# 03;11 Работа выхода электрона сплавов рубидия на основе цезия

© Б.Б. Алчагиров, Б.С. Карамурзов, Т.А. Сижажев, Т.М. Таова, Р.Х. Архестов

Кабардино-Балкарский государственный университет, 360004 Нальчик, Россия e-mail: alchg@kbsu.ru

(Поступило в Редакцию 17 апреля 2006 г.)

Фотоэлектрическим методом Фаулера и в условиях сверхвысокого вакуума изучены температурные и концентрационные зависимости работы выхода электрона (РВЭ) рубидия, цезия и их 9 сплавов на основе цезия. Показано, что политермы работы выхода электрона чистых компонентов и всех изученных сплавов с повышением температуры убывают по линейному закону. На основании полученных авторами экспериментальных данных сделан вывод, что концентрационная зависимость РВЭ бинарной системы Rb–Cs в пределах погрешности эксперимента (около 1%) имеет линейный, аддитивный характер. Наличие азеотропной точки на диаграмме фазового состояния изученной системы не находит отражения на концентрационной зависимости PBЭ.

PACS: 61.80.Fe, 79.90.+b

#### Введение

Изучение фотоэмиссионных свойств щелочных металлов и их сплавов представляет большой научный и практический интерес, так как они являются составной частью большинства эффективных фотокатодов. В частности, в состав многощелочных фотокатодов, как правило, входит цезий, имеющий наименьшее из всех металлов значение работы выхода электрона (РВЭ) и, следовательно, обладающий наибольшей эмиссионной способностью [1–3].

Из анализа литературы известно, что концентрационная зависимость PBЭ системы Rb–Cs в области составов с содержанием до 45 at.% Rb в Cs практически не изучалась: в этой области составов PBЭ определена только для одного сплава (30 at.% Rb в Cs) и лишь при комнатной температуре [1,2,4]. В настоящей работе ставится и решается задача изучения температурных и концентрационных зависимостей работы выхода электрона сплавов рубидия на основе цезия — системы с непрерывным рядом твердых растворов [5–7].

#### Методика экспериментов

Как и в [4], работа выхода электрона определялась фотоэлектрическим методом изотермических кривых Фаулера с погрешностью, не превышающей ~ 1% [1,8]. Для изучения спектральных зависимостей фотоэмиссионных токов нами была использована цельнопаяная измерительная ячейка, позволяющая в условиях сверхвысокого вакуума (~  $10^{-7}$  Pa) готовить сплавы необходимых составов внутри самой ячейки без ее разгерметизации и надежно измерять фототоки [9]. Это обеспечивает идентичные условия термовакуумной обработки и измерения РВЭ исследуемых образцов, что принципиально важно при изучении высокоактивных щелочных метал-

лов и для обеспечения высокой точности и надежности определения фотоэмиссионных свойств сплавов.

Температурные зависимости РВЭ рубидия и цезия, а также их 9 сплавов измерялись в диапазоне температур от 300 до 400 К как при повышении, так и при понижении температуры. Ограничение верхнего температурного предела исследований обусловлено заметной упругостью собственных насыщенных паров цезия — более высокоактивного компонента, чем рубидий [10]. Для опытов использовались высокочистые рубидий и цезий с содержанием не менее 99.995% основного элемента, примеси остальных щелочных металлов в них регламентированы соответственно по ТУ 48-4-477-86 и ТУ 48-4-478-86. Измерительная ячейка перед ее заправкой исходными компонентами подвергались в вакууме ~  $10^{-7}$  Ра многочасовой термической обработке при 750 К. После заправки щелочными металлами продолжалась общая дегазация измерительной ячейки и металлов в течение нескольких часов при температуре, при которой упругость собственных насыщенных паров более летучего компонента (цезия) не превышала  $\sim 10^{-1} \, {
m Pa}$  с целью предотвращения заметного испарения этого компонента. Затем ячейка отпаивалась от сверхвысоковакуумного поста (собранного на базе безмасляных средств откачки), закреплялась на металлической рамке и устанавливалась внутрь воздушного вращающегося термостата конструкции П. Пугачевича [11]. Внутри термостата поддерживалась необходимая безградиентная температура с точностью  $\pm 0.2$  К.

Спектральные характеристики фототоков при освещении поверхностей исследуемых сплавов монохроматическими пучками света фиксировались электрометрическими усилителями типа У5-11 или В7Э-45, а полученные данные обрабатывались автоматически компьютером по методике, описанной нами в [12].

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Полученные нами результаты измерений температурных зависимостей работы выхода электронов цезия, рубидия и отдельных сплавов рубидия на основе цезия графически показаны на рис. 1. Из них следует, что РВЭ чистых компонентов при комнатной температуре (300 K) оказались равными 1.92 для цезия и 2.16 eV — для рубидия. По мере повышения температуры до 360 K РВЭ чистых Cs и Rb уменьшаются по линейному закону  $\varphi(T) = a + bT$  с температурными коэффициентами b, соответственно равными 2.1 · 10<sup>-4</sup> и 2.3 · 10<sup>-4</sup> eV/K. Данные, полученные нами для РВЭ



**Рис. 1.** Температурные зависимости работы выхода электрона цезия, рубидия и их некоторых сплавов: • — при повышении, • — при понижении температуры. I — Cs, 2 — 1.8 at.% Rb в Cs, 3 — 23.1 at.% Rb, 4 — 49.1 at.% Rb в Cs, 5 — Rb.



Рис. 2. Концентрационные зависимости работы выхода электрона бинарной системы рубидий-цезий: о — по данным [4], • — данные настоящей работы.

Температурные и концентрационные зависимости активности цезия в жидких сплавах Rb-Cs [14]

Содержание Cs (at.%) в Rb	Температура, К				
	773	900	1000	1073	1200
19.7	0.2002	0.1983	0.1978	0.1978	0.1978
32.0	0.3168	0.3197	0.3205	0.3205	0.3205
48.3	0.4723	0.4806	0.4830	0.4830	0.4830
76.5	0.7570	0.7630	0.7648	0.7648	0.7648

при температуре плавления чистых компонентов, находятся в удовлетворительном согласии с рекомендуемыми значениями В. Фоменко [2]: РВЭ цезия и рубидия соответственно равны 1.81 и 2.16 eV. Температурные зависимости РВЭ изученных сплавов также имеют линейный вид и по мере повышения температуры РВЭ плавно уменьшаются.

Следует отметить, что температуры фазовых переходов "твердое-жидкое" как чистых компонентов, так и двухфазных состояний сплавов Rb-Cs оказались в интервале температур, в котором проводились измерения температурных зависимостей РВЭ. Но это сколько-нибудь заметным образом не отразилось на политермах РВЭ. Подобное поведение температурных зависимостей РВЭ можно объяснить тем, что различие между ликвидусными и солидусными температурами (т.е. "температурная" протяженность двухфазной области состояния сплавов в изученной системе) весьма незначительно и не превышает нескольких градусов (рис. 2). Отсутствие скачка на политермах РВЭ рубидия, цезия и их сплавов в области температуры плавления также может быть связано с тем, что при плавлении щелочных металлов практически не изменяется первое координационное число, а электронная плотность при этом меняется слабо.

Изотермы работы выхода электрона, построенные нами по результатам изучения политерм РВЭ 9 сплавов рубидия на основе цезия, представлены на рис. 2.

Для удобства обсуждения и сравнения полученных нами результатов с литературными на этом же графике светлыми кружками нанесены данные о РВЭ из работы Ю. Малова и сотр. [4], полученные ими при температуре 25°С. Как видно из рисунка, наши данные по концентрационной зависимости РВЭ в изученном интервале составов, примыкающих к чистому цезию, в пределах погрешности эксперимента укладываются на аддитивную прямую, соединяющую значения работ выхода электрона чистых компонентов. К такому же выводу пришли ранее и авторы [4], согласно результатам измерений которых отклонение от аддитивного хода концентрационной зависимости  $\varphi(x)$  сплавов в изученной ими области составов (с содержанием от 0 до 65 at.% цезия в рубидии) не превышало 0.015 eV.

Полученные в настоящей работе данные о концентрационной зависимости РВЭ, свидетельствующие об аддитивном ходе изотермы РВЭ, находятся также в со-



Рис. 3. Результаты теоретических расчетов концентрационной зависимости работы выхода электрона отдельных граней сплавов системы рубидий-цезий [15]: 1 — кристаллографическая грань (110), 2 — грань (100), 3 — грань (111), 4 — расчеты РВЭ [15] в рамках модели "желе" [16], 5 — изотермы РВЭ при 300 К, экспериментальные данные настоящей работы и [4].

гласии с результатами теоретических и экспериментальных исследований давления насыщенных паров системы Rb–Cs [10,13]. Согласно результатам работ [10,13], а также оценкам активности компонентов в сплавах этой же системы (см. таблицу [14]), из всех бинарных систем щелочных металлов система Rb–Cs наиболее близка к идеальному раствору. Об этом же свидетельствует и то, что давление насыщенных паров расплавов данной системы мало отличается от рассчитанных по закону Рауля. Из таблицы следует, что активность цезия в сплавах с рубидием практически не зависит от температуры и определяется лишь составом.

Представляет значительный интерес сравнение полученных в настоящей работе данных о концентрационной зависимости РВЭ с результатами теоретических расчетов  $\varphi(x)$ , проведенных в [15]. Авторы [15] вычисляли РВЭ сплавов системы Rb—Cs в рамках теории функционала электронной плотности, а для расчета зависящего от структуры псевдопотенциального вклада использовалось приближение виртуального кристалла. Следует подчеркнуть: расчеты РВЭ сплавов в [15] проводились в предположении, что они имеют ту же кристаллическую структуру, что и образующие их компоненты, т. е. объемно-центрированную кубическую.

На рис. 3 представлены результаты расчетов концентрационной зависимости РВЭ для кристаллографических граней (110), (100) и (111) сплавов Rb–Cs [15]. Для сравнения на этом же рисунке приведены изотермы РВЭ, вычисленные в рамках модели "желе" [16], а также экспериментально измеренные значения РВЭ, полученные в [4] и в настоящей работе. Из рисунка видно, что теоретически рассчитанные концентрационные зависимости РВЭ сплавов рубидия с цезием носят тот же характер, что и экспериментально полученные: и те и другие изотермы РВЭ почти прямолинейны, что указывает на аддитивность изменений работы выхода электрона. Более того, экспериментально полученные изотермы РВЭ лежат между теоретически рассчитанными для граней (110) и (111)  $\varphi(x)$ . Это означает, что расчетные изотермы РВЭ удовлетворительно согласуются с усредненными по кристаллографическим граням значениями РВЭ, полученными опытным путем для поликристаллических образцов-сплавов системы Rb–Cs.

#### Заключение

На основании экспериментальных данных, полученных в настоящей работе и в [4], а также результатов теоретических расчетов, проведенных авторами [15], можно утверждать, что РВЭ бинарной системы Rb–Cs в полном концентрационном интервале составов имеет линейный, аддитивный характер. Наличие азеотропной точки на диаграмме фазового состояния изученной системы Rb–Se не находит отражения в концентрационной зависимости РВЭ.

## Список литературы

- Алчагиров Б.Б., Лазарев В.Б., Хоконов Х.Б. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ТФЦ, ИВТАН, 1989. № 5. 146 с.
- [2] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 340 с.
- [3] Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
- [4] Малов Ю.И., Лазарев В.Б., Салов А.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1970. № 9. С. 2121–2122.
- [5] Лазарев В.Б., Малов Ю.И., Шебзухов М.Д. // Поверхностные явления в полупроводниках (Научные труды МИСИС: № 89). М.: Металлургия, 1976. С. 15–23.
- [6] Potter P.E., Rand M.H. // Handbook of the Thermodynamic and transport properties of Alkali Metals. Ch. 9.1. Oxford, UK: Blackwell Sci. Publ., 1958. P. 915.
- [7] Goates J.R., Ott J.B., Delawarde E. // Trans. Faraday Soc. 1971. Vol. 67. N 582. P. 1610–1615.
- [8] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
- [9] Алчагиров Б.Б. // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 4. С. 1135–1138.
- [10] Покрасин М.А., Рощупкин В.В. // Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 26. М.: Изд-во стандартов, 1989. С. 77–79.
- [11] Пугачевич П.П. А.С. 147344 (СССР). 1972.
- [12] Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Современные методы исследований поверхности конденсированных фаз. Нальчик: Кабардино-Балкарский госуниверситет, 1986. 131 с.
- [13] Рощупкин В.В., Покрасин М.А., Чернов А.И. // ТВТ. 1995.
   Т. 33. № 2. С. 321–323.
- [14] Шпильрайн Э.Э., Сковородько С.Н., Мозговой А.Г. // ТВТ. 2002. Т. 40. № 3. С. 518–521.
- [15] Kiejna A., Wojciechowski K.F. // J. Phys. C: Solid State Phys., 1983. Vol. 16. P. 6883–6896.
- [16] Budd H.F., Vannimenus J. // Phys. Rev. Lett. 1973. Vol. 31.
   N 19. P. 1218–1225.