

напряжений, возникающих при распространении квазипоперечной и квазипродольной волн, показывает, что кривые  $\bar{\sigma}_n^{(2)}$  имеют гораздо более сложный характер в первом случае, что можно объяснить появлением лагун на фронте квазипоперечной волны. Распределение напряжений в плоскости  $x_3 = 0$  кубически анизотропной среды, возникающих при распространении квазипоперечной волны со скоростью  $v_3 = 1$ , имеет практически тот же вид, что и при распространении поперечной волны в изотропной среде [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Курант Р. Уравнения с частными производными. — М.: Мир. — 1964. — 602 с.
2. Петрашень Г. И. Распространение волн в анизотропной упругой среде. — Л.: Наука. — 1980. — 284 с.
3. Современная кристаллография. Т. IV. Физические свойства кристаллов. — М.: Наука, — 1984. — 584 с.
4. Гузь И. С., Демина Г. С. О распределении напряжений в анизотропной среде при динамическом нагружении // Изв. АН СССР. МТТ. — 1975. — № 2. — С. 171–175.

УДК 537.533.2

Л.И. Гречихин

### ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

*Белорусский национальный технический университет  
Минск, Беларусь*

В процессе кинематического трения и обработки резанием возникает непрерывное изменение энергии атомных и молекулярных взаимодействий. При этом возникает целый комплекс взаимосвязанных физико-химических явлений: тепловых, сорбционных, электрических и др. [1]. Во всех этих явлениях работа выхода электрона является наиболее емкой характеристикой физико-химической активности трущихся поверхностей. От разности работ выхода соприкасающихся металлов зависит напряженность контактных электрических полей, обеспечивающих значительную адгезию, и, следовательно, электростатическая компонента трения. В настоящей работе рассмотрим динамику возникновения работы выхода с учетом последних достижений в физике твердого тела с позиций кластерного строения.

Кластерная модель трактует эмиссионные свойства с учетом внутрикластерной и кластерной решеточных структур. Внутрикластерное взаимодей-

стве рассматривается с позиций двухчастичной квантово-механической модели, а межкластерное взаимодействие определяется для чистых веществ преимущественно обменным взаимодействием, а для композиционных — диполь-дипольным взаимодействием [2,3]. Характер валентных связей с обеспечением минимума потенциальной энергии определяет геометрическое строение кластера. Для объемцентрированной структуры кристалла кластер представляет собой четырехгранную бипризму, а для гранецентрированной структуры — трехгранную бипризму.

Совокупность отдельных частиц, из которых состоит кластер, представляет собой макромолекулу с обобщенными валентными электронами. Валентные электроны обобщены с вероятностью обменного взаимодействия и создают внешнее электронное облако. Внутренние атомные частицы однократно ионизованы и создают положительно заряженную решеточную структуру кластера. Внутри кластера находится отрицательно заряженное облако валентных электронов. Отрицательно заряженное облако прочно связано с положительно заряженным остовом. Распределение валентных электронов по энергиям определяется характером бинарного взаимодействия внутрикластерных частиц друг с другом.

Идеальную поверхность раздела «конденсированная среда-вакуум» можно представить как связанный между собой двойной электрический слой. Слой электронов и поверхностный слой положительно заряженных однократно ионизованных частиц внутрикластерной решеточной структуры. Каждый электрон поверхностного двойного слоя связан кулоновскими силами со своим однократно ионизованным атомом и находится в потенциальной яме. Величина потенциальной ямы определяется потенциалом двухчастичного взаимодействия.

Исходя из таких представлений под влиянием различных внешних воздействий (тепловое, электрическое, электромагнитное и др.) происходит эмиссия различных частиц с поверхности конденсированной среды. Внешнее воздействие в первую очередь воспринимают частицы двойного электрического слоя, а именно: однократно положительно заряженные ионы внутрикластерной решеточной структуры и электроны внешнего отрицательно заряженного облака. Поэтому с поверхности конденсированной среды в первую очередь в окружающую среду будут эмитировать однократно ионизованные ионы и электроны. Другие частицы в виде нейтральных атомов и отрицательно заряженных ионов должны покидать поверхность с меньшей вероятностью.

Наименьшая энергия, которую необходимо сообщить той или иной частице, чтобы она покинула поверхность материала, называется работой выхода. Работа выхода является основной фундаментальной констан-

гой, которая характеризует эмиссионные свойства того или иного материала. Теория и практика получения этой константы нуждаются в серьезном переосмыслении с позиций кластерного строения конденсированной среды.

Каждая частица, которая покидает поверхность, обладает своей работой выхода. Это обусловлено тем, что энергия связи внутри конденсированной среды для каждой частицы разная. Кроме этого по мере удаления от поверхности возникают силы взаимодействия между вылетающей частицей и поверхностью конденсированной среды, которые также отличаются от вещества к веществу. Рассмотрим, какими силами формируется работа выхода для каждой из частиц в отдельности для различных веществ.

**Работа выхода электронов с поверхности конденсированной среды.** В конденсированной среде электрон находится в потенциальной яме, глубина которой отсчитывается от границы ионизации до положения уровня Ферми. Величина потенциальной ямы с учетом смещения границы ионизации для некоторых веществ приведена в табл. 1.

Таблица 1

**Глубина потенциальной ямы  $E_F$  для ряда элементов и работа выхода в нормальных условиях для различных плоскостей в эВ**

Параметры	Вещества								
	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>Be</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i><math>\alpha</math>-Fe</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>W</i>
$E_F$	0,730	0,714	3,514	1,112	1,633	1,46	1,47	1,64	4,15
<i>{100}</i>	2,844 (2,61)	2,454 (2,75)	4,209 -	2,421 (4,41)	6,431 (5,61)	4,057 (4,51)	3,170 (2,43)	3,190 (2,48)	6,470 (6,25)
<i>A<sub>v</sub>, {110}</i>	4,306 (4,24)	3,716 (5,93)	4,000 -	2,300 (4,41)	6,111 (4,92)	6,143 -	3,012 -	4,830 -	9,796 (7,2)
<i>{111}</i>	3,124 (3,25)	2,696 (2,65)	4,432 -	2,561 (4,26)	6,812 (5,54)	4,456 (4,81)	3,358 -	3,504 -	7,107 (5,3)
<i>Поликристалл</i>	3,425 (3,45)	3,208 (2,93)	4,213 (3,92)	2,428 (4,25)	6,451 (5,5)	4,886 (4,85)	3,180 (2,74)	3,841 (2,70)	7,791 (6,76)

Потенциальная яма, в которой находится электрон, для разных веществ заметно отличается друг от друга. Ранее считали, что работа выхода электрона определяется работой по преодолению двойного электрического слоя и по преодолению сил зеркального взаимодействия. При этом полагали, что работа по преодолению двойного электрического слоя составляет  $\sim 1$  эВ [4]. Однако механизм образования двойного электрического слоя вследствие выхода свободных электронов с поверхности конденсированного вещества не реализуется. На самом деле речь идет о преодолении электроном глубины потенциальной ямы, в которой он находится на уровне Ферми. Это тот добавок, который необходимо учитывать в силах зеркального взаимодействия. Кроме

этого и, пожалуй, самое основное, — это не учитывалось, что электрон, который покидает поверхность, является свободным.

Внутри конденсированной среды электроны не свободные и это совершенно другие электроны. Они не могут покинуть поверхность, так как обладают спином и жестко связаны со своим силовым центром. Свободные электроны спином не обладают. Но только свободные электроны способны своим электрическим полем поляризовать поверхностный слой атомов в кластерных образованиях. Связанные электроны не могут выйти за пределы поверхности и оторваться от своих силовых центров. Тем не менее, они покидают поверхность. Следовательно, они в какой-то момент обладают свойствами свободного электрона. Действительно, в процессе обмена валентными электронами происходит переход от одной частицы к другой и при этом спин электрона изменяет свой момент на противоположное значение. В этот момент валентный электрон проходит через состояние свободного электрона. Вероятность такого перехода определяется величиной интеграла перекрытия.

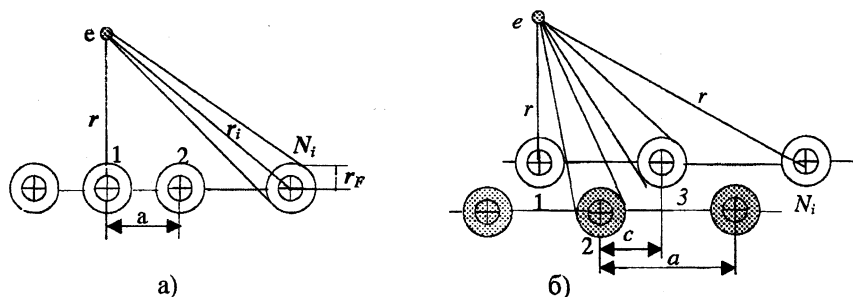


Рис.1. Схема расчета сил зеркального взаимодействия вдоль линии для а) — одноатомного слоя и б) — двухатомного слоя

По мере удаления от поверхности свободный электрон поляризует каждый атом поверхностного слоя. Поэтому на небольших удалениях от поверхности происходит зеркальное взаимодействие не со всей поверхностью, а с отдельными атомами кристаллической решетки. Только на достаточно большом удалении от поверхности возникают силы «зеркального взаимодействия» в общепринятом понимании такой связи<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Кстати, эта ситуация была замечена при проведении лабораторных работ по курсу общей физики, когда на близких расстояниях от поверхности формула (1) не выполнялась.

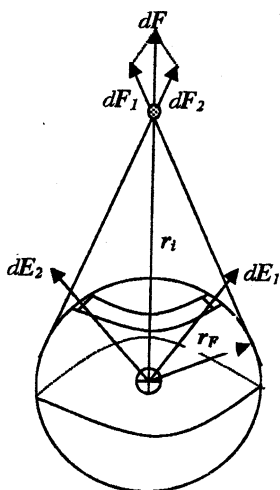


Рис. 2. Схема расчета сил зеркального взаимодействия свободного электрона с одним из атомов поверхностного слоя

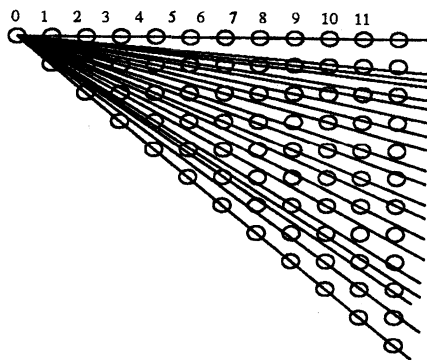


Рис. 3. Изображение лучей, по которым производилось суммирование зеркального взаимодействия с каждым отдельным атомом

Схематично зеркальное взаимодействие свободного электрона с поверхностью конденсированной среды в одном из направлений показано на рис. 1, когда видны атомы только первого монокристаллического слоя и когда видны атомы первого и второго монокристаллических слоев. Основной вклад в работу выхода электрона с поверхности жидкого или твердого вещества составляют силы «зеркального взаимодействия».<sup>2)</sup> Речь идет о том, что электрон своим полем вызывает поляризацию атомов поверхностного слоя конденсированного состояния. С образовавшимся дипольным электрическим моментом электрон взаимодействует в соответствии с законом Кулона и принципом суперпозиции электрических полей. На рис. 2 показана схема расчета силы зеркального взаимодействия свободного электрона с одним из атомов поверхностного слоя.

Сила зеркального взаимодействия суммировалась по лучам. В качестве демонстрации как производились вычисления, показана 1/8 часть поверхности {100} ОЦК структуры на рис. 3. Полученная сила проектировалась на

<sup>2)</sup> В данном случае используется общепринятая терминология при рассмотрении эмиссионных свойств материалов.

нормаль к поверхности и затем умножалась на восемь. Аналогично выполнялся расчет для плоскости  $\{110\}$  ОЦК структуры. Для плоскости  $\{111\}$  ОЦК структуры выбиралась 1/12 часть поверхности, по которой производилось суммирование по отдельным атомам первого и второго монокристаллических слоев. Полученное значение силы проектировалось на нормаль к поверхности и умножалось на 12. Результирующая сила умножалась на вероятность перехода связанного электрона через свободное состояние, и производилось интегрирование по нормали от радиуса поверхности Ферми  $r_F$  до  $10 \cdot r_F$ . На удалении свыше  $10 \cdot r_F$  сила зеркального взаимодействия определялась по известной формуле [5]

$$F(r) = \frac{e^2}{16\pi \epsilon_0 r^2}. \quad (1)$$

Из рис. 2 следует, что сила зеркального взаимодействия свободного электрона с одним атомом первого или второго слоя с учетом затенения представится в виде:

$$F_H = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int_0^{\arctg \left( \frac{\sqrt{r_1^2 + r_F^2}}{r_F} \right)} \left( \pi - \arctg \left( \frac{\sqrt{r_{3\phi}^2 - h^2}}{h} \right) \sin(\phi) \cos \left( \arctg \frac{r_F \cos \phi}{r_1 - r_F \cos \phi} \right) \right) * \cos \left( \arctg \frac{\sin \phi}{\cos \phi} + \arctg \left( \frac{r_F \sin \phi}{(r_1^2 + r_F^2 - 2r_F r_1 \cos \phi)^{1/2}} \right) \right) d\phi * \frac{1}{(r_1^2 + r_F^2 - 2r_F r_1 \cos \phi)^2} \quad (2)$$

где  $r_{3\phi} = r_F \cos \left( \arctg \frac{r_F}{\sqrt{r_1^2 - r_F^2}} \right)$ ;  $r_1 = \sqrt{r^2 + a^2}$ ;  $h = r_F \sin \phi$ .

В результате окончательная формула для определения работы выхода электрона с металлической поверхности запишется так:

$$A_B = \sum_{i=0}^{\infty} \int_{r_F}^{10r_F} S F_{H,i} \arctg \left( N_i \frac{a}{r} \right) dr + E_F + \frac{e^2}{16 \pi \epsilon_0 r_F}. \quad (3)$$

Здесь суммирование производится по каждому из лучей, а  $N_i$  — номер атома в луче. Интеграл перекрытия  $S$  усреднялся по всей первой зоне Бриллюэна.

Результаты расчета работы выхода по (3) для различных металлов приведены в табл. 1. В скобках даны значения, которые приведены в справочнике

[6]. Экспериментальные данные подчеркнуты. Совпадение расчетных значений с экспериментальными данными, полученных фотоэлектронным и термоэлектронным методом, вполне удовлетворительное. Что касается сравнения с теоретическими расчетами других авторов, то такое сравнение в ряде случаев приведено с целью демонстрации того, как это не следует делать, так как расчет любым из используемых моделей не соответствует реальной картине по постановке задачи.

По разработанной методике был произведен расчет работы выхода для поверхности {100} стронция в зависимости от температуры без учета температурного расширения. Оказалось, что работа выхода в этом случае не изменяется с температурой. Отсюда следует, что работа выхода зависит от температуры преимущественно вследствие теплового расширения твердых тел. Как известно, это достаточно слабая зависимость. Для подтверждения этого вывода, в качестве примера, приведем расчет работы выхода от температуры для грани {100} меди. Полученный результат температурного коэффициента ( $dA_{\text{в}}/dT = 1,4 \cdot 10^{-4}$  эВ/К) отличается от экспериментально измеренного ( $dA_{\text{в}}/dT = 2,4 \cdot 10^{-4}$  эВ/К см. [6]) незначительно.

$$F = \frac{Se^2}{\pi \epsilon_0 a^2} + \frac{eq_{\text{эфф}}}{4\pi \epsilon_0} \left( \frac{4}{r^2 + a^2} - \frac{4}{r^2 + 2a^2} - \frac{4}{r^2 + 4a^2} + \frac{8}{r^2 + 5a^2} - \frac{4}{r^2 + 8a^2} + \frac{4}{r^2 + 9a^2} - \dots \right), \quad (5)$$

где  $q_{\text{эфф}}$  — эффективный заряд электрического диполя.

Работа выхода запишется так:

$$A_{\text{в}} = \int_r^{\infty} F \cdot dr. \quad (6)$$

Ионные кристаллы — это в основном нитриды, оксиды, хлориды и др., которые обладают большим встроенным электрическим моментом и являются хорошими диэлектриками. Работа выхода для таких веществ должна быть значительной. Выполненные конкретные измерения дают большой разброс по полученным результатам. Экспериментальные измерения термоэлектронным и фотоэлектронным методами<sup>3)</sup> выполнены в различных условиях их применения. Если проанализировать условия, в которых выполнялись измерения указанными методами, то их можно систематизировать в следующем порядке:

- 1) вещество содержит примеси;
- 2) измерения проведены в сильных электрических полях;

<sup>3)</sup> Другие методы рассматривать не целесообразно, так как они не измеряют работы выхода с поверхности материала.

3) проведена активация в потоке другого вещества, обладающего металлическими свойствами;

4) тонкие пленки нанесены на металлический керн;

5) тонкие пленки экспонированы в среде кислорода или азота.

Каждый из указанных способов измерений вносит свои коррективы в полученный результат. Следует иметь в виду следующее обстоятельство. В ионном кристалле валентные электроны связаны с остовом кристаллической решетки, а в остове конкретно со своей молекулой. Энергия ионизации дипольных молекул составляет 5–10 эВ. Это значительная энергия связи. Чтобы валентные электроны перевести в разряд свободных необходимо затратить сравнительно большую работу. Если при этом учесть, что необходимо затратить еще работу по преодолению сил связи со знакопеременной поверхностью, то работа выхода с поверхностей ионных кристаллов должна быть значительной. Реально получают довольно низкие значения работ выхода с поверхностей ионных кристаллов. Это обусловлено тем, что свободные электроны поставляются в тело ионного кристалла независимым источником. В частности наличие примесей, которые взаимодействуют с дипольными молекулами адгезионными силами, приводит их к самопроизвольной ионизации и они в тело ионного кристалла поставляют свободные электроны. На это работа не тратится.

Таблица 2

Исходные данные для расчета работы выхода электрона и значение работы выхода для ряда ионных кристаллов

Параметры	Вещество					
	<i>NaCl</i>	<i>BaO</i>	<i>SrO</i>	<i>CaO</i>	<i>AlO</i>	$\gamma Al_2O_3$
Эффективный заряд	0,708	0,733	0,729	0,707	0,759	0,759
Энергия ионизации, эВ	8,92	6,7	6,1	6,5	9,5	9,513
Параметр решетки, Å	5,639	5,542	5,083	4,812	4,833	7,895
Работа выхода, эВ	3,49/4,2	4,95/2,7	4,63/2,58	4,77/2,53	7,09/-	6,52/5,08
Свободный электрон	4,2-2,39 1,24/-	4,34-2,43 1,38/1,32	4,62-2,56 1,59/1,58	4,74-2,62 1,61/1,60	5,2-2,9 1,57/-	3,25-1,86 0,91/3,20

Наличие внешних электрических полей приводит к автоионизации валентных электронов на отрицательном полюсе электрического диполя. Поэтому измерения работы выхода осуществляются в этом случае уже для свободных электронов.

Когда производят активацию, то на границах раздела возникают двойные электрические слои, которые выполняют роль положительно заряженной сетки, и вследствие этого в тело ионного кристалла поставляют свободные электроны без затраты внешней работы.



Аналогичная ситуация возникает на границе раздела между керном и основным ионным кристаллом, а также при самопроизвольном росте окисных и оксидных слоев на основном материале, который является хорошим проводником и выполняет роль керна.

Наиболее вероятная ситуация для свободного электрона реализуется та, которая сформулирована в третьем предположении. Для этого случая получено хорошее совпадение с опытными данными, когда вещество нанесено на металлический kern, который поставляет свободные электроны в тело ионного кристалла. Эта ситуация используется при создании термоэлектронных катодов.

**Работа выхода ионов и атомов с поверхности конденсированных сред.** При кластерном рассмотрении конденсированных сред частицы второй и третьей координационных сфер взаимодействуют с кластерными образованиями, которые следует рассматривать как некие макромолекулы. Энергия ионизации таких молекул для ряда веществ приведена в табл. 1. Получается, что взаимодействие осуществляется между разными частицами одного и того же вещества. При взаимодействии разных частиц возникает определенная доля ионной связи. Так как кластеры — это большие молекулы, поэтому при взаимодействии свободных частиц с кластером последние могут пребывать с определенной вероятностью в виде нейтральных атомов, положительных или отрицательных ионов. Например, для вольфрама свободные атомы при взаимодействии с кластером обладают вероятностью пребывания в виде положительного иона  $P_1 = 0,298$ , а в виде отрицательного иона —  $P_2 = 0,206$ . Вероятность пребывания в виде нейтрального атома составляет:  $P_3 = 1 - (P_1 + P_2) \sim 0,496$  [7]. Поэтому эмиссия атомов вольфрама с его поверхности может происходить в виде нейтральных атомов, положительных или отрицательных ионов [8]. Для связанных атомов в самом кластере валентные электроны обобщены, а ионы формируют внутрикластерную решеточную структуру (ионный остов), т.е. реализуется модель строения типа «макроатома» по Томсону, но с упорядоченной структурой.

При достаточно высоких температурах с поверхности твердого тела или жидкости будут испаряться свободные частицы из межкластерных пустот и связанные частицы основного кластера данного вещества. Как для свободных, так и для связанных частиц работа выхода будет определяться энергией связи частиц в основном кластере при заданной температуре. Так для атомов вольфрама при температуре 2750 К энергия связи частиц основного кластера имеет значение 8,69 эВ. Экспериментальное значение теплоты испарения вольфрама при указанной температуре составляет  $8,6 \pm 0,4$  эВ [9]. Получается, что при указанной температуре энергия связи частиц

основного кластера вольфрама соответствует теплоте испарения нейтральных атомов вольфрама.

В процессе испарения положительных ионов следует дополнительно учитывать силы зеркального взаимодействия. Для вольфрама работа по преодолению сил зеркального взаимодействия равна 1,655 эВ. Результирующая энергия связи для иона вольфрама равна 10,4 эВ, а экспериментальное значение —  $11,8 \pm 0,4$  эВ [10]. Для отрицательных ионов работа выхода должна быть такой же величины, как для положительно заряженных ионов. Комментировать полученные результаты нет надобности. Они достаточно очевидны.

Таким образом, разработанная теоретическая модель расчета работы выхода позволила не только правильно рассчитать эту величину для многих веществ, но и установить причину возникновения большого разброса экспериментальных данных, полученных различными исследователями. Различия эти обусловлены условиями, в которых проводился эксперимент.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Постников С.Н. Электрические явления при трении и резании. Горький: Волго-Вятское кн. изд-во, 1975. — 280 с. 2. Гречихин Л.И., Иващенко С.А. Энергия взаимодействия частиц при формировании вакуумно-плазменных покрытий. // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі, 2002, № 4. С. 11-17. 3. Витязь П. А., Голубцова Е. С., Гречихин Л.И. Механизм образования керамики на основе нитрида кремния. // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі, 2004, № 2. 4. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. — 564 с. 5. Гречихин Л. И. Физика. Электричество и магнетизм. М.: Изд. МО СССР, 1980. — 182 с. 6. Фоменко В.С. Эмиссионный свойства материалов. Справочник. Киев: «Наукова Думка», 1981. — 339 с. 7. Гречихин Л.И. Безразборная техническая диагностика сложных конструкций и возможности прогнозирования ресурса работы. // Труды V Международной конференции «Научно-технические проблемы прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения». С.-Петербург. Изд. СПбГПУ, 2003. — С. 152–173. 8. Модисос А. Авто-, термо- и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия. — М.: Наука, 1990. — 320 с. 9. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М.: Мир, 1969. — 558 с. 10. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Поверхностная ионизация. — М.: Наука, 1969. — 432 с.