

## Вклад остаточной газовой фазы в температурные коэффициенты поверхностного натяжения и работы выхода электрона чистых металлов

З. Х. Калажоков, Н. С. Пономаренко, Х. Х. Калажоков, Х. Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия

*Определены вклады остаточной газовой фазы в температурные коэффициенты поверхностного натяжения и работы выхода электрона чистых металлов. Показано, что в зависимости от условий проведения опытов вклады остаточной газовой фазы в температурные коэффициенты поверхностного натяжения и работы выхода электрона не только могут быть значительными, но и иметь разные знаки. Определены температурные области, где этими вкладами можно пренебречь.*

Анализ литературы по определению температурного коэффициента поверхностного натяжения (ТК ПН) чистых металлов показывает значительный разброс экспериментальных данных [1, 2]. Причем для легкоплавких металлов ТК ПН < 0, для Fe и Ni встречаются как отрицательные, так и положительные значения ТК ПН, а для тугоплавких металлов значения ТК ПН практически отсутствуют. О недостаточном исследовании ТК ПН говорилось еще в 1986 г. в [2], но мало что изменилось с тех пор. Еще хуже ситуация по изучению ТК работы выхода электрона (РВЭ) [3, 4]. В работе [1] приводятся возможные методические ошибки, которые могли быть причинами такого положения по определению ТК ПН и ТК РВЭ. Одной из причин такого состояния авторы данной статьи полагают адсорбционно-десорбционные явления на поверхности изучаемых чистых металлов. Действительно, в реальных вакуумных системах всегда присутствует остаточная газовая среда, молекулы которой адсорбируются на поверхности изучаемых металлов [5, 6]. Степень равновесного покрытия поверхности ( $\theta_S$ ) молекулами остаточной газовой фазы (ОГФ) зависит от ее давления ( $p$ ), коэффициента прилипания молекул к поверхности ( $S$ ), энергии адсорбционной связи ( $H$ ), температуры ( $T$ ) и других факторов [6, 7]. В работах [1, 3] не принимается во внимание возможный вклад ОГФ в ТК ПН и РВЭ. Рассмотрим эти вопросы по отдельности.

**Вклад ОГФ в ТК ПН.** Значение  $\theta_S$  при условиях измерения ТК ПН может быть значительным. Изменение температуры системы меняет степень равновесного покрытия поверхности молекулами ОГФ, а следовательно, и величину поверхностного натяжения. Очевидно, что это вносит определенный вклад в определяемое значение ТК ПН. Тогда величину ТК ПН можно записать в виде

$$\left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_0 = \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_1 + \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_2, \quad (1)$$

где первое слагаемое — истинное значение ТК ПН, а второе — вклад адсорбированного газа в ТК ПН. Важно знать, при каких условиях второй вклад в ТК ПН минимален, когда им нельзя пренебречь, каковы его знак и величина. При определении ТК ПН на экспериментах давление остаточного газа  $p$  поддерживают постоянным. Будем считать, что давление  $p$  достаточно низкое, а следовательно, и равновесный коэффициент  $\theta_S$  невелик ( $\theta_S < 1$ ). Тогда можно допустить, что коэффициент прилипания в начале  $S_0 \approx 1$  и не меняется с температурой. Нас интересует величина второго вклада выражения (1). Для определения этого вклада воспользуемся уравнением, описывающим изменение ПН в зависимости от адсорбции газа [7]

$$\sigma_p = \sigma_0 - RT \Gamma_0 \frac{S_0 bp}{1 + S_0 bp}. \quad (2)$$

Здесь  $\sigma_0$  — ПН чистого металла;  $\sigma_p$  — равновесное значение ПН при температуре  $T$  и давлении  $p$ ;  $\Gamma_0$  — монослойная адсорбция;  $b$  — постоянная Ленгмюра, зависящая от температуры.

Продифференцировав (2) по температуре, будем иметь

$$\frac{d\sigma_p}{dT} = \frac{d\sigma_0}{dT} - R \Gamma_0 \frac{d}{dT} \left( \frac{TS_0 bp}{1 + S_0 bp} \right). \quad (3)$$

Сравнивая (1) с (3), получим выражение для вклада в температурный коэффициент ПН, зависящий от наличия остаточного газа в камере

$$\left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_2 = -R \Gamma_0 \left[ 1 - \left( \frac{1}{2} + \frac{H}{RT} \right) \frac{1}{1 + S_0 bp} \right] \frac{S_0 bp}{1 + S_0 bp}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что при  $2bp = \Delta E/RT$ , где  $\Delta E = 2H - RT$ , величина вклада ОГФ в ТК ПН  $(d\sigma/dT)_2 = 0$ . Вклад ОГФ в температурный коэффициент ПН может иметь положительный или отрицательный знак в зависимости от знака выражения в квадратных скобках (4). Поэтому из (4) следует

$$\text{при } 2bp > \frac{\Delta E}{RT} \quad \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_2 < 0; \quad (5)$$

$$\text{при } 2bp = \frac{\Delta E}{RT} \quad \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_2 = 0; \quad (6)$$

$$\text{при } 2bp < \frac{\Delta E}{RT} \quad \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_2 > 0. \quad (7)$$

Соотношение (5) справедливо при сильных взаимодействиях молекул с поверхностью (хемосорбция) или при высоких давлениях  $bp \gg 1$ . В этом случае молекулы газовой фазы адсорбируются на поверхности, понижая поверхностное натяжение. Выражение (6) справедливо при равенстве числа адсорбирующихся частиц числу десорбирующихся. И, наконец, (7) описывает условие слабого взаимодействия адсорбированных частиц с поверхностью или условие достаточно низкого давления. В этом случае  $bp \ll 1$ , с ростом температуры преимущественно наблюдаются десорбция частиц с поверхности и увеличение поверхностного натяжения. С использованием (4) нами выполнен расчет зависимости вклада ОГФ в ТК ПН для олова от температуры при двух значениях теплоты адсорбции (100 и 150 кДж/моль) и разных давлениях ( $p = 10^{-4}$  Па и  $10^{-7}$  Па). Результаты приведены на рис. 1, а, б.

Как видим, в некоторой температурной области вклад ОГФ в ТК отрицателен, и его зна-

чения практически не зависят от температуры и теплоты адсорбции. Однако с увеличением давления вклады в ТК ПН по абсолютной величине возрастают и имеют значения  $-0,10$  и  $-0,11$  мН/(м·К) при давлениях  $10^{-4}$  и  $10^{-7}$  Па, соответственно. При определенных температурах величина вклада ОГФ в ТК начинает расти, и при температуре, которую назовем температурой инверсии  $T_i$ , становится положительной. Очевидно, что до температуры  $T_i$  величина ПН уменьшается, адсорбция молекул газа превалирует над их десорбцией. При температуре  $T_i$  число адсорбирующихся молекул равно числу десорбирующихся, а поверхность покрыта равновесным слоем молекул с коэффициентом заполнения  $\theta_S$ . Как только температура  $T$  становится выше  $T_i$ , скорость десорбции молекул становится больше скорости адсорбции молекул. На рис. 2 приведены зависимости  $T_i$ , вычисленные по (6), в зависимости от теплоты адсорбции и давления.

Видно, что с ростом последних ( $H$  и  $p$ ) значения  $T_i$  увеличиваются. С увеличением температуры скорость десорбции растет и становится наибольшей при температурах, соответствующих максимальному значению вклада ОГФ в ТК. Как видно из рис. 1, а, б, с увеличением давления максимальные значения вклада ОГФ в ТК уменьшаются, а положения максимумов  $(d\sigma/dT)_2$  смещаются в область более высоких температур. Заметим, что величина максимального значения вклада ОГФ в ТК ПН увеличивается с уменьшением давления газовой фазы. Дальнейшее увеличение температуры приводит к постепенному уменьшению величины вклада ОГФ в ТК ПН до нуля.

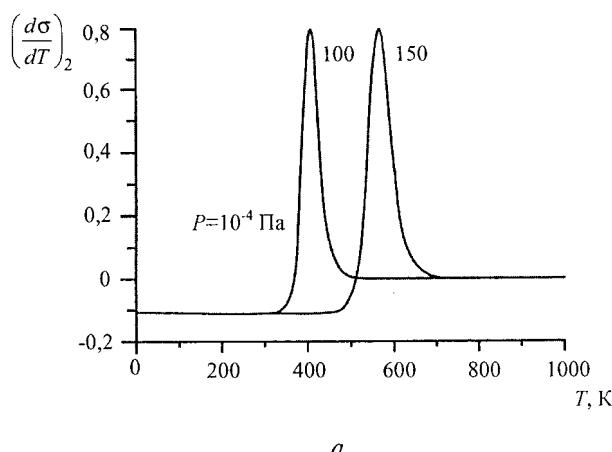
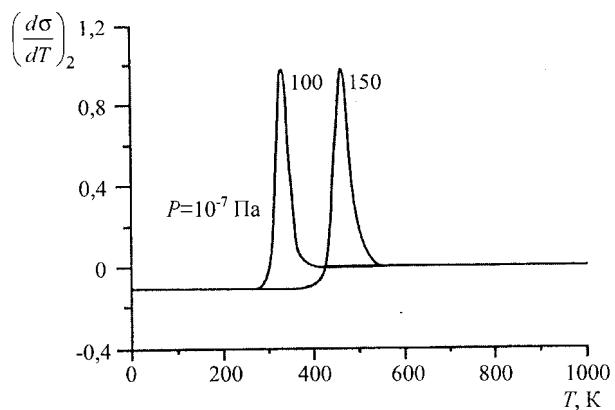


Рис. 1. Зависимость вклада ОГФ в ТК ПН чистого олова от температуры  $T$  и теплоты адсорбции  $H$  (кДж/моль) при давлениях:  
а —  $p \geq 10^{-4}$  Па; б —  $p \geq 10^{-7}$  Па



Температура, при которой наблюдается полная десорбция  $T_d$ , зависит от  $H$  и  $p$  — с ростом  $H$  и  $p$   $T_d$  увеличивается.

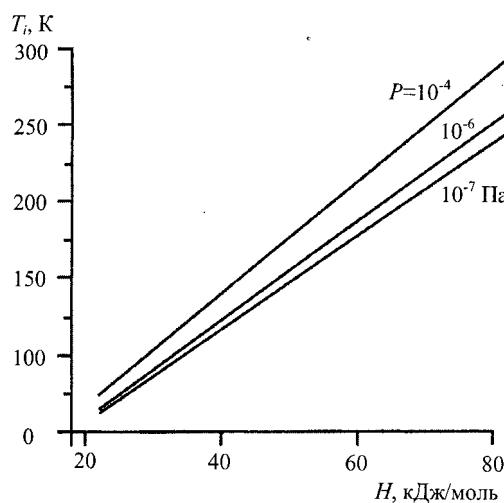


Рис. 2. Зависимость температуры инверсии  $T_i$  от теплоты адсорбции  $H$  и давления  $p$

В области температур, где ТК ПН  $> 0$ , происходят термическая десорбция молекул и очистка поверхности от адсорбированных молекул. В этой области значение ПН постепенно с увеличением температуры приближается к значению ПН для чистой поверхности.

**Вклад ОГФ в ТК РВЭ.** Для вычисления вклада ОГФ в ТК РВЭ запишем аналогичное (1) выражение для последнего

$$\left( \frac{d\phi}{dT} \right)_0 = \left( \frac{d\phi}{dT} \right)_1 + \left( \frac{d\phi}{dT} \right)_2. \quad (8)$$

Здесь нас также интересует второе слагаемое в (8). Для его определения воспользуемся уравнением, описывающим изменение РВЭ при адсорбции молекул газовой фазы [7]

$$\phi = \phi_0 + 4\pi\mu(T) \frac{S_0 bp}{1 + S_0 bp},$$

где  $\mu(T)$  — средний дипольный момент, зависящий от температуры;

$N$  — концентрация адсорбированных частиц на поверхности металла.

Полагая, что для дипольного момента справедливо соотношение  $\mu/T \approx \mu_0/T_0$ , а далее поступая так же, как и для случая вычисления вклада ОГФ в ТК ПН, получим для вклада ОГФ в ТК РВЭ при  $p = \text{const}$

$$\left( \frac{d\phi}{dT} \right)_2 = \frac{4\pi\mu_0 N_0}{T_0} \left[ 1 - \left( \frac{1}{2} + \frac{H}{RT} \right) \frac{1}{1 + S_0 bp} \right] \frac{S_0 bp}{1 + S_0 bp}.$$

Нами сделан расчет изменения вклада ОГФ в ТК РВЭ олова при двух значениях теплоты адсорбции в зависимости от температуры при дав-

лении ОГФ, равном  $5 \cdot 10^{-6}$  Па. Результаты приведены на рис. 3.

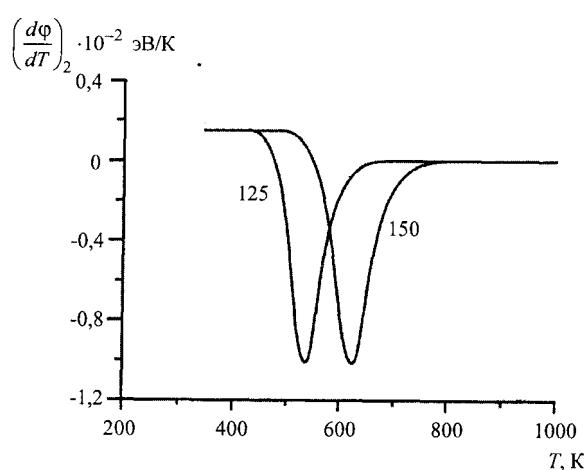


Рис. 3. Зависимость вклада ОГФ в ТК РВЭ от температуры и теплоты адсорбции  $H = 125$  и  $150$  кДж/моль

Из оценочных расчетов вклада ОГФ в ТК РВЭ видим, что вклад ОГФ в ТК РВЭ также значителен — около  $2 \cdot 10^{-3}$  эВ/К и больше. При низких температурах вклад ОГФ в ТК РВЭ положителен, при средних — отрицателен, а при высоких — пренебрежимо мал.

## Выводы

1. Вклады ОГФ в ТК ПН и РВЭ значительны и сравнимы с истинными значениями ТК ПН и РВЭ [1—4]. Поэтому они должны быть учтены при определении ТК ПН и РВЭ.

2. Из результатов видно, что температурную область, где рассматривается вклад газовой фазы в температурные коэффициенты ПН и РВЭ, следует разбить на три составляющие: 1 — область, где вклад в ТК ПН  $< 0$  ( $> 0$  для РВЭ) и практически постоянен; 2 — область, где вклад в ТК ПН  $> 0$  ( $< 0$  для РВЭ) и претерпевает наибольшие изменения; 3 — область, где вклады в ТК = 0 как для ПН, так и для РВЭ.

3. При измерениях температурной зависимости ПН и РВЭ работать в первой и во второй температурных областях не рекомендуется, так как вклады адсорбционно-десорбционных процессов в определяемое значение ТК ПН и РВЭ велики. Определение истинного значения ТК как для ПН, так и для РВЭ необходимо проводить в третьей области, где вклады газовой фазы в величины их ТК малы.

## Литература

- Алчагиров Б. Б., Куршев О. И., Архестов Р. Х. и др. Поверхностное натяжение жидкого индия: Состояние исследований// Вестник КБГУ. Сер. Физич. науки. — Нальчик. 2003. Вып. 8. С. 15—19.
- Ниженко В. И. Поверхностное натяжение жидких металлов// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1986. № 16. С. 3—19.

3. Куршев О. И. О состоянии экспериментальных исследований работы выхода электрона индия// Вестник КБГУ. Сер. Физич. науки. — Нальчик. 2003. Вып. 8. С. 11—15.
4. Фоменко В. С. Эмиссионные свойства материалов: Справочник. — Киев: Наукова думка, 1981. С. 340.
5. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. — М.: Мир, 1964. — 705 с.
6. Калажоков З. Х., Калажоков Х. Х., Хоконов Х. Б. О кинетике влияния адсорбции компонентов газовой фазы на поверхностное натяжение чистых металлов// Теплофизические свойства веществ. — Нальчик: КБГУ, 2001. С. 179—183.
7. Калажоков З. Х., Калажоков Х. Х., Пономаренко Н. С., Хоконов Х. Б. Влияние адсорбции молекул остаточной газовой фазы исследовательской камеры на энергетические параметры чистой поверхности// Вакуумные технологии и оборудование. — Харьков, 22—27 апреля 2002 г. С. 20—25.

Статья поступила в редакцию 26 апреля 2004 г.

## **Contribution of residual phase gas to the temperature coefficients of surface tension and work function of electron-pure metals**

*Z. Kh. Kalazhokov, N. S. Ponomarenko, Kh. Kh. Kalazhokov, Kh. B. Khokonov*  
Kabardino-Balkarian State University, Russia, Nalchik

*Contributions of residual phase gas to the temperature coefficients of surface tension and work function of electron-pure metals are defined. It was shown that contributions of residual phase gas in temperature coefficient of surface tension and work function of electron can be not only have different signs. Defined the temperature ranges where these contributions can be neglected.*

\* \* \*