений для α_0 на поверхности примесных полупроводников был сделан Авакьянцем ¹⁹. Вывод отличается от аналогичного вывода для металлов лишь тем, что концентрация электронного газа над поверхностью полупроводника вычисляется с помощью термоэмиссионных формул для полупроводников.

При п. и. на электронном полупроводнике

$$\alpha_0 = A_1(Q_+, Q_0, T, N) \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\mu - V), \quad (17)$$

а на дырочном полупроводнике

$$\alpha_0 = A_2(Q_+, Q_0, T, N) \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V - \mu). \quad (18)$$

В формулах (17) и (18) коэффициенты A_1 и A_2 зависят от T и концентрации примесей N . Q_+ и Q_0 — статистические суммы атомных и ионных состояний атома, а μ — электрохимический потенциал полупроводника.

Экспериментальное исследование п. и. на полупроводниках с известной энергетической схемой до сих пор еще не производилось, и теоретические выводы не проверены. Влияние электрического поля на п. и. на полупроводниках не обсуждалось. Очевидно, что такие особенности полупроводников, как смещение в поле энергетических уровней и проникновение поля внутрь полупроводника, должны существенным образом сказаться и на зависимости α от E .

4. Эмиссионные формулы для неоднородной поверхности

Поверхностью металла с одинаковой во всех точках работой выхода может быть только грань идеального монокристалла, на которой нет адсорбированных атомов других элементов. Возможно также, что поверхность расплавленного металла в условиях очень хорошего вакуума однородна по отношению к работе выхода. Поверхности поликристаллических металлов, на которых обычно ведется исследование поверхностной ионизации, представляют мозаику из различных кристаллических граней с разной плотностью упаковки атомов и соответственно различной работой выхода. Работы выхода отдельных граней металлических кристаллов до сих пор измерены с недостаточной точностью. Даже для вольфрама — металла, изученного лучше других — значения работ выхода отдельных граней, полученные в разных работах, например, для грани 110, лежат в пределах 4,6—6,0 эв, а для грани 116 — в пределах 4,2—5,3 эв²⁹. Таким образом, разность работ выхода этих двух граней, возможно, составляет 1,8 эв. Ионизация на поликристаллических поверхностях металла не может описываться формулами (5) и (13). Это обстоятельство игнорировалось при трактовке результатов огромного большинства работ по п. и. и привело к ряду ошибочных выводов. Более того, формула (5) применялась и в случае заведомо неоднородных поверхностей, например, при п. и. атомов на торированном вольфраме.

Мы рассмотрим вопрос о п. и. на пятнистых поверхностях более подробно, поскольку он представляется нам основным.

Еще в 1934 г. Добрецовым³² было показано экспериментально, а позднее аналитически¹⁰⁹, что в то время, как электронная эмиссия с заведомо неоднородной поверхности идет в основном с участков поверхности с малыми значениями локальных работ выхода φ_k , ионизация совершается, главным образом, на участках поверхности с большими значениями φ_k . Таким образом, при использовании (5) и (13) в случае неоднородных поверхностей, входящее в эти формулы значение φ принципиально не совпадает с усредненной термоэлектронной работой выхода. Высказанные Добрецовым соображения долгое время оставались неразвитыми. Только в 1957 г. Стародубцев и Романов³³⁻³⁵ использовали представления о пят-

нистой поверхности для объяснения результатов опытов по ионизации атомов Na и Li на вольфраме. При этом не столько рассматривалось само явление п. и. на пятнистых поверхностях, сколько делалась попытка подобрать такую схему распределения пятен на поверхности W , которая соответствовала бы наблюдаемому ходу зависимости $n_+ = f(T)$. Рассмотрение п. и. на пятнистых поверхностях в отсутствие электрического поля было сделано Цемелем³⁶ и независимо от него, в общем случае, при наличии поля — авторами настоящего обзора^{37,38}.

При рассмотрении п. и. на пятнистых поверхностях предполагается, что поверхность состоит из набора площадок F_k с работой выхода φ_k . Формула (5) применяется для описания ионизации с поверхности каждого пятна, и ионизация суммируется по всем пятнам, как это делается в случае электронной эмиссии с пятнистых поверхностей^{39, 109}. При этом предполагается, что эмиссия каждого пятна не зависит от соседних пятен (поля у поверхности соответствуют нормальному эффекту Шоттки). Производя такое суммирование Цемель³⁶ получил следующее выражение для α_0 :

$$\alpha_0 = \left\{ \left(\sum_k \frac{F_k}{1 + \frac{g_0}{g_+} \frac{(1-r_0)}{(1-r_+)} \exp \frac{\varepsilon(V-\varphi_k)}{kT}} \right)^{-1} - 1 \right\}^{-1}. \quad (19)$$

Здесь α_0 соответствует ионному току, полученному экстраполяцией к полю $E=0$. Если поверхность однородна, то имеется лишь один член суммы в формуле (19), и она переходит в формулу (7).

Рассмотрим п. и. на пятнистых поверхностях при наличии поля, аналогично тому, как это сделано в работах^{37, 38}, полагая, что $E > 10^4$ в/см (область нормального эффекта Шоттки). При этом найдем выражения для экспериментально определяемой величины силы ионного тока с поверхности I^+ . Как следует из формул (3) и (13), в случае однородной поверхности

$$I^+ = \frac{\varepsilon F n_0 A}{A + \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V - \varphi - \psi)}, \quad (20)$$

где

$$\psi = \sqrt{\varepsilon E} + Ex_0 + \frac{E^2}{2\varepsilon} (a_0 - a_+).$$

В частном случае $\varepsilon(V - \varphi - \psi) \gg kT$ величиной A в знаменателе формулы (20) можно пренебречь при всех практически возможных T и тогда

$$I^+ \cong \varepsilon F n_0 A \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi + \psi - V). \quad (21)$$

Для пятнистой поверхности формула (20) приобретает вид

$$I^+ = \sum_k \frac{\varepsilon F_k n_0 A}{A + \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V - \varphi_k - \psi)}. \quad (22)$$

Из формулы (22) следует, что поле увеличивает ионный ток с любого пятна, как бы увеличивая работу выхода всех пятен на одну и ту же величину ψ . С ростом T при $E = \text{const}$ ионная эмиссия тех пятен, для которых $V - \varphi_k - \psi > 0$, должна возрасти и, наоборот, для пятен с $V - \varphi_k - \psi < 0$ — уменьшаться.

Разделим все пятна поверхности на две группы: на группу пятен, для которых справедливо соотношение $\varepsilon(V - \varphi_k - \psi) \gg kT$ (снабдим эти пятна индексом « m »); все остальные пятна будем отмечать индексом « i ».

Тогда формула (22) при использовании (21) примет вид

$$I^+ \cong \varepsilon A n_0 \left[\sum_m F_m \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi_m + \phi - V) + \sum_i \frac{F_i}{A + \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V - \varphi_i - \phi)} \right]. \quad (23)$$

Рассмотрим выражение (23) применительно к отдельным частным случаям п. и. При этом выясним следующие основные вопросы, подвергавшиеся экспериментальному обследованию:

1) какова температурная зависимость тока п. и.;

2) какова зависимость I^+ от E ;

3) какова возможность определения величины $A n_0$.

а) Случай $\varepsilon(V - \varphi_{k \max} - \phi) \gg kT$. В формуле (23) остается лишь первая сумма. Каждый из членов суммы растет экспоненциально с ростом T . Хотя сумма экспонент не может быть выражена одной экспонентой, однако зависимость $I^+ = f(T)$ может быть представлена в виде

$$I^+ = \varepsilon A^* \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi^* + \phi - V), \quad (24)$$

где

$$A^* = A n_0 \sum_m F_m \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi_m - \varphi^*). \quad (25)$$

Таким образом, графическая зависимость $\ln I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$, вообще говоря, не выражается прямой линией, поскольку $A^* = f(T)$. Однако зависимость A^* от T гораздо слабее, чем экспоненциального члена $\exp \frac{(\varphi^* + \phi - V)\varepsilon}{kT}$, так как в сумму формулы (25) входят члены с показателями экспонент разного знака.

Если график $\ln I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в узких температурных интервалах может аппроксимироваться прямой линией, то из ее углового коэффициента можно найти φ^* для данного температурного интервала. Величину φ^* можно назвать эффективной работой выхода пятнистой поверхности по отношению к ионизации и определить ее, как работу выхода такой эквивалентной однородной поверхности, для которой температурная зависимость ионного тока в заданном интервале температур с точностью до постоянного коэффициента выразится той же экспоненциальной зависимостью, что и для реальной пятнистой поверхности. Значение φ^* заключено в промежутке между $\varphi_{m \min}$ и $\varphi_{m \max}$ и зависит от соотношения площадей поверхности, занятых пятнами с разными φ_m .

Из формул (24) и (25) следует, что:

1) экстраполяция графиков $\ln I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ из разных температурных интервалов позволяет найти значение $\ln A^*$, соответствующее данному температурному интервалу. Вычислить произведение $A n_0$ невозможно, если неизвестно распределение пятен на поверхности.

2) Для элементов с разными потенциалами ионизации V [при условии $\varepsilon(V - \varphi_{m \max} - \phi) \gg kT$] в одном и том же температурном интервале φ^* и A^* одинаковы. Действительно, формула (24) для этого случая может быть приведена к виду

$$I^+ = \varepsilon A n_0 \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\phi - V) \sum_m F_m \exp \frac{\varepsilon}{kT} \varphi_m,$$

где последняя сумма, учитывающая влияние пятнистости, одинакова для элементов с разными V . Измеряя отношение токов $\frac{I_1^+}{I_2^+}$ для элементов с потенциалами ионизации V_1 и V_2 при одной и той же температуре T , в полях $10^4 < E < 10^6$ в/см, можно определить разность $V_2 - V_1$, так как

$$\frac{I_1^+}{I_2^+} = \frac{A_1 n_{01}}{A_2 n_{02}} \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V_2 - V_1). \quad (26)$$

3) Зависимость $I^+ = f(E)$ выражается формулой типа

$$I^+ = I_0^+ \exp \frac{\varepsilon}{kT} \phi, \quad (27)$$

где

$$I_0^+ = \varepsilon A^* \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi^* - V). \quad (28)$$

Так как I_0^+ не зависит от E , то графики $T \ln I^+ = f(\phi)$ при разных T должны представлять набор параллельных линий с постоянным угловым коэффициентом.

б) С л у ч а й $V - (\varphi_{h \min} + \psi) \leq 0$. В выражении (23) остается лишь вторая сумма и

$$I^+ = \varepsilon A n_0 \sum_i \frac{F_i}{A + \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V - \varphi_i - \psi)}. \quad (29)$$

В ограниченном интервале изменений T формулу (29) также можно заменить приближенной формулой

$$I^+ \cong \frac{\varepsilon n_0 F^*}{1 + \frac{1}{A^*} \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V - \varphi^* - \psi)}, \quad (30)$$

из которой следует выражение для эффективной степени ионизации α^* пятнистой поверхности (см. ф-лу (3)):

$$\alpha^* = A^* \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi^* + \psi - V). \quad (31)$$

Величина F^* в формуле (30) представляет площадь эффективной эмиттирующей однородной поверхности, которая, вообще говоря, может и не совпадать с площадью F реальной пятнистой поверхности. Температурный ход α^* определяется главным образом пятнами с минимальными φ_i . Поэтому φ^* в формуле (31) может оказаться близкой к φ_{ϕ}^* — работе выхода пятнистой поверхности, усредненной по термоэлектронному току.

Из формулы (29) следует, что с ростом T ток п.и. медленно уменьшается. Зависимость I^+ от E также слабая. Вообще ток I^+ может изменяться лишь в пределах от $\varepsilon n_0 F$ до $\varepsilon n_0 F \frac{A}{A+1}$, так как экспонента в формуле (29) изменяется в пределах от 0 до 1 при изменении T от 0 до ∞ .

Если $\varepsilon(\varphi_{i \min} + \psi - V) \gg kT$, то в знаменателе формулы (29) можно пренебречь экспоненциальными членами в сравнении с A ; тогда

$$I^+ \cong \varepsilon n_0 F \quad (32)$$

и практически не зависит от T и E в возможных интервалах их изменения. В этом случае происходит ионизация почти всех атомов, поступающих на поверхность, и по величине I^+ может быть найдена

величина n_0 . Соотношение (32) используется для определения температурной зависимости упругости пара легко ионизируемых элементов и впервые было применено Ленгмюром и Кингдоном для нахождения температурной зависимости упругости паров цезия¹.

в) Случай $\varphi_{k \min} + \psi < V < \varphi_{k \max} + \psi$. Этот случай наиболее общий. Величина ионного тока определяется формулой (23). При $\psi = \text{const}$ с ростом T все члены первой суммы в формуле (23) растут, а во второй сумме часть членов может расти, а часть — уменьшаться. Поэтому I^+ может быть как возрастающей, так и убывающей функцией T , в зависимости от потенциала ионизации атома и распределения пятен по поверхности. При изменении E может происходить перераспределение членов сумм, а следовательно, и изменение характера температурной зависимости тока: из возрастающей она может стать убывающей, и наоборот.

Может оказаться, что в некоторых частных случаях сложное выражение (23) в узких температурных интервалах также можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью и $\ln I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ графически представлять с достаточной точностью прямой линией с отрицательным угловым коэффициентом. В таких случаях также можно ввести эффективную работу выхода поверхности φ^* и рассчитывать I^+ по формуле (24). Но при этом, в отличие от (25),

$$A^* = An_0 \left[\sum_m F_m \exp \frac{\varepsilon(\varphi_m - \varphi^*)}{kT} + \sum_i \frac{F_i}{A \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi^* + \psi - V) + \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi^* - \varphi_i)} \right]. \quad (33)$$

Очевидно, в этом случае температурная зависимость A^* выражена слабо. Вообще же график $\ln I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при $\psi = \text{const}$ может отклоняться от прямой линии и быть вогнутым или выпуклым по отношению к оси абсцисс, в зависимости от характера температурной зависимости A^* .

На основании формул (24) и (33) можно сделать следующие общие заключения:

1) если график $\ln I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ позволяет найти φ^* и A^* , то найти произведение An_0 при этом нельзя;

2) распределение слагаемых по суммам в формулах (23) и (33) зависит не только от значений φ_k , но также и от потенциалов ионизации атомов. Поэтому, в противоположность частному случаю «а», в общем случае φ^* и A^* различны при ионизации разных элементов на одной и той же поверхности;

3) ионный ток может быть как возрастающей, так и убывающей функцией T . Более того, в зависимости от соотношения членов сумм в формулах (23) и (33), убывание I^+ с ростом T может смениться последующим возрастанием;

4) как следует из формулы (24), с ростом E наклон графиков $\ln I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ должен уменьшаться. Если возрастание E приводит к перераспределению членов в суммах, то изменяется температурная зависимость тока, и φ^* уменьшается. Таким образом, $\varphi^* = f(E)$. Если A^* медленно изменяется при изменении E , то при $T = \text{const}$ зависимость $I^+ = f(E)$ также может быть представлена формулами (27) и (28), однако угловой коэффициент графиков $T \ln I^+ = f(\psi)$ будет меньшим, чем в частном случае «а», так как с ростом E знаменатели всех членов второй суммы в формуле (33) возрастают, и A^* убывает.

Общий краткий итог рассмотрения п. и. на поверхностях с неоднородной работой выхода сводится к следующему:

1. Формула Ленгмюра — Саха в форме (5) или (13) не применима к описанию п. и. атомов на пятнистых поверхностях.

2. Температурная зависимость тока п. и. при ионизации на поликристаллических металлических поверхностях определяется эффективной работой выхода поверхности φ^* . При этом $\varphi^* = f(T, E, V)$ для одной и той же поверхности и принципиально не совпадает с φ_s^* .

3. В поставленных до настоящего времени опытах по п. и. на неоднородных поверхностях определялась величина A^* [формулы (25) и (33)], а не величина $A^{11, 12, 40-47}$. Отождествление этих величин не оправдано.

5. Пороги в температурной зависимости тока п.и.

Проведенное рассмотрение п. и. предполагает, что степень адсорбционного покрытия поверхности адатомами ионизируемого элемента мала при всех T и учитывает лишь неоднородность поверхности металла, не зависящую от температуры. В этих предположениях, в случае $\varepsilon(\varphi_{k \min} + \psi - V) > 0$, как следует из формулы (22), наибольший ток п. и., равный $\varepsilon n_0 F$, должен наблюдаться при $T = 0$. Если $\varepsilon(V - \varphi_{k \max} - \psi) > 0$, то с ростом температуры поверхности ток должен возрастать от $I^+ = C$ при $T = 0$. Однако в реальных условиях опытов при снижении T начинается адсорбция ионизируемых атомов на поверхности металла. Вследствие этого изменяются значения φ_k , и приведенные выше формулы не могут применяться. При ионизации щелочных металлов Cs, Rb и K на поверхности W в области $T \sim 800 - 1000^\circ \text{K}$ ионный ток резко убывает. Пороговые температуры ионизации T_0 , начиная с которых наблюдаются измеримые ионные токи, различны для разных пар атом — поверхность, так как при постоянном потоке атомов к поверхности n_0 определяются теплотой испарения l адатомов с поверхности.

Концентрация N адатомов на поверхности при температуре T связана с потоком атомов n_0 в стационарном случае соотношением⁸⁵:

$$n_0 = N \left(C \exp \frac{-(l_+ - \psi_1)}{kT} + D \exp \frac{-(l_0 + \psi_2)}{kT} \right),$$

где C и D — коэффициенты, слабо зависящие от температуры, l_+ и l_0 — изотермические теплоты испарения иона и атома соответственно, а ψ_1 и ψ_2 — поправки к ним при наличии у поверхности электрического поля. Таким образом, $N = f(n_0, l_+, l_0, E, T)$. Если ограничиться областью полей до $E \cong 10^6 \text{ в/см}$, то

$$n_0 = N \left(C \exp \frac{-(l_+ - \varepsilon V - \psi_1)}{kT} + D \exp \left(-\frac{l_0}{kT} \right) \right). \quad (34)$$

Первый член суммы в формуле (34) характеризует скорость испарения адатомов в ионном состоянии, а второй — в атомном состоянии. При понижении T , как следует из формулы (34), если $n_0 = \text{const}$, то N , а следовательно, и степень покрытия θ поверхности адатомами возрастают, и условия ионизации на поверхности непрерывно изменяются. В случае ионизации атомов щелочных металлов на W увеличение θ приводит к понижению значений φ_k .

Если $(V - \varphi_{k \min} - \psi) < 0$, уменьшение φ_k вызывает уменьшение I^+ (см. (29)), хотя понижение T при $\varphi_k = \text{const}$ должно приводить к медленному росту тока I^+ . В результате ток I^+ при некоторой температуре

проходит через максимум, после которого начинает резко падать, так как N и θ экспоненциально зависят от T . При небольшом уменьшении T величины φ_k уменьшаются настолько сильно, что условие $(V - \varphi_{k \min} - \psi) < 0$ может перейти в условие $(V - \varphi_{k \max} - \psi) > 0$. При $T = T_0$ степень покрытия $\theta \approx 1$ и наблюдается порог ионизации. Для данной пары металл — адатом T_0 , естественно, зависит от n_0 и E . Как следует из формулы (34), с ростом n_0 (при $E = \text{const}$) T_0 также растет, а с ростом E при $n_0 = \text{const}$ — убывает.

Если $(V - \varphi_{k \min} - \psi) < 0$, то адатомы испаряются, в основном в ионном состоянии. Тогда вторым слагаемым в формуле (34) можно пренебречь и считать

$$n_0 \cong NC \exp \frac{-(l_+ - \varepsilon \sqrt{\varepsilon E})}{kT}. \quad (35)$$

Последняя формула предполагает, что степень покрытия поверхности мала. Поэтому она описывает, вообще говоря, условия испарения, соответствующие начальным участкам убывающих токов. При больших θ она может описывать условия испарения на участках поверхности, не покрытых адатомами. Опыты с электронными и ионными проекторами указывают на то, что при $\theta < 1$ адатомы на поверхности располагаются преимущественно отдельными пятнами.

Можно полагать, что при перемещении порогов, вызванном изменением n_0 или E , равным токам в припороговых областях соответствуют равные N и θ ; тогда при $I^+ = \text{const}$ и $n_0 = \text{const}$ из (35) получаем

$$\frac{l_+ - \varepsilon \sqrt{\varepsilon E}}{kT_0} = \text{const}. \quad (36)$$

Таким образом, пороговые температуры должны линейно убывать с ростом \sqrt{E} .

Если $(V - \varphi_{k \max} - \psi) > 0$, то увеличение N и θ , приводящее к уменьшению φ_k , вызывает более крутое падение тока, чем следует по формуле (24). Пороговые T также растут с ростом n_0 , но, в отличие от предыдущего случая, практически не зависят от E , так как адатомы при любых степенях покрытия θ испаряются в основном в атомном состоянии и $n_0 \cong ND \exp \left(-\frac{l_0}{kT} \right)$, а l_0 в рассматриваемом диапазоне полей не зависит от E .

В общем случае $\varphi_{k \min} + \psi < V < \varphi_{k \max} + \psi$ также должны наблюдаться температурные пороги ионизации. В характере изменений T_0 как функции E здесь может быть сходство с каждым из рассмотренных выше частных случаев, в зависимости от того, какая из сумм в формуле (23) является определяющей. Перераспределение членов в суммах формулы (23) с ростом E может привести к относительному увеличению смещения пороговых T_0 при больших значениях E .

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ ПО ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ

За тридцать пять лет, истекших после открытия явления п. и., исследование этого вопроса шло не только в направлении изучения основных физических закономерностей самого явления, но и в направлении изучения его применительно к использованию для решения ряда физико-химических и практических задач. Среди них можно, прежде всего, назвать изучение с помощью п. и. физико-химических характеристик адсорб-

ционных покрытий металлов, определение атомных констант (V , l_0 , l_+ и энергии сродства к электрону εS), применение явления п. и. для создания ионных источников и чувствительных индикаторов мало интенсивных молекулярных и атомных пучков.

В настоящем обзоре мы в основном рассмотрим работы по исследованию физических закономерностей п. и.

6. Методика исследования положительной поверхностной ионизации

Наиболее полно исследована п. и. щелочных металлов на поверхности тугоплавких металлов, особенно поликристаллического вольфрама. Что касается однородных поверхностей, то имеется лишь одно качественное наблюдение ионизации атомов Na на отдельных гранях монокристалла W, предпринятое с целью оценки работы выхода грани (110)⁴⁸.

В большинстве работ исследовалась температурная зависимость тока $I^+ = f(T)$ и сравнивалась с формулой (5), справедливой лишь для однородных поверхностей. Изучалась также зависимость $I^+(E)$. Кроме того, длительное время дискутировалось несоответствие экспериментально определяемой величины A с предсказываемой теорией.

Измеряемыми в опытах величинами являются I^+ , n_0 , T , φ и E . Естественно, надежность экспериментальных результатов определяется точностью определения указанных величин.

В простейшем виде экспериментальный прибор для изучения п. и. представляет собой цилиндрический диод, накаленная нить в котором является ионизирующей поверхностью. Окружающий нить цилиндрический коллектор обычно делается из трех коаксиальных с нитью цилиндров, средний из которых является измерительным, а два крайних — охранными. В зависимости от знака разности потенциалов нить — цилиндр на коллектор могут собираться электроны или положительные ионы с нити. Ионный ток $I^+ = \varepsilon n_+$ в цепи нить—коллектор измеряется соответствующим прибором. Однако следует иметь в виду, что при измерении ионного тока показания прибора складываются из ионного тока с нити, фотоэлектронного тока с внутренней поверхности цилиндра на нить и тока вторичных электронов с коллектора, выбиваемых положительными ионами. Так как фототок резко возрастает с ростом температуры нити, а вторичная электронная эмиссия растет с ростом электрического поля, то при отсутствии надежных мер борьбы со вторичными токами получаемые в опытах зависимости $I^+ = f(T)$, $I^+ = f(E)$ и значения n_0 могут быть существенно неправильными. При повышенных давлениях паров металла в приборе на величину тока I^+ влияют также процессы, связанные с прохождением тока через газ.

Наиболее трудно в опытах определяется величина n_0 . Применяются два способа подачи атомов на нить: 1) из пара; 2) в виде молекулярного пучка (в последующем изложении мы для краткости будем пользоваться терминами «метод пара», и «метод молекулярного пучка»). Все ранние исследования по п. и. щелочных металлов были выполнены первым способом. Для этого в вакуумный прибор вводилось небольшое количество очищенного перегонкой в вакууме щелочного металла. Нагреванием всего прибора в термостате до температуры t в нем создавали нужную упругость паров щелочного металла. Разумеется, этот метод вообще пригоден лишь для легколетучих элементов. Если известна зависимость упругости паров p от температуры t термостата, то по формулам кинетической теории легко подсчитать и величины $n_0 = f(t)$. Однако зависимости $p = f(t)$ известны для щелочных металлов лишь с точностью до нескольких

десятков процентов, а поэтому и величины n_0 , таким образом, определяются весьма ненадежно. Это приводит к получению неправильных значений коэффициента ионизации β ; для установления же зависимостей $I^+ = f(T)$ и $I^+ = f(E)$ знания абсолютных значений n_0 не требуется. Необходимо лишь, чтобы в процессе измерений n_0 оставалось постоянным. Это требование сводится к тщательному обеспечению постоянства температуры термостата, так как упругость паров щелочных металлов резко зависит от t . При этом следует иметь в виду, что при изменении в широких пределах температуры T нити изменяется тепловой режим в приборе, а вместе с тем и количество атомов, испаряемых с поверхности измерительного цилиндра и арматуры прибора. Это обстоятельство следует учитывать даже при использовании нитей малого диаметра. Однако обычно оно не принималось во внимание.

В методе молекулярного пучка, впервые примененном в работах ^{32, 11}, пары испытуемого элемента выходят через малое отверстие из специальной печки, проходят через систему диафрагмирующих щелей и поступают на нить в виде узкого ленточного пучка. В измерительном цилиндре делаются щели таких размеров, чтобы пучок, проходя через цилиндр, не попадал на его стенки. Доступ пучка на нить можно, по желанию, прекращать и снова возобновлять с помощью специальной управляемой заслонки. В этом способе при определении I^+ , как разности показаний измерительного прибора при открытом и перекрытом пучке, в значительной степени исключается влияние фототока, а также влияние на величину n_0 дополнительной теплоотдачи с нити. Искажения же зависимости $I^+ = f(E)$ целиком остаются и при использовании метода молекулярного пучка, если не принимаются специальные меры для удержания вторичных электронов на поверхности цилиндра. Такими мерами являются применение осевого магнитного поля, впервые введенное Моргулисом ²³, и устройство специальных задерживающих вторичные электроны сеток большой прозрачности ³⁷. Последний способ, с нашей точки зрения, значительно надежнее.

Температура вольфрамовой нити T определяется или с помощью оптического пирометра или же, как в большинстве работ по п. п. и. на вольфраме, по известным таблицам ⁴⁹⁻⁵¹, связывающим T нити с током ее накала. Однако следует помнить, что данные таблиц относятся лишь к вольфраму высокой степени чистоты, подвергнутому вполне определенному режиму тепловой обработки ⁵¹. Расхождение между пирометрической и табличной температурами в случае обычных технических сортов вольфрама может достигать ⁵³ значений $\sim 200^\circ$. Впервые это обстоятельство было отмечено Майер ⁵², но не принималось во внимание в большинстве последующих работ. При изучении п. п. и. методом пара следует учитывать также излучение термостата, особенно при низких T ⁴².

Во всех работах по п. п. и. для определения величины φ использовались либо ее табличные значения, найденные из наклона графиков Ричардсона—Дэшмана для тока термоэлектронной эмиссии, или же это определение производилось непосредственно в используемом экспериментальном приборе. Как показано Добрецовым ¹⁰⁹ и в монографии Херинга и Никольса ³⁹, в случае поверхностей с неоднородной работой выхода из графиков Ричардсона—Дэшмана определяется усредненная по электронному току работа выхода φ_0^* :

$$I_0 = \sum_k B_k F_k T^2 \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V\sqrt{\varepsilon} E - \varphi_k) = B^* T^2 \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V\sqrt{\varepsilon} E - \varphi_0^*) \dots \quad (37)$$

Здесь B_k — термоэмиссионная постоянная « k »-го пятна с работой выхода

φ_k , I_0 — электронный ток, эмитируемый поверхностью,

$$B^* = \sum_k B_k F_k \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi_0^* - \varphi_k) \dots \quad (38)$$

Величина E рассчитывается по формуле для цилиндрического конденсатора. Однако ввиду возможной шероховатости поверхности нити соответствие расчетного значения E истинному следует экспериментально проверять. Прямой способ такой проверки отсутствует. Косвенным способом может служить измерение электронного эффекта Шоттки. Совпадение полученного с его помощью значения геометрического коэффициента k с расчетным по формуле $E = ku$, где u — приложенная разность потенциалов между нитью и коллектором ионов, дает некоторую уверенность в отсутствии острий на поверхности нити и в правильности определения ее температуры.

7. Положительная поверхностная ионизация атомов Cs, Rb и K на W в слабых электрических полях

Потенциалы ионизации атомов цезия, рубидия и калия равны соответственно 3,87, 4,10 и 4,32 в. Для вольфрама, как указывалось, $\varphi_{k\min} = 4,2-4,4$ в, а $\varphi_{k\max}$ лежит в пределах 5,3—6,0 в. Поэтому, хотя п.п.и. Cs, Rb и K на поликристаллическом вольфраме должна описываться общими формулами (22) или (23), следует ожидать, что приближенно зависимость $I^+ = f(T)$ для этих элементов можно выразить формулой типа (29) или (30). Это приближение наиболее оправдано в случае ионизации Cs на W.

Положительная поверхностная ионизация Cs, Rb и K на поликристаллическом W была исследована давно и наиболее полно 1,9, 52, 54—59, 42, 11, 40, 12. Отдельные исследования произведены на других поликристаллических поверхностях (Mo, Ta⁵² и Re⁴²). Поверхностную ионизацию атомов щелочных металлов на Pt мы рассмотрим в отдельном параграфе.

В ранних работах исследования производились методом паров и поэтому охватывали только область температур от начала появления ионного тока до $\sim 1700^\circ \text{K}$ (при более высоких T фототок с коллектора становился уже значительным).

Типичный вид зависимости ионного тока от температуры приведен на рис. 6. Начиная от T 1200—1300° K, наблюдаемая зависимость $I^+ = f(T)$ качественно согласовывалась с формулами (5), (7) и (30), и ток либо не зависел от температуры, либо слабо уменьшался с ее ростом. Наблюдались резкое падение ионного тока в области низких температур, пороги ионизации и смещение пороговых температур с изменением упругости паров щелочного металла, в соответствии с изложенным в § 5. Количественное сравнение опытных данных ранних работ с теорией не представляется возможным. Это было сделано лишь в работах Коупли и Финса 11, 12, 40.

Коупли и Финс исследовали ионизацию атомов K на чистом и окисленном вольфраме методом молекулярного пучка и измерили $I^+ = f(T)$ до $T = 2800^\circ \text{K}$. Вакуумные условия и режим тренировки прибора в опытах

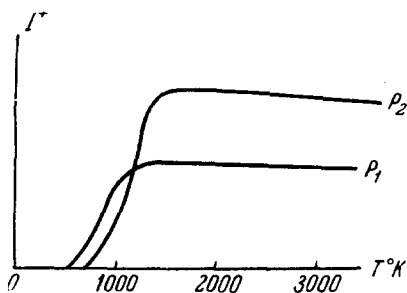


Рис. 6. $I^+ = f(T)$ при ионизации атомов Cs на W⁹. Упругость пара $P_2 > P_1$.

этих авторов позволяли считать поверхность свободной от адсорбированных атомов. Величина n_0 определялась по ионному току с окисленной нити в предположении стопроцентной ионизации на ней (режим испарителя поддерживался одинаковым при измерении токов как с вольфрамовой, так и с окисленной нити). Разность токов $I_{W-O}^+ - I_W^+$ позволяла найти n и $\alpha = \frac{n_+}{n}$. График полученной зависимости $\lg \alpha = f\left(\frac{1}{T}\right)$ представлен на рис. 7 (1). Экспериментальные точки хорошо легли на прямую (1) на участке, изображенном сплошной линией. Из наклона этой прямой, приведенной к $E = 0$, пользуясь формулой (5), авторы нашли $\varphi = 4,52$ э [авторы приводят и более общую формулу (7), но, ссылаясь на работу⁵⁹, предполагают $\left(\frac{1-r_+}{1-r}\right) = 1$]. Полученное значение φ близко к φ_0^* для W. На этом основании Копли и Фипс предложили считать способ определения φ по угловому коэффициенту графика $\lg \alpha_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ независимым способом определения работы выхода поверхности. Прямую $\lg I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ Копли и Фипс экстраполировали к $T = \infty$ и нашли $A \cong 1$ вместо теоретического значения $A = \frac{1}{2}$ (прямая 2 на рис. 7). Это расхождение авторы, одновременно с Рейманом⁴¹, объяснили предположением о температурной зависимости работы выхода вольфрама в виде $\varphi = \varphi_0 + \gamma T$. При

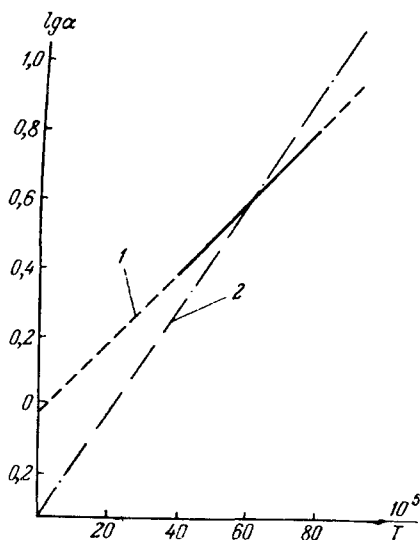


Рис. 7. Зависимость $\lg \alpha = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при ионизации K на W^{12} .
 $F = 3350$ в/см.

этом при ионизации на W атомов различных элементов в одном и том же температурном интервале величина γ получалась различной⁴⁴.

К работам Копли и Фипса можно сделать следующие замечания:

1. Предположение об окислении всей поверхности W и о равенстве $\beta = 1$ при ионизации K на окисленном вольфраме, а также и предположение о том, что при $T = 1640^\circ \text{K}$ (контрольная точка) поверхность свободна от покрытия кислородом, требуют доказательств. Так как $n = n_0 - n_+$ при ионизации K на W мало, то ошибки в определении n_0 и n_+ приводят к большим ошибкам в величинах n и α_0 .

2. Формула (5) не применима для описания п.п.и. на поликристаллическом W. Авторы определяли температурную зависимость $\alpha_0^* = f(T)$ — формула (31). Найденное ими значение A^* должно отличаться от $A = \frac{g_+}{g_0}$ и, таким образом, вычисление температурного коэффициента работы выхода вольфрама не оправдано.

8. Положительная поверхностная ионизация атомов Na и Li на W в слабых полях

Потенциалы ионизации атомов Na и Li равны 5,14 и 5,40 э соответственно. Поэтому при ионизации их на W $\varphi_0^* < V$. Однако следует учитывать неоднородность работы выхода поликристаллического вольфрама, а также иметь в виду, что работа выхода грани 110 по данным

разных исследований лежит в пределах до 6 e и, возможно, превышает потенциалы ионизации атомов Na и Li. Вклад ионизации на этой грани в ионную эмиссию может оказаться основным, особенно при низких T , если, конечно, площадь, занимаемая этой гранью на поверхности, не слишком мала. Поэтому и в данном случае следует применять общую эмиссионную формулу (23) и только как грубое приближение, более точное в случае Li, чем Na, — формулу (24). Первые исследования п.п.и. Na на W произведены в работах^{23, 32, 42}.

Моргулис²³ проводил опыты в парах Na, но применял осевое магнитное поле для подавления фотоэлектронного тока. Добрецов³² применил метод молекулярного пучка, и поэтому практически его результаты свободны от фотоэлектронных помех. Вакуумные условия в опытах обоих авторов не могли гарантировать отсутствия отравления поверхности содержащими кислород газами, по крайней мере в области температур до 1700—1800° K.

Строя графики $\lg I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для ионизации атомов Na на W, Добрецов нашел $\varphi - V = -0,56$ e , что дает значение $\varphi = 4,58$ e , практически совпадающее с φ_0^* . Такое хорошее согласие, противоречащее предсказаниям теории ионизации на пятнистых поверхностях, может быть объяснено либо неправильным определением температур нити с помощью таблиц, либо тем, что поле E у нити было небольшим, и имел место аномальный эффект Шоттки, при котором сглаживается неоднородность пятнистой структуры работы выхода поверхности. Действительно, в более поздних работах отмечается, что φ^* при ионизации Na на W значительно превышает φ_0^* ^{60, 61, 33, 37}.

На графиках $\lg I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области температур $< 1700^\circ$ K наблюдались отклонения от монотонного хода кривых в случае ионизации атомов Na на W. В более поздних работах^{31, 33} указывается, что по мере улучшения вакуума в приборе наблюдавшиеся максимумы ионного тока вырождаются в площадки, которым соответствует слабое изменение тока в области $T = 1200 - 1700^\circ$ K (рис. 8). Появление указанных площадок легко объяснить естественной неоднородностью работы выхода³³. Отметим, что к искривлению графика $\lg I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области $T < 1700^\circ$ K может привести также и наличие примесей Cs, Rb и K к натрию. На рисунке 9 приведены расчетные значения $\lg I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для ионизации атомов Na на идеальной однородной поверхности металла с $\varphi = 4,5$ e (кривая 1), примеси 1% калия (кривая 2) и кривая суммарной ионизации (3), представляющая логарифм суммы ионных токов натрия и примеси калия. Кривая (3) обнаруживает характерную площадку.

В работе Романова и Стародубцева³³ была исследована п. п. и. Na на W как методом пара, так и методом молекулярного пучка, в области T до 2100° K в первом случае (при более высоких температурах с помощью осевого магнитного поля не удавалось полностью исключить фототоки) и до 2500° K во втором случае. Вакуум в приборе был лучшим, чем в пре-

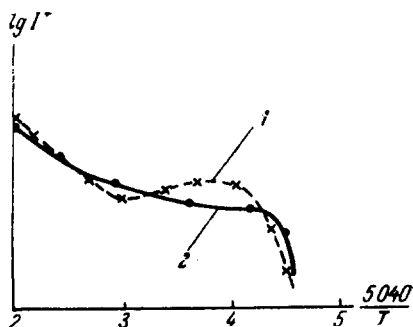


Рис. 8. Зависимость $\lg I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при ионизации Na на W³³. Давление остаточных газов в приборе. 1— 10^{-6} тора; 2— 10^{-7} тора.

дыдущих работах. Было убедительно показано, что абсолютные величины ионных токов при $T > 1200^\circ \text{K}$ больше расчетных величин по формуле (5) при использовании значения $\varphi = \varphi_0^*$. Полученные результаты были правильно объяснены при помощи представлений о естественной неоднородности работы выхода поликристаллической вольфрамовой нити. Была подобрана пятнистая поверхность определенного состава и для нее получены графики $\lg I^+ = f \frac{1}{T}$, близко передающие ход этой экспериментально наблюдаемой зависимости. Указанный состав пятен, однако, может быть, и не

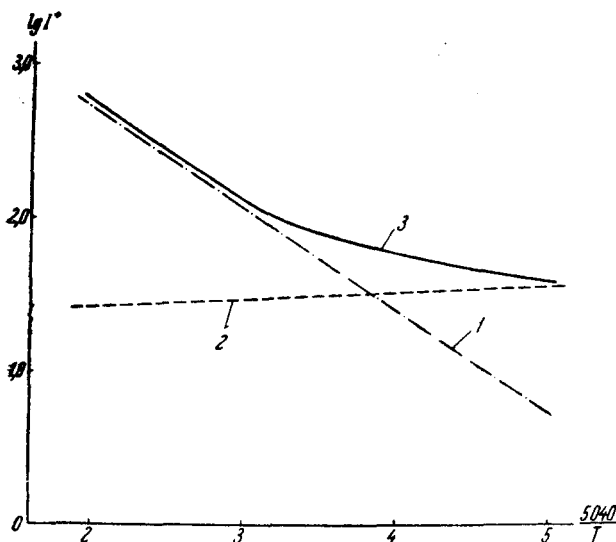


Рис. 9. Зависимость $\lg I^+ = f \left(\frac{1}{T} \right)$ при ионизации натрия с примесью 1% калия на однородной поверхности с $\varphi = 4,5 \text{ в.}$

соответствует действительно имевшему место из-за: 1) возможных ошибок в измерении токов и температур (вторичные токи не исключались полностью, а температуры нитей с кремниевыми-щелочными присадками определялись по таблицам); 2) недостаточно сильных полей у поверхности нити (область аномального эффекта Шоттки, так что эмиссию отдельных пятен нельзя было считать независимой от соседних пятен); 3) небольшой примеси атомов К к Na.

Добрецов исследовал также п. п. и. атомов Na на Mo и торированном вольфраме^{32,62}. Для Mo результаты аналогичны полученным для п. п. и. на W. Исследования п. п. и. атомов Na на W—Th убедительно показали, что в случае пятнистой поверхности ионизация происходит главным образом на пятнах с большими φ_h . Это же для W—Th-поверхности наглядно было продемонстрировано Моргулисом в 1940 г. при помощи цилиндрического ионного проектора⁶³. Однако, как уже указывалось, надлежащие выводы из этих работ сделаны не были при дальнейших исследованиях п. п. и. на сложных поверхностях.

Положительная поверхностная ионизация атомов Li на поликристаллическом W изучалась Романовым и Стародубцевым^{64,34}. В ранней работе⁶⁴ авторы считали формулу (5) применимой к описанию п. п. и. лития на поликристаллическом W; методика и результаты работы³⁴ аналогичны таковым в работе³³, и все соображения, высказанные при изложении работы³³, могут быть отнесены и к работе³⁴.

9. Положительная поверхностная ионизация молекул щелочно-галогидных солей на вольфраме в слабых полях

Исследования п. п. и. щелочно-галогидных солей были проведены Фипсом с сотрудниками^{65,43,44}, Стародубцевым^{66,28} и другими. При этом были измерены температурные зависимости ионного тока $I^+ = f(T)$ многих солей и установлено, что при высоких температурах эти зависимости близки к таковым для соответствующих атомов щелочных металлов. Типичные кривые $I^+ = f(T)$ для ионизации калия и галогенидов калия на W, измеренные методом молекулярного пучка⁶⁷, приведены на рис. 10. Из сравнения хода кривых для ионизации K и молекул KX следует, что ионизация во всех случаях начинается практически при одной и той же температуре поверхности T_0 , резко возрастает с ростом температуры, достигает максимума при 1200—1300° K и далее медленно спадает. В случае ионизации молекул KX в области от 1200 до 1700—1800° K уменьшение тока с ростом температуры происходит медленнее, чем в случае ионизации атомов калия.

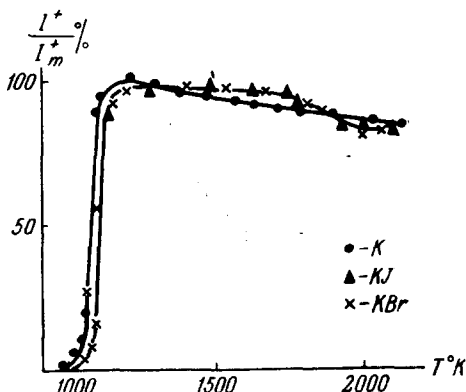


Рис. 10. Кривые ионизации на W атомов K и молекул KJ и KBr⁶⁷.

Определение коэффициента β для атомов и молекул солей, выполненное Стародубцевым⁶⁶, а также Циммом и Майером⁶⁸, показало, что в пределах точности опытов (порядка десятков процентов) β для солей имеет такую же величину, как и для атомов. Масс-спектрометрическим определением состава положительных ионов установлено, что при ионизации солей, как и в случае атомов щелочных металлов, образуются только атомные ионы щелочного металла⁶⁰.

Указанные факты заставляют предположить, что на поверхности вольфрама при температурах ионизации молекулы полностью диссоциированы на атомы. Атомы щелочного металла и галогена связаны адсорбционными силами с поверхностью, но при малых покрытиях между собой взаимодействуют слабо. Резкое уменьшение ионного тока в области пороговых значений T объясняется образованием или слоя W—M в случае ионизации щелочного металла, или слоя W—X—M в случае молекул солей, с малым значением работы выхода. Различие в ходе кривых ионизации металла и солей в области от 1200 до 1800° K можно объяснить тем, что при этих температурах атомы галогена еще удерживаются на поверхности, образуя двойной слой W—X с большей, чем у чистого вольфрама работой выхода. При $T > 1800^\circ$ K атомы галогена (за исключением, вероятно, фтора, который удерживается на W до более высоких температур) практически полностью слетают с W, и ионизация солей следует тем же закономерностям, что и ионизация свободных атомов щелочного металла.

Высказанное заключение о каталитическом действии поверхности W на степень диссоциации молекул MX, как мы увидим из дальнейшего, подтверждается и опытами по о. п. и. солей. В некоторых исследованиях по п. и. солями пользовались как источником атомов щелочного металла или галогена.

10. Положительная поверхностная ионизация атомов щелочных металлов и молекул щелочно-галогидных солей на платине в слабых полях

Положительная поверхностная ионизация атомов щелочных металлов на Pt изучалась в работах^{31,61}, а щелочно-галогидных солей — в работе⁶⁹. Для платины $\varphi_s^* \cong 5,5$ в и превышает потенциалы ионизации всех щелочных металлов. Значения φ_k отдельных граней кристаллической Pt не известны.

Было обнаружено, что ионный ток при п. п. и. на Pt значительно меньше ожидаемого по формуле (5), особенно при ионизации щелочно-галогидных солей (рис. 11 и 12); β уменьшается с

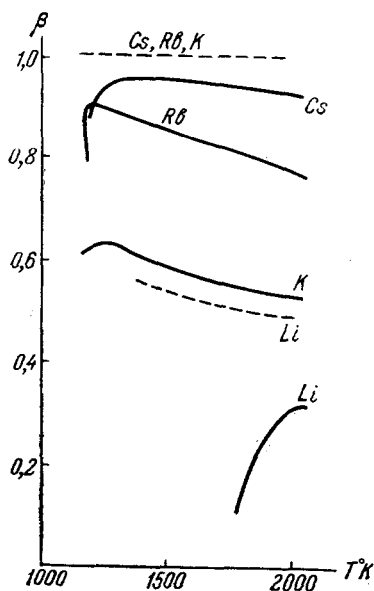


Рис. 11. Ионизация атомов Li, K, Rb и Cs на Pt. Пунктирные кривые расчетные⁶¹.

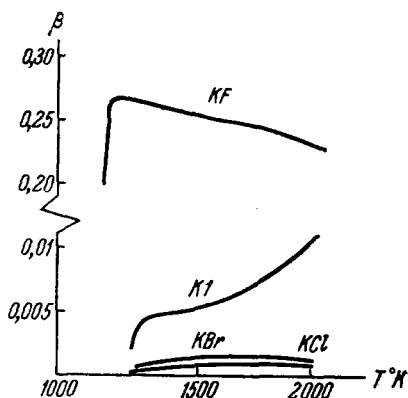


Рис. 12. Ионизация галогидных солей калия на Pt⁶⁹.

увеличением упругости пара щелочного металла. Так как следует ожидать, что $\varphi^* > \varphi_s^*$, а возможные вторичные эффекты на электродах могут привести к преувеличению измеряемых токов по сравнению с истинными, то получение очень низких коэффициентов ионизации щелочных металлов на Pt следует связывать с особенностями платиновой поверхности по отношению к адсорбции и ионизации щелочных металлов. Авторы цитированных работ объяснили полученные ими результаты с помощью различных физических гипотез.

Ким Хен Бон и Сокольская, наблюдавшие более высокие пороговые температуры при ионизации Na на Pt, чем в случае Na на W, предположили, что теплота адсорбции Na на Pt очень высока, и слой Na на Pt удерживается вплоть до температур, при которых происходит интенсивное испарение Pt; кроме того, адсорбция Na и Pt носит характер хемосорбции, а слой Pt—Na обладает полупроводниковыми свойствами. Как уже указывалось в § 3, если уровень валентного электрона оказывается лежащим против запрещенной зоны полупроводника, то ионизация мало вероятна, хотя найденные значения φ_s^* могут быть большими.

Работы Дэйтца и Тэйлора произведены с большой экспериментальной тщательностью с платиной высокой степени чистоты методом молекулярного пучка. Для объяснения низких значений β эти авторы предположили, что имеет место значительное отражение от поверхности Pt

поступающих на нее частиц. Введя коэффициент отражения r_i для этих частиц, Дэйтц и Тэйлор привели формулу (7) к виду

$$\beta = \frac{n_+}{n_0} = (1 - r_i) \left[1 + \frac{g_0}{g_+} \frac{(1 - r_0)}{(1 - r_+)} \exp \frac{e}{kT} (V - \varphi) \right]^{-1}. \quad (39)$$

По мнению авторов работы, высоким значениям r_i должна соответствовать либо очень маленькая теплота адсорбции атомов на поверхности металла, что противоречит предположению Ким Хен Бона и Сокольской³¹, либо необходимо признать малую вероятность электронных переходов в случае адатом—платина; как следует из рис. 11, эта вероятность должна уменьшаться при переходе от Cs к калию.

При п. п. и. на Pt галоидных солей калия коэффициенты r_i достигали 99% для KCl и KBr и около 75% для KF, т. е. β при ионизации солей на платине очень мал.

Следует признать, что п. п. и. на платине требует дальнейшего исследования.

11. Поверхностная ионизация других элементов и других соединений в слабых электрических полях

Многими опытами установлено, что и другие элементы и химические соединения способны ионизоваться на поверхности с образованием атомных ионов^{10,70-72,74-77,105}. Подробные исследования таких случаев ионизации, однако, как правило, проведены не были, и мы ограничимся в основном кратким перечислением работ в этом направлении. Главным образом была исследована п.п.и. атомов щелочно-земельных элементов и некоторых редкоземельных элементов^{70,110-112}.

Положительная поверхностная ионизация атомов Ba ($V=5,19$ e) на W изучалась в работах^{71,72} и особенно тщательно Морозовым¹⁰. В работе⁷² было наблюдеено отсутствие температурного хода ионизации атомов Ba на W в интервале $T=2000-2600^\circ$ K, что было интерпретировано автором как признак стопроцентной ионизации. Возможно, однако, что Ba был недостаточно чистым и содержал примесь атомов щелочных металлов, а в приборе имелись следы кислорода. Морозовым¹⁰ при обработке результатов опытов с использованием формулы (5) были учтены статистические суммы, соответствующие возбужденным состояниям атомов и ионов Ba. Однако в то время как наклон теоретической прямой $\lg I^+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ дает значение $V - \varphi = 0,54$ e, наклон экспериментально полученного графика был 0,39 e. Это несоответствие объясняется неучетом пятнистой структуры работы выхода W. По данным работы Морозова можно заключить, что в его опытах при ионизации Ba на W $\varphi^* = 4,8$ e.

В работе⁷³ было предложено при детектировании атомных пучков Li использовать п. и. на W, на который направляется непрерывный поток кислорода, обеспечивающий достаточную скорость окисления вольфрама при высоких температурах. Применяя такой способ повышения работы выхода поверхности, Сженов наблюдал п. п. и. атомов Ca ($V=6,09$ e), Mg ($V=7,61$ e) и Sr ($V=5,67$ e)⁷⁴.

В работе⁷⁵ наблюдались чрезмерно большие ионные токи при ионизации атомов Ca и Mg на вольфраме в присутствии кислорода. Плотность тока достигала $5-6 \frac{\text{ма}}{\text{см}^2}$. Авторы работы предположили, что на поверхности W в условиях их опытов образуется слой окислов ионизуемых элементов, и сравнили полученные результаты с предсказываемыми форму-

лой (5) в предположении, что $\varphi = \varphi^*$, чего, конечно, делать нельзя. В последующей работе тех же авторов⁷⁶, выполненной с использованием более совершенной масс-спектрометрической методики измерения ионных токов, было показано, что большие токи в работе⁷⁵ могли быть вызваны наличием примеси атомов щелочных металлов к Mg и Ca. Кроме того, специальными опытами авторы работы⁷⁶ доказали, что при $T > 1800^\circ \text{K}$ окислы MgO разлагаются на поверхности вольфрама. Основным результатом работы⁷⁶ является обнаружение значительной ионизации атомов Mg на W только при высоких температурах последнего и установление экспоненциального закона температурной зависимости коэффициента ионизации. Оценка по данным работы величины φ^* при ионизации Mg на W дает значение $\sim 4,8 \text{ в}$.

В работе Бакулиной и Ионова⁷⁷ исследована температурная зависимость п.п.и. атомов урана на W при ионизации молекул солей UCl_4

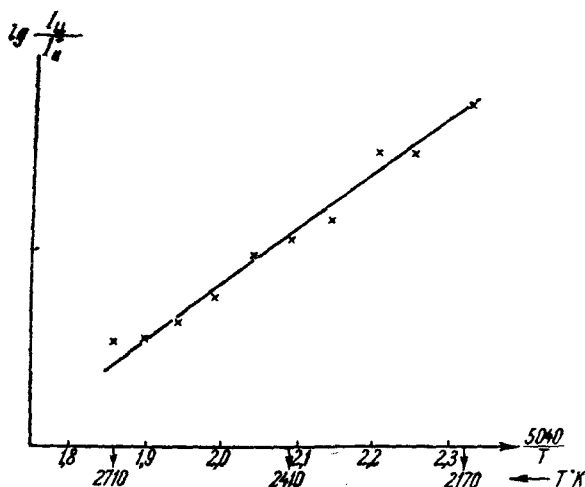


Рис. 13. График для определения потенциала ионизации урана⁷⁷ методом сравнения п. п. и. двух элементов.

и UF_4 и сравнена с таковой для атомов Li при ионизации солей LiCl и LiF . Одновременное испарение урановых и литиевых солей на вольфрамовую нить при использовании масс-спектрометрической методики раздельного измерения ионных токов U^+ и Li^+ позволило авторам работы найти разность ионизационных потенциалов урана и лития по температурной зависимости $\lg \frac{I_1^+}{I_2^+} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ [формула (26)]. Используя значение потенциала ионизации Li 5,40 в, авторы работы нашли для урана $V = 6,08 \pm 0,08 \text{ в}$. Отметим, что при определении $(V_2 - V_1)$ по температурному ходу зависимости $\lg \frac{I_1^+}{I_2^+} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 13) отпадает необходимость знания статистических сумм A_1 и A_2 , если, конечно, они не изменяются при изменении температуры.

Положительная поверхностная ионизация с образованием атомных ионов щелочных металлов наблюдалась при ионизации на вольфраме молекул солей KCN, KCNS⁷⁸ и Na_2S ⁷⁹.

В заключение следует отметить, что круг элементов и поверхностей для исследования п. п. и. может быть значительно расширен при использовании масс-спектрометрической методики и вторичных ионно-электронных умножителей для регистрации ионных токов.

12. Исследование распределения положительных ионов по энергиям

Прямое, независимое доказательство справедливости лежащего в основе вывода всех эмиссионных формул предположения о термодинамическом равновесии между металлом и адатомами может дать исследование распределения отлетающих от поверхности частиц по энергиям. Такое исследование было выполнено методом задерживающего поля Ионовым⁸⁰ для ионов калия, образующихся при п. и. на вольфраме как атомов калия, так и молекул его галогидных солей.

Исследование велось методом молекулярного пучка. Между нитью и измерительным цилиндром был введен промежуточный цилиндрический электрод с кольцевой щелью. На него мог подаваться постоянный относительно нити потенциал, ускоряющий положительные ионы или электроны. Между нитью и коллектором прикладывалась задерживающая ионы или электроны плавно регулируемая разность потенциалов. На рисунке 14 приведены кривые задержки для ионов K^+ при ионизации K, KBr и KCl и для термоэлектронов с той же самой нити при $T = 2050^\circ K$. Температура

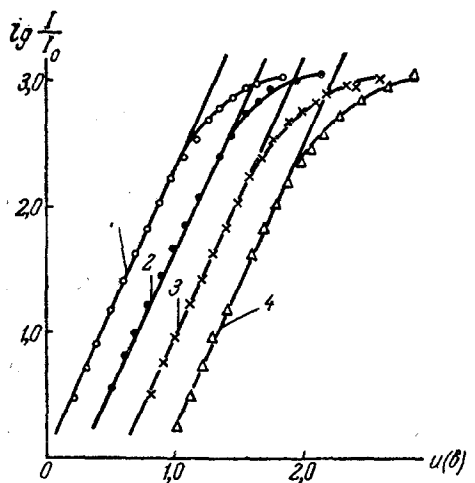


Рис. 14. Кривые задержки для ионов K^+ при п. и. на W. 1—атомов K, 2—молекул KBr, 3—молекул KCl, 4—термоэлектроны. $T = 2050^\circ K$.

измерялась по току накала и, как уже отмечалось, по-видимому, с малой точностью. Как видно из рис. 14, наклоны прямолинейных участков кривых задержки для ионов и электронов очень близки. Это позволяет заключить, что температура распределения ионов совпадает с температурой распределения термоэлектронов. В пределах малой точности измерений температура распределения совпадает с температурой нити. Указанные факты служат экспериментальным доказательством того, что при п. и. на W устанавливается тепловое равновесие адатомов с поверхностью и что, следовательно, коэффициент аккомодации частиц близок к единице.

В связи с изложенным в § 10 представляет интерес аналогичное исследование в случае п. и. на платине.

13. Положительная поверхностная ионизация в электрических полях

При исследовании п. и. на пятнистых поверхностях в электрических полях следует иметь в виду, что сопоставление экспериментальных результатов с теоретическими предсказаниями можно производить лишь в области полей, соответствующей нормальному эффекту Шоттки. В слабых полях контактное поле пятен увеличивает работу испарения ионов с пятен с наибольшими значениями φ_k , и аналитический учет этого обстоятельства невозможен, поскольку неизвестна структура пятнистой поверхности. Для поликристаллического вольфрама область аномального эффекта Шоттки может охватывать поля до $\sim 10^4$ в/см.

Рост ионного тока с увеличением поля отмечался во всех работах по п. п. и. Однако трактовка результатов вначале была различной. Моргулис²³ наблюдал линейную зависимость $\lg I^+ = f(E)$ при ионизации атомов Na на W в полях до $1,5 \cdot 10^4$ в/см и объяснил возрастание α с E смещением уровня валентного электрона в адатоме на расстоянии x_0 от поверхности металла на величину $\varepsilon E x_0$. Как показал Добрецов²⁴, при этом необходимо было предположить, что $x_0 \sim 10^{-6}$ см, что мало вероятно.

В противоположность Моргулису, Добрецов объяснял возрастание ионного тока с полем уменьшением работы испарения ионов λ_+ в поле на величину $\varepsilon \sqrt{\varepsilon E}$ и повышением вследствие этого относительной вероятности W_2 испарения адатомов в виде ионов²⁴ [формула (8)].

Как было показано в § 2, разным диапазонам изменения поля должны соответствовать разные законы изменения α . Из рисунка 4 следует, что в средних полях ($10^4 < E < 10^6$ в/см) действие поля практически сводится лишь к уменьшению λ_+ на величину $\varepsilon \sqrt{\varepsilon E}$. В более сильных полях необходимо учитывать поправку Моргулиса. Изменением работ испарения λ_+ и λ_0 в неоднородных полях из-за поляризуемости ионов и атомов можно, по-видимому, пренебрегать во всех полях до 10^8 в/см.

Значительное число опытов, поставленных с целью выяснения характера зависимости $\alpha = f(E)$, не дали определенных результатов. Наряду с Моргулисом, линейная зависимость $\lg \alpha = f(E)$ была найдена в работе Купли и Фипса¹² при ионизации K на W в полях до $1,5 \cdot 10^4$ в/см, и Романовым и Стародубцевым^{33, 34} при п. п. и. натрия и лития на W в полях до $5 \cdot 10^4$ в/см. В работе Добрецова²⁴ по п. п. и. K и Na на W в полях до $E \sim 10^6$ в/см и Конозенко³⁰ по п. п. и. Na на торированном W в полях до $\sim 4 \cdot 10^4$ в/см утверждается, что $\lg \alpha$ пропорционален \sqrt{E} , однако этот вывод не представляется убедительным, поскольку экспериментальные точки плохо ложатся на прямые $\lg \alpha = c \sqrt{E}$. В работе³¹ наблюдалась линейная, очень слабая зависимость $\lg \alpha = f \sqrt{E}$ при ионизации Na на W и Pt, а также на W, частично покрытом Pt, в полях от $3 \cdot 10^3$ в/см до $1,5 \cdot 10^4$ в/см.

Поля, использованные во всех перечисленных работах, были недостаточными для получения надежных зависимостей $\alpha = f(E)$, сопоставимых с предсказываемыми теорией, поскольку простирались недалеко за пределы области аномального эффекта Шоттки (поверхности во всех опытах были поликристаллическими). Кроме того, меры, принятые для подавления вторичных токов с коллектора, в большинстве работ были недостаточными. В связи с этим вопрос об экспериментальном установлении зависимости $\alpha = f(E)$ до последнего времени оставался открытым.

Исследование зависимости $\alpha = f(E)$ при ионизации на W в полях до $\sim 10^6$ в/см атомов K и молекул KCl и CsCl, а также молекул NaCl и LiCl было произведено в работах Зандберг^{53, 37}. Исследование п. п. и. атомов Li на W в тех же полях было сделано Зандберг и Ионовым³⁸ (в последнем случае при трактовке результатов могут быть исключены предположения об адсорбции на W атомов хлора и о возможности неполной диссоциации молекул солей). Так как в указанных работах впервые использованы относительно большие E , а полученные результаты трактуются с точки зрения п. п. и. на пятнистых поверхностях, мы изложим их несколько подробнее.

При экспериментальном исследовании зависимости $\alpha = f(E)$ могут представиться два случая, требующие применения различной методики, а именно, случай $V < \varphi + \psi$ и $V > \varphi + \psi$. В области изменений E до $\sim 10^6$ в/см можно считать, что $\psi = \sqrt{\varepsilon E}$. Экспериментальному определе-

нию подвергаются всегда величины I^+ и β . Так как β и α связаны соотношением (3), то при $V < \varphi + \sqrt{\varepsilon E}$, когда α велика, изменения α с увеличением E для каждого пятна на поверхности в соответствии с формулой (13) не сказываются заметным образом на величинах I^+ и β . В этом случае чувствительным к величине E оказывается температурный порог ионизации. Смещение температурных порогов при п. и. молекул KCl и CsCl впервые было наблюдеено Ионовым⁶⁷.

В работе Зандберг⁵³ были измерены кривые ионизации $\frac{I^+}{I_m^+} = f(T)$, где I_m^+ — ток в максимуме кривой, в области припороговых значений T при

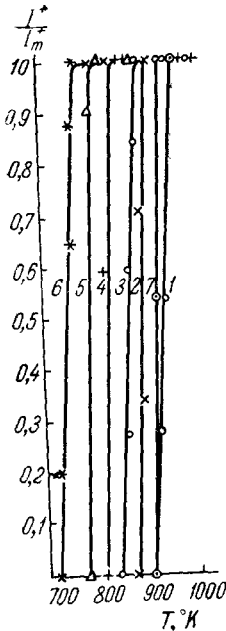


Рис. 15. Смещение пороговых температур ионизации K на W в разных полях от $E = 28,3$ кэ/см; (1 и 7) до $E = 1981$ кэ/см (6)⁵³.

разных значениях E в пределах от $\sim 3 \cdot 10^4$ в/см до $2 \cdot 10^6$ в/см. Типичные кривые этого типа представлены на рис. 15. Полученные кривые позволили установить зависимость пороговых температур ионизации T_0 от E . В соответствии с формулой (36) было найдено, что T_0 линейно убывает с ростом \sqrt{E} (рис. 16), что подтверждает справедливость формулы (14) в интервале E от

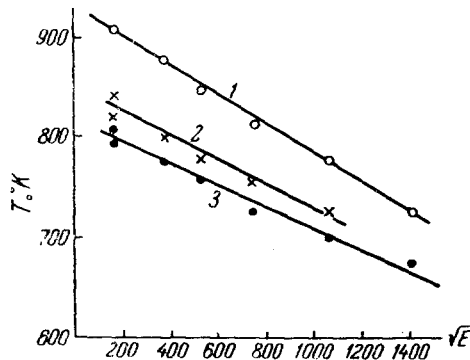


Рис. 16. Зависимость между пороговыми температурами ионизации T_0 и напряженностью поля при ионизации на W : 1 — атомов K , 2 — молекул KCl , 3 — молекул $CsCl$ ⁵³.

$\sim 10^4$ в/см до $2 \cdot 10^6$ в/см для каждого пятна поверхности. В этих полях влияние поля на α действительно проявляется только в уменьшении теплоты испарения ионов.

Если бы были достигнуты поля E_0 , в которых $\sqrt{\varepsilon E_0} = \frac{\varepsilon}{4x_0}$, то при дальнейшем увеличении E смещение порогов подчинялось бы уже другому закону. В полях до $E = 2 \cdot 10^6$ в/см это не было обнаружено. Таким образом, можно оценить верхнюю возможную границу величины x_0 при ионизации на W атомов K и молекул KCl и $CsCl$. Полагая $E_0 \geq 2 \cdot 10^6$ в/см, находим $x_0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\varepsilon}{E}} \leq 6,7 \cdot 10^{-8}$ см. Измерения T_0 Ионовым⁶⁷ были продвинуты в область хотя и не определенных, но вероятно, по крайней мере, на порядок больших полей. T_0 практически снизилось до комнатных T . Это дает основание утверждать, что, по-видимому, x_0 является величиной, близкой к атомным и ионным радиусам.

В работе ⁵³ наблюдалось явление температурного гистерезиса ионизации атомов К на W, сильнее выраженное в слабых полях. Небольшой температурный гистерезис при ионизации атомов Cs на W и Re был наблюден также в работах ^{42,55}. Это явление, связанное с зависимостью теплоты испарения ионов от степени покрытия поверхности адатомами, осталось неизученным.

При исследовании п. п. и. молекул NaCl, LiCl ³⁷ и атомов Li ³⁸ на W (случай $\varphi_{k \min} + V\sqrt{\varepsilon E} < V < \varphi_{k \max} + V\sqrt{\varepsilon E}$) измерялись ионные токи при высоких температурах вольфрама ($T > 1800^\circ \text{K}$), когда можно предполагать отсутствие адсорбционного покрытия поверхности кислородом и хлором. В этих условиях и при значительных разностях

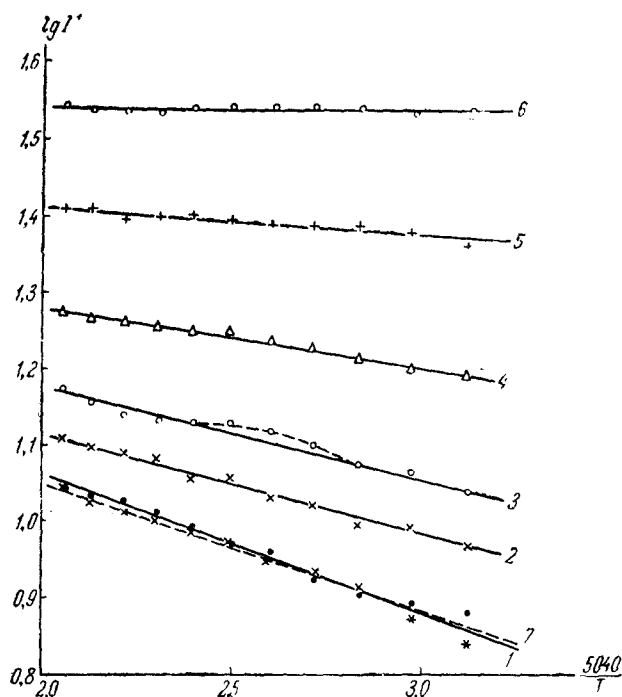


Рис. 17. Зависимость $\lg I^* = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при ионизации молекул NaCl на W в разных полях от $E = 5,5 \cdot 10^4$ в/см (1 и 7) до $E = 1,28 \cdot 10^6$ в/см (6) ³⁷.

потенциалов между нитью и измерительным цилиндром мешающие токи фотоэлектронов и вторичных электронов, выбиваемых ионами с поверхности цилиндра, очень велики; они в несколько раз превышают истинные ионные токи п. п. и. и приводят к искажению зависимостей $I^* = f(T)$ и $I^* = f(E)$. Для эффективной борьбы со вторичными токами между нитью и измерительным электродом были введены сетки большой прозрачности ($\sim 98\%$), потенциалы которых были экспериментально подобраны таким образом, что вторичные токи не превышали 5% от измеряемых токов п. п. и. ³⁷.

Были измерены ионные токи в цепи коллектора при п. п. и. молекул NaCl, LiCl и атомов Li в зависимости от температуры нити в полях разной напряженности, в пределах от $5,5 \cdot 10^4$ в/см до $1,3 \cdot 10^6$ в/см при постоянной плотности молекулярных пучков, и получены зависи-

мости $\lg I^* = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при разных E . Типичные графики $\lg I^* = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ионизации молекул NaCl на W приведены на рис. 17. Как при ионизации молекул NaCl, так и в случае LiCl и Li, графики $\lg I^* = f\left(\frac{1}{T}\right)$ с достаточной степенью точности представляют прямые линии с отрицательным угловым коэффициентом, уменьшающимся по мере увеличения E . Это позволяет считать, что в интервале использованных температур величина A^* практически не зависит от T , и пользоваться формулой (24). Уменьшение наклона прямых с ростом E следует из формулы (24). В соответствии с формулой (24) была произведена оценка величин φ^* по угловым коэффициентам графиков $\lg I^* = f\left(\frac{1}{T}\right)$

и найдено, что при ионизации NaCl величина φ^* сохраняет постоянное значение $\sim 4,86$ в вплоть до полей $3,7 \cdot 10^5$ в/см и убывает в более сильных полях, достигая значения $\sim 4,7$ в при $E \cong 1,3 \cdot 10^6$ в/см. В случае же ионизации как молекул LiCl, так и атомов Li, в том же температурном интервале $\varphi^* \cong 5,1$ в и это значение остается постоянным до $E = 7,3 \cdot 10^5$ в/см, т. е. уменьшение φ^* в случае LiCl начинается в более сильных полях, чем при ионизации NaCl. Таким образом, эффективная работа выхода W по отношению к ионизации Li больше, чем по отношению к ионизации Na и в обоих случаях превышает φ_0^* . Уменьшение значений φ^* в сильных полях связано с перераспределением членов в суммах формул (23) и (33) из-за увеличения члена $\sqrt{\varepsilon E}$ и, естественно, начинается при меньших E в случае ионизации Na, чем в случае ионизации Li, поскольку $V_{\text{Na}} < V_{\text{Li}}$. Как ионизация Na, так и Li на W должны быть отнесены к общему случаю ионизации в), рассмотренному в § 4. Получение отрицательных угловых коэффициентов на графиках $\lg I^* = f\left(\frac{1}{T}\right)$ указывает на то, что определяющей температурную зависимость тока при п. и. Na и Li на W является первая сумма в выражении (23).

Разность значений $(\varphi^* - \varphi_0^*)$ можно рассматривать как некоторую меру усредненной неоднородности поверхности. При ионизации атомов Li на W эта разность была непосредственно определена при одновременном измерении электронного и ионного токов с нити. Из формул (37), (38) и (24) следует, что

$$\lg \frac{I^+ I_0}{T^2} = \lg A^* B^* \varepsilon + \frac{5040}{T} (\varphi^* - \varphi_0^* - V + 2 \sqrt{\varepsilon E}) \dots \quad (40)$$

При линейности графиков $\lg I^* = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\lg I_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ можно считать величины A^* и B^* практически не зависящими от T и определять $(\varphi^* - \varphi_0^*)$ по угловому коэффициенту графика $\lg \frac{I^+ I_0}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Типичный график зависимости $\lg \frac{I^+ I_0}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ представлен на рис. 18.

Найденная в разных опытах на разных нитях величина $(\varphi^* - \varphi_0^*)$ была заключена в пределах от 0,5 до 0,8 в, что указывает на непостоянство пятнистой структуры поверхности вольфрама.

Полученная независимость значений φ^* от E при ионизации молекул LiCl и атомов Li во всех полях и при ионизации молекул NaCl во всех полях, кроме самых больших, позволила проследить закон изменения $I^* = f(E)$, выражаемый формулами (27), (28) и (33). Были

построены графики $T \lg I^+ = f(\sqrt{E})$ для разных T (рис. 19), которые из-за слабой зависимости коэффициента A^* от T и E [формула (33)], оказались набором параллельных прямых, в соответствии с формулой (27).

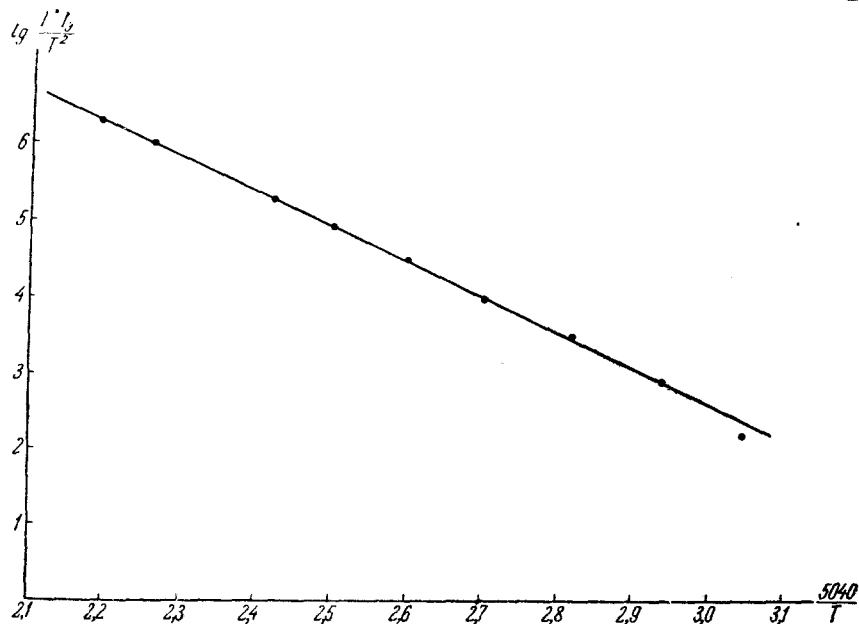


Рис. 18. График для определения $(\varphi^* - \varphi_0^*)^{38}$.

Однако, если при ионизации на однородной поверхности или на неоднородной поверхности, но при условии $\varepsilon(V - \varphi_{k \max} - \psi) \gg kT$, угловой коэффициент таких прямых должен быть постоянным и равным

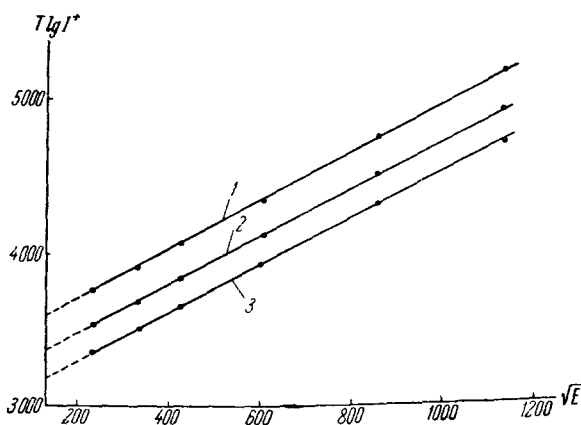


Рис. 19. Зависимость $T \lg I^+ = f(\sqrt{E})$ при ионизации на W атомов Li^{38} : 1 — $T = 2460^\circ \text{K}$; 2 — $T = 2340^\circ \text{K}$; 3 — $T = 2240^\circ \text{K}$.

$\frac{\varepsilon^{3/2}}{k} = 1,91$, в общем случае, как было показано в § 4, он должен быть меньшим, чем $\frac{\varepsilon^{3/2}}{k}$. Действительно, оказалось, что угловой коэффициент прямых $T \lg I^+ = f(\sqrt{E})$ при ионизации молекул NaCl меньше, чем

при ионизации молекул LiCl ; в последнем случае он был в пределах 1,6—1,8.

При исследовании п. п. и. атомов Li на W в области низких температур было обнаружено, что температурный порог ионизации атомов Li практически не смещается с ростом E вплоть до $1,3 \cdot 10^6$ в/см, в отличие от случая ионизации на W атомов K и молекул KCl и CsCl . Так как смещение порогов вызывается изменением степени покрытия поверхности адатомами при изменении поля, то, по-видимому, в случае ионизации Li на W основное состояние адатомов — атомное.

14. Определение изотермических теплот испарения ионов и атомов с поверхности

Изучение неустановившихся процессов поверхностной ионизации позволяет находить изотермические теплоты испарения ионов l_+ и атомов l_0 с поверхности нагретого металла.

Изотермические теплоты испарения ионов и атомов одного и того же элемента связаны с потенциалом ионизации атомов и работой выхода поверхности известным соотношением Шоттки $l_0 - l_+ = \varepsilon(\varphi - V)^{81}$. Если φ и V известны, то из этого соотношения может быть найдена разность $l_0 - l_+$. Однако для изучения адсорбционных явлений большой интерес представляют абсолютные значения l_0 и l_+ . Метод определения l_+ для тех случаев адсорбции атомов на поверхностях, для которых выполняется соотношение $\varphi > V$, был предложен Муном и Олифантом⁸² и впоследствии применен в ряде работ^{58, 83, 106}. Ивенса определил теплоты испарения ионов калия, рубидия и цезия с поверхности поликристаллического вольфрама. Позднее Арифов и Ловцов⁸⁴ технически усовершенствовали этот метод.

Стародубцев⁸⁵ разработал метод определения l_0 и l_+ , пригодный в принципе для любых элементов, способных ионизоваться на поверхности, и произвел измерения теплот испарения калия и натрия на вольфраме. Рассмотрим кратко метод Стародубцева.

Если на поверхность металла, нагретого до температуры T , падает постоянный во времени молекулярный пучок, то на поверхности установится вполне определенная концентрация адатомов N_1 . Этой концентрации будет соответствовать стационарный ионный ток I_1^+ с поверхности

$$I_1^+ = \varepsilon N_1 \omega_+, \quad (41)$$

где $\omega_+ = C e^{-\frac{l_+}{kT}}$ — вероятность испарения адатомов в виде ионов. Если в некий момент времени $t=0$ прекратить доступ атомов на поверхность (например, перекрыть молекулярный пучок), то концентрация адатомов начнет убывать со временем, так как испарение адатомов как в виде атомов, так и в виде ионов, будет продолжаться по следующему закону:

$$\frac{dN}{dt} + a(T) N = 0, \quad (42)$$

где $a(T)$ — вероятность испарения адатомов и равна при малых покрытиях поверхности адатомами

$$a(T) = C e^{-\frac{l_+}{kT}} + D e^{-\frac{l_0}{kT}};$$

здесь C и D — слабо зависящие от T функции. На основании соотно-

шения Шоттки последнее выражение можно переписать в виде

$$a(T) = Ce^{-\frac{l_+}{kT}} \left[1 + \frac{1}{A} \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V - \varphi) \right] = De^{-\frac{l_0}{kT}} \left[1 + A \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi - V) \right], \quad (43)$$

где $A = \frac{C}{D}$ — отношение статистических сумм ионного и атомного состояний адатома. Действительно, число ионов n_+ и число атомов n , испаряющихся с поверхности за одну секунду, в стационарном случае равны:

$$n_+ = N_1 C e^{-\frac{l_+}{kT}}$$

и

$$n = N_1 D e^{-\frac{l_0}{kT}},$$

откуда, на основании формулы (5) и соотношения Шоттки, получаем

$$\alpha_0 = \frac{n_+}{n} = \frac{C}{D} \exp \frac{1}{kT} (l_0 - l_+) = A \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi - V).$$

Из формул (5) и (43) следует:

$$\left. \begin{aligned} Y_+ &= \ln \frac{a(T)}{1 + \frac{1}{A} \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V - \varphi)} = \ln C - \frac{l_+}{kT}, \\ Y_0 &= \ln \frac{a(T)}{1 + A \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi - V)} = \ln D - \frac{l_0}{kT}. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Графики $Y_+ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $Y_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ должны быть прямыми линиями, из наклона которых можно определить l_+ и l_0 . Для их построения необходимо экспериментально определить значения $a(T)$ при разных T и знаменатели дробей под знаком логарифма в (44). Стародубцев последние величины вычислял для разных T , считая φ и V известными. При этом за величину φ принималось φ_0^* , что, как мы видели, в случае сложной поверхности недопустимо. Величины $a(T)$ определялись следующим образом. На основании (42) и (41) можно написать:

$$I^* = I_1^* e^{-a(T)t}, \quad (45)$$

где I_1^* — стационарный ионный ток с поверхности при температуре T , а I^* — ионный ток в момент времени t после перекрытия пучка. Периодически открывая и закрывая молекулярный пучок и наблюдая экспоненциальный спад тока на экране осциллографа, можно для любых T найти величины $a(T)$, а далее, строя зависимости (44), определить теплоты испарения l_+ и l_0 .

Метод модулированного молекулярного пучка, использованный Стародубцевым для определения $a(T)$, позволяет чувствительным образом воздействовать на состояние слоя адатомов как в случае $\varphi > V$, так и в случае $\varphi < V$. В методике Муна и Олифанта⁸² концентрация адатомов изменяется путем внезапного изменения знака разности потенциалов между нитью и коллектором ионов. При этом, если $V > \varphi$, когда основное состояние адатомов на поверхности может быть атомным, определить $a(T)$ путем наблюдения изменения тока во времени не представляется возможным. Существенные изменения тока со временем имеют место лишь при $V < \varphi$.

Следует подчеркнуть, что как метод Стародубцева, так и метод Олифанта пригодны, строго говоря, только для определения теплот испарения с однородных поверхностей. Возможность их применения к сложным поверхностям должна быть дополнительно обоснована. Действительно, кроме условности величины φ в формулах (44), в случае пятнистой поверхности чисто условной величиной является и $a(T)$. Из соотношения Шоттки $l_0 - l_+ = \varepsilon(\varphi_h - V)$ для каждого пятна сложной поверхности следует, что, во всяком случае, разность теплот испарения $l_0 - l_+$ может меняться в широких пределах на разных участках поверхности.

15. Измерение коэффициента ионизации β атомов К на W

Методика измерения теплот испарения была использована Арифовым, Аюхановым и Ловцовым для определения величины коэффициента ионизации атомов калия на вольфраме^{45, 46}. Преимущество этой методики в применении к определению β заключается в том, что она исключает необходимость определения n_0 . Как было указано в § 6, величина n_0 определяется с малой точностью при любом способе подачи атомов на поверхность.

При изменении знака потенциала коллектора по отношению к нити от положительного к отрицательному (по способу Мюна и Олифанта⁸²), наблюдается всплеск ионного тока I_0^* и последующее его убывание до нового значения I_∞^* (рис. 20), связанные с изменением концентрации атомов на поверхности.

Так как при положительном потенциале коллектора

$$n_0 = N_1 De^{-\frac{l_0}{kT}},$$

а при отрицательном потенциале коллектора

$$n_0 = N_2 \left(Ce^{-\frac{l_+}{kT}} + De^{-\frac{l_0}{kT}} \right),$$

где N_1 и N_2 — равновесные концентрации атомов, то

$$\frac{N_1}{N_2} = 1 + \frac{C}{D} \exp \frac{1}{kT} (l_0 - l_+) = 1 + x_0 \quad (46)$$

(см. § 14).

Но, с другой стороны, так как $I_0^* = \varepsilon N_1 F C e^{-\frac{l_+}{kT}}$, а $I_\infty^* = \varepsilon N_2 F C e^{-\frac{l_+}{kT}}$, то

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{I_0^*}{I_\infty^*}. \quad (47)$$

Формулы (46), (47) и (3) дают

$$\beta = \frac{I_0^* - I_\infty^*}{I_0^*}. \quad (48)$$

Авторы работы подавали на коллектор импульсы напряжения прямоугольной формы и наблюдали на осциллографе величины I_0^* и I_∞^* при разных температурах нити. Полученный ими график зависимости $\beta(T)$, свободный от ошибок в определении n_0 , отличался от предсказываемого формулой (5), что и следовало ожидать из-за неприменимости формулы (5) к поликристаллическим поверхностям.

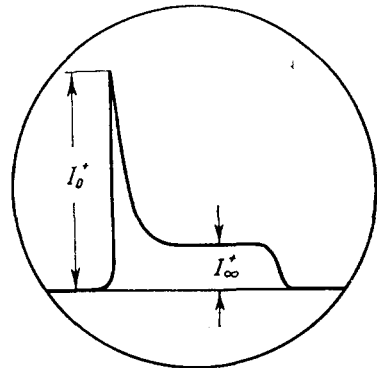


Рис. 20. Осциллограмма тока и. и. при импульсном прямоугольном напряжении на коллекторе⁴⁵ — К на W.

III. ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ (о.п.и.)

В настоящее время известно, что большое число атомов, молекул и радикалов способны образовывать устойчивые в газовой фазе отрицательные ионы⁸⁶. Многие из них в соответствующих условиях могут получаться путем п. и. на накаливаемых металлах. Мы рассмотрим о. п. и. с образованием, главным образом, атомных отрицательных ионов.

16. Отрицательная поверхностная ионизация на однородных поверхностях

Если атом, обладающий энергетическими уровнями сродства к электрону, адсорбирован на поверхности, то для описания испарения его с поверхности могут быть применены представления, изложенные в первой части. Энергетические уровни металла и уровни сродства адатома образуют единую систему энергетических уровней. При испарении с поверхности существует вероятность того, что адатом при $x \geq x_0$ будет отрицательным ионом. Формально как термодинамический, так и статистический выводы выражения для степени о. п. и. аналогичны таковым для случая п. п. и. Так как реакция образования отрицательных ионов на поверхности обратна реакции образования положительных ионов (электрон захватывается адатомом из металла в первом случае и переходит в металл во втором), то выражение для α в случае о. п. и. на однородной поверхности получается из формулы (5) заменой φ на S и V на φ , т. е.

$$\alpha_0 = A_- \exp \frac{\varepsilon}{kT} (S - \varphi), \quad (49)$$

где $A_- = \frac{Q_-}{Q_0}$ — отношение статистических сумм отрицательного иона и атома.

Статистический вывод выражения для α сводится к определению вероятностей W_1 и W_2 — формула (8). В случае о. п. и.

$$W_1 = A_- \exp \frac{\varepsilon}{kT} [S(x_0) - \varphi] \quad \text{и} \quad W_2 = \exp \frac{\lambda'_0 - \lambda'_-}{kT}, \quad (50)$$

где $S(x_0)$ — положение уровня сродства адатома, находящегося на расстоянии x_0 от поверхности металла. λ'_- — работа удаления отрицательного иона с поверхности.

Из кругового цикла, образуемого удалением отрицательного иона X' с расстояния x_0 до $x = \infty$, отрывом электрона от X^- , возвращением атома X на расстояние x_0 и присоединением на этом расстоянии к нему электрона, можно получить

$$\varepsilon S(x_0) = \varepsilon S + \lambda_- - \lambda_0. \quad (51)$$

Из формул (8), (50) и (51) следует:

$$\alpha = A_- \exp \frac{1}{kT} [\varepsilon (S - \varphi) + (\lambda'_0 - \lambda_0) - (\lambda'_- - \lambda_-)]. \quad (52)$$

Если внешнее поле $E = 0$, то $\lambda'_0 = \lambda_0$, $\lambda'_- = \lambda_-$, и формула (52) переходит в формулу (49). Если же внешнее ускоряющее отрицательные ионы поле E не равно нулю, то, как и в случае п. п. и., нужно учесть: 1) смещение уровня $S(x_0)$, 2) уменьшение λ_- на величину $\varepsilon \sqrt{\varepsilon E}$ и 3) изменение работ удаления λ_0 и λ_- в неоднородном поле E .

Тогда

$$\alpha = A_- \exp \frac{\varepsilon}{kT} \left[S - \varphi + Ex_0 + \sqrt{\varepsilon E} + \frac{E^2}{2\varepsilon} (a_0 - a_-) \right]. \quad (53)$$

Здесь a_- — поляризуемость отрицательного иона в электрическом поле E .

В полях до $10^6 - 10^7$ в/см членами Ex_0 и $\frac{E^2}{2\varepsilon} (a_0 - a_-)$ можно пренебречь в сравнении с $\sqrt{\varepsilon E}$. Практически наблюдение о.п.и. в более сильных полях вряд ли возможно из-за автоэлектронной эмиссии поверхности. Поэтому

$$\alpha = A_- \exp \frac{\varepsilon}{kT} (S - \varphi + \sqrt{\varepsilon E}). \quad (54)$$

Ток отрицательных ионов Γ выражается аналогично формуле (20)

$$\Gamma = \frac{\varepsilon n_0 F A_-}{A_- + \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi - S - \sqrt{\varepsilon E})}. \quad (55)$$

Если выполняется условие $\varepsilon (\varphi - S - \sqrt{\varepsilon E}) \gg kT$, формула (55) упрощается:

$$\Gamma \cong \varepsilon n_0 F A_- \exp \frac{\varepsilon}{kT} (S + \sqrt{\varepsilon E} - \varphi). \quad (56)$$

17. Отрицательная поверхностная ионизация на пятнистых поверхностях

Выражение для степени о.п.и. на пятнистых поверхностях без учета электрического поля было получено Цемелем³⁶. В общем случае о.п.и. на пятнистой поверхности при поле, достаточном для компенсации контактного поля пятен, для тока отрицательных ионов с поверхности получается аналогичное формуле (22) выражение

$$\Gamma = \varepsilon n_0 A_- \sum_k \frac{F_k}{A_- + \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi_k - S - \sqrt{\varepsilon E})}. \quad (57)$$

Если выполняется условие

$$\varepsilon (\varphi_{k \min} - S - \sqrt{\varepsilon E}) \gg kT, \quad (58)$$

то величиной A_- в знаменателях всех членов суммы (57) можно пренебречь в сравнении с экспоненциальными членами. Тогда:

$$\Gamma = \varepsilon n_0 A_- \exp \frac{\varepsilon}{kT} (S + \sqrt{\varepsilon E}) \sum_k F_k \exp \left(-\frac{\varepsilon \varphi_k}{kT} \right). \quad (59)$$

Зависимость (59) можно аналогично (24) выразить формулой:

$$\Gamma = \varepsilon n_0 A_-^* \exp \frac{\varepsilon}{kT} (S + \sqrt{\varepsilon E} - \varphi_-^*), \quad (60)$$

где

$$A_-^* = A_- \sum_k F_k \exp \frac{\varepsilon}{kT} (\varphi_-^* - \varphi_k). \quad (61)$$

Здесь φ_-^* — усредненная по отрицательному ионному току работа выхода пятнистой поверхности. φ_-^* — близка по величине к φ_0^* , поскольку и термоэлектронная эмиссия и эмиссия отрицательных ионов на больших с пятен с $\varphi_{k \min}$. Но $\varphi_-^* = \varphi_0^*$ лишь в случае, если термоэлектронные постоянные B_k одинаковы для всех пятен.

18. Методические замечания

Большинство замечаний, сделанных при рассмотрении методов изучения п.п.и., относятся и к о.п.и. Но методика для изучения о.п.и. должна обеспечивать также возможность отделения тока отрицательных ионов от тока термоэлектронов; при высоких температурах ток термоэлектронов на несколько порядков превосходит ток отрицательных ионов. Для раздельного измерения токов I^- и I_0 Сэттон и Майер⁴ применили прибор, аналогичный магнетрону. С помощью соленоида создавалось магнитное поле, направленное параллельно катоду. Между катодом и цилиндрическим анодом была введена коаксиальная с ними сетка специальной конструкции, которая способствовала полному разделению электронного и ионного токов. При включении магнитного поля электронный ток в цепи анода при отсутствии паров исследуемого элемента уменьшался \sim в 10^6 раз. Ток I^- измерялся при наполнении прибора исследуемым газом и включенном магнитном поле H . При выключенном H можно измерить I_0 в тех же условиях.

Глоклер и Калвин⁸⁷ определяли I_0 и I^- по сдвигу вольт-амперной характеристики обычной двухэлектродной лампы, наполненной парами галогена, относительно такой же характеристики в вакууме. Пользуясь «законом $3/2$ » для объемного заряда, эти авторы определяли эффективную массу носителей тока в парах галогена, по значениям которой вычисляли отношение $\frac{I_0}{I^-}$. Точность этого метода очень низка.

В работах Дукельского и Ионova^{90, 91} электроны и отрицательные ионы формировались с помощью цилиндрической линзы в ленточный пучок, сфокусированный на входную щель коллектора ионов. Перпендикулярное к пучку магнитное поле отклоняло электроны на стенки анода, так что в цепи коллектора регистрировался ток только отрицательных ионов с катода.

Наиболее совершенной методикой изучения о.п.и. следует признать масс-спектрометрическую методику, которая позволяет производить полное отделение не только ионного тока от электронного, но и отделение тока отрицательных ионов изучаемого элемента от тока примесных ионов.

Начиная с 1935 г., разными исследователями изучались о.п.и. галогенов^{4, 87-93, 97, 98, 113}, кислорода^{94, 95}, серы⁷⁹, селена и теллура¹⁰², радикалов CN и CNS⁷⁸ на поликристаллическом вольфраме, галогенов на торированном вольфраме⁹⁹⁻¹⁰¹, сурьмы и мышьяка на оксидно-ториевом катоде¹⁰².

Количественные исследования о.п.и. были выполнены только для галогенов, кислорода, серы и радикала CN на поликристаллическом вольфраме. При этом в большинстве работ о.п.и. использовалась как метод определения энергии сродства атомов к электрону.

19. Измерения температурной зависимости тока отрицательных ионов

Эмиссия термоэлектронов однородной поверхностью описывается формулой Ричардсона — Дэшмана

$$I_0 = BFT^2 \exp \frac{e}{kT} (V - \varphi). \quad (62)$$

Поэтому, если соблюдается условие (58), то на однородной поверхности

согласно (56) и (62)

$$\frac{I_0}{T^2 I^-} = \frac{B}{\varepsilon n_0 A_-} \exp \left(-\frac{\varepsilon S}{kT} \right), \quad (63)$$

и отношение токов $\frac{I_0}{I^-}$ не зависит от φ и E даже в том случае, если φ зависит от T .

На неоднородной поверхности при соблюдении условия (58) из формул (37) и (59) получается:

$$\frac{I_0}{T^2 I^-} = \frac{C^*}{\varepsilon n_0 A_-} \exp \left(-\frac{\varepsilon S}{kT} \right), \quad (64)$$

где

$$C^* = \frac{\sum_k B_k F_k \exp \left(-\frac{\varepsilon \varphi_k}{kT} \right)}{\sum_k F_k \exp \left(-\frac{\varepsilon \varphi_k}{kT} \right)}. \quad (65)$$

Из формулы (65) следует, что C^* слабо зависит от T . Можно ожидать поэтому, что в узких интервалах изменений температуры формулы (63) и (64) почти одинаково описывают температурную зависимость

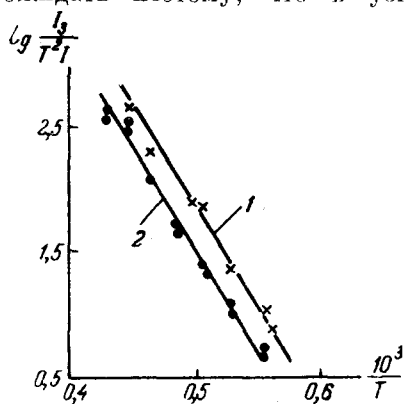


Рис. 21. Температурная зависимость $\lg \frac{I_0}{T^2 I^-}$ эмиссии электронов и отрицательных ионов вольфрамовой нити в парах иода ⁹². 1 — $p = 0,3 \cdot 10^{-2}$ тора; 2 — $p = 10^{-2}$ тора.

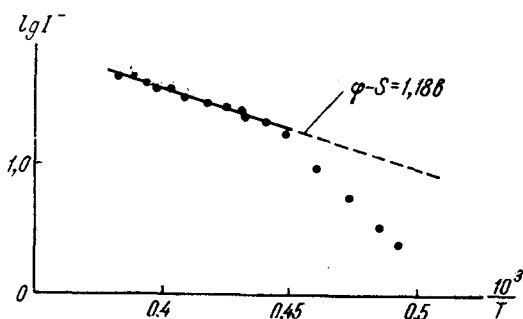


Рис. 22. Температурная зависимость тока отрицательных ионов Br при ионизации молекул KBr на W⁶⁰.

отношения $\frac{I_0}{T^2 I^-}$. Если термоэмиссионные постоянные B_k всех пятен одинаковы, то формула (63) становится справедливой и для пятнистой поверхности, причем при любых значениях E .

Проверка температурной зависимости отношения $\frac{I_0}{T^2 I^-}$ была осуществлена путем измерения о.п.и. паров иода на поликристаллическом вольфраме в приборе типа магнетрона ⁹². Полученные результаты представлены на рис. 21. Графики рис. 21 показывают, что опытные результаты соответствуют формулам (63) и (64).

В работе ⁶⁰ проверялась зависимость $\lg I^- = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для тока отрицательных¹ ионов F^- , Cl^- , Br^- и I^- , образующихся при п.и. молекул NaCl, RbCl, CsCl, KBr, KI и WCl₆ на W. Измерения проводились в 180-градусном магнитном масс-спектрометре; постоянство интенсив-

ности пучков контролировалось путем измерения тока положительных ионов щелочных металлов. При о.п.и. указанных солей образуются только атомные отрицательные ионы галогена. В спектре отрицательных ионов всегда наблюдались довольно интенсивные пики ионов с массами 24 и 26, образующиеся при ионизации паров органических веществ.

На рисунке 22 графически представлена зависимость $\lg I^- = f\left(\frac{1}{T}\right)$ тока отрицательных ионов Br^- , образующихся при п.и. молекул KBr . Подобные графики получались и при ионизации других солей. Видно, что только при $T > 2300^\circ \text{K}$ зависимость $\lg I^- = f\left(\frac{1}{T}\right)$ следует форму-

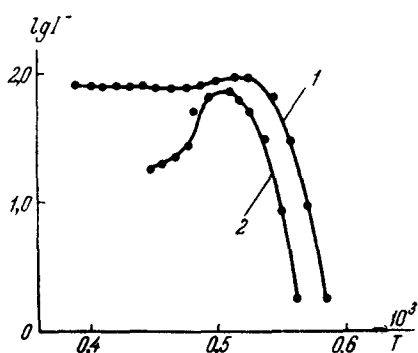


Рис. 23. Температурная зависимость тока отрицательных ионов Cl^- — (1) и Cl_2^- (2) при ионизации на W молекулы ThCl_4 ⁶⁰. На графике ток ионов Cl_2^- увеличен в 20 раз.

лам (56) или (60), а определенная из наклона графика $\lg I^- = f\left(\frac{1}{T}\right)$ величина $(\varphi_-^* - S)$ [поправка \sqrt{eE} была $\sim 0,02$ в и не учитывалась] совпала с разностью принятых для φ_-^* и S значений. При $T < 2300^\circ \text{K}$ поверхность W отравлялась электроотрицательными газами — вероятно, кислородом и галогеном; при этом работа выхода возрастала и возрастал наклон графиков $\lg I^- = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Интересные результаты были получены при исследовании о. п. и. молекул ThCl_4 на W⁶⁰. Известно, что при высоких температурах хло-

ристый торий на W восстанавливается до металлического тория и создает непрерывно обновляющееся покрытие W с низким значением работы выхода. Действительно, при о.п.и. ThCl_4 в спектре отрицательных ионов помимо ионов Cl^- присутствовали ионы Cl_2^- ; так как сродство молекул Cl_2 к электрону меньше сродства атомов Cl , то ионы Cl_2^- могли появиться в заметном количестве только путем п.и. на поверхности с малым значением φ_- . На рисунке 23 изображена зависимость $\lg I^- = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для ионов Cl^- и Cl_2^- . При $T > 1900^\circ \text{K}$ ионный ток Cl^- остается примерно постоянным. Резкое падение ионного тока Cl_2^- при $T > 2000^\circ \text{K}$, по-видимому, вызвано термической диссоциацией молекул Cl_2 и ионов Cl_2^- .

На основании результатов изложенных работ можно считать, что опыт подтверждает предсказываемую теорией зависимость I^- от температуры. Это указывает на то, что возможное образование отрицательных ионов при взаимодействии термоэлектронов с молекулами газа в объеме не играет в изложенных работах по о. п. и. существенной роли.

20. Определение энергии сродства к электрону методом отрицательной поверхностной ионизации

Формула (63) была использована Майером с сотрудниками для определения S атомов хлора^{89, 97}, брома⁹⁸, йода⁴ и кислорода^{94, 95}. Измерялось отношение $\frac{I_2}{I^-}$ в приборе типа магнетрона. Температура катода T опре-

делялась по току накала нити. Число атомов галогена вычислялось по измеренному давлению молекулярного галогена в предположении полной диссоциации молекул на поверхности нагретого W. Найденные этим методом величины S приведены в табл. I (столбец 2). Они являются средними из многих определений для разных значений $\frac{I_a}{I^-}$ при разных температурах и разных давлениях галогена. Разброс значений S , найденных в разных опытах, достигает нескольких десятых вольта, что указывает на большую погрешность метода, совершенно не согласующуюся с той оптимистической оценкой, которую приводят авторы.

Таблица I

1	S(e)			
	2	3	4 ⁹¹	5 ⁶⁰
F	—	—	3,62 4,11	—
Cl	4,00 ⁸⁹ 3,72 ⁹⁷	—	3,71	3,70
Br	3,5 ⁹⁸	3,82 ⁸⁸	3,64	3,34
I	3,14 ⁴	3,24 ⁸⁷	3,31	3,12
O	3,1 ⁹⁴ 2,3 ⁹⁵	—	—	—

Основной причиной малой точности метода, по-видимому, является малая точность определения величин $\frac{I_a}{I^-}$, n_0 и T . Сами авторы установили, что образующиеся в приборе летучие хлориды тантала создавали дополнительный поток хлорсодержащих молекул на катод, не контролируемый манометром, что привело в одной из работ⁸⁹ к слишком большому значению S атомов хлора.

Можно назвать и другие возможные источники ошибок:

1. Авторы без достаточного обоснования предполагали, что при всех температурах молекулы галогена полностью диссоциируют и что коэффициент аккомодации молекул равен 1.

2. Авторы использовали в формуле (63) теоретическое значение термоэмиссионной константы B , тогда как для пятнистой поверхности она может иметь другое значение [см. формулу (65)].

3. Измеряемый в опытах ток I^- мог быть преувеличен из-за тока примесных ионов, который не мог быть отделен от тока изучаемых ионов. По-видимому, в опытах по о. п. и. кислорода^{94, 95} измеряемый ток I^- был током только примесных ионов. Наиболее прямым методом определения S — методом фотоионизации отрицательных ионов — было найдено для атомов кислорода $S = 1,48$ e⁹⁶. Из формул (56) и (60) следует, что при таком значении S ток I^- в условиях опытов^{94, 95} должен быть так мал, что вряд ли может быть вообще измерен.

Сделанные замечания относятся и к методу определения S Глоклера и Калвина. Полученные ими значения S для атомов Br⁸⁸ и J⁸⁷ приведены в третьем столбце табл. I.

В работах^{90, 91} величины S для галоидов определялись при измерении токов п. и. молекул¹ щелочно-галоидных солей на W. При ионизации молекул MX солей образуются только атомные ионы M⁺ и X⁻. Молекулы MX на поверхности W диссоциируют на атомы, которые

при испарении частично ионизуются. Образование ионов M^+ должно следовать формуле (20) или (30), а ионов X^- — формуле (56) или (60); при этом, независимо от степени диссоциации молекул, величины n_0 в обоих случаях одинаковы.

Для отношения токов $\frac{I^+}{I^-}$ из формул (20) и (56) для однородной поверхности получается:

$$\frac{I^+}{I^-} = \frac{\left[i + \frac{1}{A} \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V - \varphi - \sqrt{\varepsilon E}) \right]^{-1}}{A \exp \frac{\varepsilon}{kT} (S + \sqrt{\varepsilon E} - \varphi)}. \quad (66)$$

Для пятнистой поверхности из (30) и (60)

$$\frac{I^+}{I^-} = \frac{F^* \left[1 + \frac{1}{A^*} \exp \frac{\varepsilon}{kT} (V - \varphi^* - \sqrt{\varepsilon E}) \right]^{-1}}{A^* \exp \frac{\varepsilon}{kT} (S + \sqrt{\varepsilon E} - \varphi^*)}. \quad (67)$$

Как в формуле (66), так и в формуле (67), числитель в случае ионизации солей K, Rb и Cs слабо зависит от T и мало чувствителен к небольшим изменениям φ или φ^* . Поэтому замена φ (66) или φ^* в (67) на φ_0^* приводит лишь к малой систематической ошибке в величине отношения $\frac{I^+}{I^-}$. Измеряя отношение токов $\frac{I^+}{I^-}$ при разных температурах, по формулам (66) или (67) можно вычислить S . Положительной стороной метода является независимость отношения $\frac{I^+}{I^-}$ от n_0 и от степени диссоциации молекул MX.

К недостаткам метода следует отнести то, что он требует независимого определения работы выхода $\varphi_0^* \cong \varphi_0^+$. Авторы при расчетах по формуле (66) принимали табличное значение $\varphi_0^* = 4,52$ в. Но, как теперь хорошо известно, в зависимости от сорта вольфрама и способа его тепловой обработки работа выхода реальных катодов может существенно отличаться от этой величины.

Было замечено также, что в опытах по п. и. фтористого калия работа выхода вольфрама φ_0^* возрастала вследствие адсорбции на W фтора, который удерживался на поверхности вплоть до $T = 2600^\circ \text{K}$. В столбце 4 табл. 1 указаны значения S для атомов галогенов, измеренные этим методом. Для атомов F приведены два значения, вычисленные для $\varphi_0^* = 4, 5$ в и $\varphi_0^* = 4,9$ в.

Поле E в этих опытах было достаточным для компенсации контактного поля пятен. Поэтому более правильным для вычисления пользоваться формулой (67) вместо (66). Однако величина A^* в формуле (67) зависит от структуры пятнистой поверхности [см. формулу (61)] и не может быть оценена. Это могло явиться источником систематической погрешности в найденных величинах S .

Определение S путем измерения отношения $\frac{I^+}{I^-}$ при ионизации щелочно-галогидных солей было произведено затем с использованием масс-спектрометрической методики⁶⁰. Найденные при этом значения S приведены в столбце 5 табл. 1.

В работе⁷⁸ была сделана попытка определения S для радикала CN путем масс-спектрометрического измерения отношения токов $\frac{I^+}{I^-}$ K^+ и CN^- при ионизации на W солей KCN и KCNS. Найденные

значения S оказались зависящими от температуры. Это указывает на то, что при о. п. и. с образованием отрицательных ионов радикала CN , возможно, следует учитывать возбуждение его колебательных уровней энергии.

Отрицательная поверхностная ионизация может служить методом достаточно надежного определения разностей величин S двух элементов^{93, 79, 113}. Идея метода состоит в следующем. Если одновременно на одну и ту же поверхность поступают из двух независимых испарителей пучки молекул MX и MX_1 , то отношение интенсивностей молекулярных пучков равно отношению токов положительных ионов M^+ , образующихся при ионизации молекул из каждого пучка, т. е. $\frac{n_0}{n_{01}} = \frac{I^+}{I_1^+}$. Измеряя отношение токов отрицательных ионов X^- и X_1^- , можно определить $S - S_1$. Действительно, при соблюдении условия (58) из формулы (59) для отношения токов находим:

$$\frac{I^-}{I_1^-} = \frac{n_0 A_-}{n_{01} A_{-1}} \exp \frac{\varepsilon}{kT} (S - S_1). \quad (68)$$

Если в ходе измерений величины n_0 и n_{01} остаются постоянными, то разность $S - S_1$ можно определить также из наклона графиков $\lg \frac{I^-}{I_1^-} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Такие измерения были сделаны для атомов всех галогенов и результаты их приведены в табл. II. Видно, что разности $S - S_1$ разных пар галогенов хорошо между собой согласуются. В работе⁹³ прямыми измерениями доказано, что S для атомов фтора меньше, чем для атомов хлора. Аналогичным образом была определена разность значений электронного сродства атомов брома и серы⁷⁹.

Следует отметить, что число элементов, для которых определены значения S методом о. п. и., еще не велико. Однако можно надеяться, что с увеличением чувствительности масс-спектрометрической методики станет возможно измерение S для многих элементов.

Таблица II

$S_1 - S_2$	(e)
$S_{Cl} - S_{Br}$	$0,21 \pm 0,06$
$S_{Cl} - S_I$	$0,48 \pm 0,03$
$S_{Cl} - S_F$	$0,21 \pm 0,03$
$S_{Br} - S_I$	$0,27 \pm 0,02$
$S_{Br} - S_F$	$0,03 \pm 0,02$
$S_F - S_I$	$0,24 \pm 0,04$
$S_{Br} - S_S$	$1,23 \pm 0,05$

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Kingdon a. I. Langmuir, Phys. Rev. 21, 386 (1923).
2. H. Ives, Phys. Rev. 21, 385 (1923).
3. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 4, 684 (1934).
4. R. P. Sutton, J. Mayer, J. Chem. Phys. 3, 20 (1935).
5. У. Арифов, Г. Шуппе, Положительная поверхностная ионизация атомов и молекул, Труды Физико-техн. ин-та АН Узб. ССР II, вып. 1, 19 (1948).
6. М. Д. Ягудаев и Г. Н. Шуппе, Отрицательная поверхностная ионизация. Труды Физико-техн. ин-та АН Узб. ССР II, вып. 1, 69 (1948).
7. А. Л. Рейман, Термоионная эмиссия. Гостехиздат, 1940.
8. Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия. Гостехиздат, 1952.
9. K. H. Kingdon a. I. Langmuir, Proc. Roy. Soc. A, 107, 61 (1924).
10. Г. А. Морозов, ЖТФ 17, 1143 (1947).
11. M. J. Corpley a. T. E. Phipps, Phys. Rev. 45, 344 (1934).
12. M. J. Corpley a. T. E. Phipps, Phys. Rev. 48, 960 (1935).
13. А. И. Ансельм, ЖЭТФ 4, 678 (1934).
14. Г. М. Авакьянц, Изв. АН Узб. ССР 3, 109 (1954).
15. R. W. Gurney, Phys. Rev. 47, 479 (1935).
16. Э. М. Центер, ЖЭТФ 8, 682 (1938).

17. Л. Н. Добрецов, Сборник к 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, изд. АН СССР, 113 (1950).
18. Л. Н. Добрецов, Труды Физико-техн. ин-та АН Узб.ССР 3, 39 (1950).
19. Г. М. Авакьянц, Труды ФТИ АН Узб.ССР 5, 33 (1953).
20. Г. М. Авакьянц, Доклады АН Узб.ССР 1, 17 (1953).
21. Л. Н. Добрецов, Труды Ленинградского политехнического ин-та им. М. И. Калинина, № 194, 143 (1958).
22. L. J. Varnerin, Phys. Rev. 91, 4, 859 (1953).
23. Н. Д. Моргулис, Phys. Zeits. d. Sow. 5, 221 (1934).
24. Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ 6, 552 (1936).
25. Л. Н. Добрецов, ЖТФ 23, 417 (1953).
26. Н. Д. Моргулис, ЖТФ 18, 567 (1948).
27. W. H. Rodebush a. W. F. Hengry, Phys. Rev. 39, 386 (1932).
28. С. В. Стародубцев, Труды Физико-техн. ин-та АН Узб.ССР I, 5 (1948).
29. Г. Н. Шуппе, Электронная эмиссия металлических кристаллов. Изд-во САГУ, Ташкент, 1957, стр. 55—57.
30. И. Д. Конозенко, ЖЭТФ 9, 540 (1939).
31. Рим Хен Бон и И. Л. Сокольская, Вестник ЛГУ № 12, 65 (1952).
32. Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ 4, 783 (1934).
33. А. М. Романов и С. В. Стародубцев, ЖТФ 27, 722 (1957).
34. А. М. Романов, ЖТФ 27, 1233 (1957).
35. А. М. Романов и С. В. Стародубцев, Изв. АН Узб.ССР, серия физ.-матем. наук, № 3, 11 (1957).
36. J. Zemel, J. Chem. Phys. 28, 410 (1958).
37. Э. Я. Зандберг, ЖТФ 28, 2434 (1958).
38. Э. Я. Зандберг и Н. И. Ионов, ЖТФ 28, 2444 (1958).
39. К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИЛ, Москва (1950).
40. M. J. Copley a. T. E. Phipps, Phys. Rev. 46, 144 (1934).
41. A. L. Reiman, Phys. Rev. 45, 898 (1934).
42. H. Altermum, K. Krebs, R. Rompe, Zeits. f. Phys. 92, 1 (1934).
43. J. O. Hendriks, T. E. Phipps a. M. J. Copley, J. Chem. Phys. 5, 868 (1937).
44. A. A. Johnson a. T. E. Phipps, J. Chem. Phys. 7, 1039 (1939).
45. У. Арифов, А. Х. Аюханов и В. М. Ловцов, ДАН СССР 689, 461 (1949).
46. У. Арифов, А. Х. Аюханов и В. М. Ловцов, Труды Физ.-техн. ин-та АН Узб.ССР III, 13 (1950).
47. Хаджимухамедов и Г. Н. Шуппе, Изв. АН Узб. ССР, серия физ.-матем., № 2, 55 (1957).
48. Г. Н. Шуппе, Е. П. Сытая и Р. М. Кадыров, Изв. АН СССР 20, 1142 (1956).
49. W. Forsythe a. A. Worthing, Astrophys. Journ. 61, 174 (1925).
50. I. Langmuir, Mac Lane a. K. Blodget, Phys. Rev. 35, 478 (1930).
51. H. A. Jones a. I. Langmuir, Gen. El. Rev. 30, 310 (1927).
52. E. Meyer, Ann. d. Phys. 4, 357 (1930).
53. Э. Я. Зандберг, ЖТФ 27, 2583 (1957).
54. H. E. Ives, Journ. Frankl. Inst. 201, 47 (1926).
55. J. A. Becker, Phys. Rev. 28, 341 (1926).
56. I. J. Killian, Phys. Rev. 27, 578 (1926).
57. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 54, 1252 (1932).
58. R. C. Evans, Proc. Cambr. Phil. Soc. 29, 161 (1933).
59. J. B. Taylor a. I. Langmuir, Phys. Rev. 44, 423 (1933).
60. Н. И. Ионов, ЖЭТФ 18, 174 (1948).
61. S. Datz a. E. H. Taylor, J. Chem. Phys. 25, 389 (1956).
62. Л. Н. Добрецов, ЖЭТФ 17, 301 (1947).
63. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 10, 168 (1940).
64. А. М. Романов и С. В. Стародубцев, Труды Физ.-техн. ин-та АН Узб.ССР, т. IV, 102 (1952).
65. M. J. Copley a. T. E. Phipps, J. Chem. Phys. 3, 594 (1935).
66. С. В. Стародубцев, Диссертация, Ленинград, 1938 г.
67. Н. И. Ионов, ЖТФ 26, 2200 (1956).
68. B. H. Zimm a. J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 12, 362 (1944).
69. S. Datz a. E. H. Taylor, J. Chem. Phys. 25, 395 (1956).
70. J. H. Reynolds, Phys. Rev. 85, 770 (1952).
71. Л. Н. Добрецов и Г. А. Морозов, ЖЭТФ 6, 243 (1936).
72. A. N. Guthrie, Phys. Rev. 49, 868 (1936).
73. I. H. Manley a. S. Millman, Phys. Rev. 51, 19 (1937).
74. Ю. К. Сжененов, ЖЭТФ 29, 301 (1955).

75. Л. Н. Добрецов, С. В. Стародубцев и Ю. И. Тимохина, ДАН 55, 307 (1947).
76. С. В. Стародубцев и Ю. И. Тимохина, Сборник к 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, АН СССР, 117 (1950).
77. И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов, ЖЭТФ (в печати).
78. И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов, ДАН 99, 1023 (1954).
79. И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов, ДАН 116, 41 (1957).
80. Н. И. Ионов, ЖЭТФ 18, 96 (1948).
81. W. Schottky, Ann. d. Phys. 62, 142 (1920).
82. P. B. Moon and M. L. Oliphant, Proc. Roy. Soc. A 137, 463 (1932).
83. R. C. Evans, Proc. Roy. Soc. A 139, 604 (1933).
84. У. Арифов и В. М. Ловцов, ДАН 75, 365 (1950).
85. С. В. Стародубцев, ЖЭТФ 19, 215 (1949).
86. Н. С. Бучельникова, УФН 65, 351 (1958).
87. G. Glockler, M. Calvin, J. Chem. Phys. 3, 771 (1935).
88. G. Glockler, M. Calvin, J. Chem. Phys. 4, 492 (1936).
89. J. J. Mitchell and J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 8, 282 (1940).
90. Н. И. Ионов, ДАН 28, 512 (1940).
91. В. М. Дукельский и Н. И. Ионов, ЖЭТФ 10, 1248 (1940).
92. Н. И. Ионов, ЖЭТФ 17, 272 (1947).
93. И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов, ДАН 105, 680 (1955).
94. D. T. Vier, J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 12, 28 (1944).
95. M. Metlay, G. Kimball, J. Chem. Phys. 16, 774 (1948).
96. S. J. Smith and L. M. Branscomb, J. Res. NBS 55, 165 (1955).
97. K. J. McCallum and J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 11, 56 (1943).
98. P. M. Doby and J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 12, 28 (1944).
99. Ю. И. Тимохина и Г. Н. Шуппе, Труды ФТИ АН Уз.ССР 1, 120 (1947).
100. М. Д. Ягудаев и Г. Н. Шуппе, Бюлл. АН Уз.ССР № 3, 3 (1946).
101. J. W. Trischka, D. T. F. Margle and A. White, Phys. Rev. 85, 136 (1952).
102. И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов, ЖФХ (в печати).
103. Г. М. Авакьянц, Доклады АН Уз.ССР 7, 8 (1952).
104. Л. Н. Добрецов, Изв. АН Уз.ССР 3, 101 (1954).
105. K. H. Kingdon, Phys. Rev. 23, 774 (1924).
106. У. Арифов, А. Х. Аюханов и В. М. Ловцов, Сборник к 25-летию Уз.ССР, Изд-во АН Уз.ССР, Ташкент, 95 (1950).
107. Л. Н. Добрецов, В. Н. Лепешинская и П. Э. Бронштейн, ЖТФ 22, 961 (1952).
108. Э. Я. Зандберг, ЖТФ 25, 1386 (1955).
109. Л. Н. Добрецов, ЖТФ 18, 727 (1948).
110. M. G. Ingraham and W. A. Chupka, Rev. Sc. Instr. 24, 518 (1953).
111. Р. Н. Иванов и Г. М. Кукавадзе, ПТЭ 1, 106 (1957).
112. В. К. Горшков, ПТЭ 2, 53 (1957).
113. T. L. Bailey, J. Chem. Phys. 28, 792 (1958).