

УДК 536.422.15

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОГО СОСТАВА НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2023 г. Е. Л. Осина¹, М. И. Никитин², *, Е. В. Скокан³, С. Б. Осин³¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия³Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: nikmi46@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 09.08.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

На примере конгруэнтно испаряющихся галогенидов щелочных металлов и Na_3AlF_6 проведен термодинамический расчет их работ выхода электрона и состава заряженной компоненты насыщенного пара. Показана применимость аналогичных расчетов для оксидов щелочноземельных металлов.

DOI: 10.31857/S0040364423010180

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических процессов в гетерогенной плазме [1, 2] представляет интерес для разработки целого ряда новых плазменных технологий. Наиболее подходящими соединениями для создания достаточно плотной низкотемпературной безэлектронной плазмы представляются ионные кристаллы состава M^+A^- . Обычно М — щелочной или щелочноземельный металл, А и A^- — атом или молекула с большой энергией сродства к электрону или анион типа AlF_4^- , ZrF_5^- [3]. Данные соединения обладают малой электронной проводимостью и относятся к диэлектрикам или полупроводникам с широкой запрещенной зоной, в том числе и легированным.

Прогнозирование свойств такой плазмы требует знания работы выхода электрона конденсированной фазы. Даже для хорошо изученных галогенидов щелочных металлов нет согласия в величинах работы выхода, полученных различными методами. В настоящей работе предпринята попытка оценить эти величины, исходя из основных принципов равновесной термодинамики (равновесие определяется равенством химических потенциалов компонентов в различных фазах). При этом дополнительно используется доказанное или предполагаемое конгруэнтное испарение ионных солей.

Для газовой фазы задача сводится к нахождению парциальных давлений молекул, ионов и электронов и установлению их связи со свойством кристаллической фазы — ее работой выхода.

ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫЙ СОСТАВ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассматривается термодинамическое равновесие “насыщенный пар — кристалл” в полости ионного полупроводника или диэлектрика. Для поддержания постоянства химического потенциала электрона кристалл гальванически соединен с внешним резервуаром электронов большой емкости — электротехнической “землей”. При достаточно больших размерах полости, значительно превышающих несколько радиусов Дебая r_D , в ней можно выделить две области:

1) слой толщиной порядка r_D , прилегающий к поверхности кристалла; находящийся в нем газ, содержащий заряженные частицы, ведет себя как идеальный;

2) остальной объем содержит плазму, электронейтральность которой определяется электростатическим взаимодействием заряженных частиц.

Общее давление насыщенного пара ΣP над соединением $\text{MA}(\kappa)$ равно

$$\Sigma P = P^\circ(\text{MA}) + P(\text{M}) + P(\text{A}) + P(\text{M}^+) + P(\text{A}^-) + P(e), \quad (1)$$

где P° — при заданной температуре известное давление насыщенного пара молекул MA над $\text{MA}(\kappa)$ с единичной активностью, P — парциальные давления. Предполагается, что термодинамические свойства частиц в уравнении (1) известны. Для упрощения образование олигомеров не учитывается.

Для нахождения величин остальных пяти слагаемых в (1) можно использовать систему, вклю-

чающую три независимых уравнения для констант равновесия реакций:

$$\begin{aligned} M &= M^+ + e, \\ RT \ln K^\circ(2) &= \\ &= -IP(M) + T[\Phi_T^\circ(e) + \Phi_T^\circ(M^+) - \Phi_T^\circ(M)]; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} A + e &= A^-, \\ RT \ln K^\circ(3) &= \\ &= EA(A) + T[\Phi_T^\circ(A^-) - \Phi_T^\circ(e) - \Phi_T^\circ(A)]; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} MA(\kappa) &= M + A, \\ RT \ln K^\circ(4) &= -[\Delta_s H^\circ(0)(MA) + D_0^\circ(MA)] + \\ &+ T[\Phi_T^\circ(M) + \Phi_T^\circ(A) - \Phi_T^\circ(MA(\kappa))], \end{aligned} \quad (4)$$

где IP и EA — энергии ионизации и сродства к электрону при $T = 0$ К; Φ_T° — приведенный термодинамический потенциал участников равновесия; $\Delta_s H^\circ(0)(MA)$, $D_0^\circ(MA)$ — энтальпия сублимации и энергия диссоциации соответствующей молекулы; K° — константа равновесия соответствующей реакции.

Остальные уравнения следуют из предполагаемой, а в случаях данной работы экспериментально установленной конгруэнтности сублимации $MA(\kappa)$ — равенства брутто составов газовой и конденсированной фаз (фактически это уравнения материальных балансов). Конгруэнтность автоматически задает минимум общего давления пара (1). Такие ситуации возникают при изучении фазовых диаграмм состояния [4] и рассмотрении в них гетерогенных равновесий с участием только молекул и незаряженных продуктов их диссоциации. Данное ограничение вполне допустимо из-за крайней малости парциальных давлений ионов и электронов. Присутствие этих частиц учитывается в настоящей работе. Отличие состоит только в том, что число независимых компонентов увеличивается на единицу. Ими могут быть электрон, M^+ или A^- .

После подстановки выражений (2)–(4) в (1) получаем

$$\begin{aligned} \Sigma P &= P^\circ(MA) + P(M) + \\ &+ K^\circ(4)/P(M) + K^\circ(2)P(M)/P(e) + \\ &+ K^\circ(3)P(e)K^\circ(4)/P(M) + P(e). \end{aligned} \quad (5)$$

Дифференцируя (5) по $P(e)$, из условия минимума общего давления находим

$$P(e) = P(M)[K^\circ(2)/(K^\circ(3)K^\circ(4) + P(M))]^{1/2}. \quad (6)$$

В зависимости от соотношения величин слагаемых в знаменателе второго сомножителя в (6) возможны два варианта решения:

$$K^\circ(3)K^\circ(4) \ll P(M), \quad (7)$$

$$K^\circ(3)K^\circ(4) \gg P(M). \quad (8)$$

В первом случае — легирования кристалла атомами M — в пределах узкой области гомогенности даже при малой концентрации возможно сильное увеличение активности и парциального давления металла. Под легированием здесь следует понимать изменение концентрации именно металла M . Система $M-A-e$ при этом остается трехкомпонентной. Присутствие примесей превращает индивидуальное соединение в систему с большим числом компонентов.

Для ионных диэлектриков, как и для металлов [5], формула (6) переходит в

$$P(e) = (P(M)K^\circ(2))^{1/2}. \quad (9)$$

Плотность потока электронов на стенки полости $i = P(e)/(2\pi\epsilon_k T)^{1/2}$ оказывается прямо пропорциональной квадратному корню из $P(M)$, а при умеренном легировании $MA(\kappa)$, и n , N и a — концентрациям в газовой и конденсированной фазах и активности M :

$$\begin{aligned} i &\sim P(e)/T^{1/2} \sim P(M)^{1/2}/T^{1/2} \sim \\ &\sim n^{1/2}T^{5/4} \sim a^{1/2}T^{5/4} \sim N^{1/2}T^{5/4}. \end{aligned} \quad (10)$$

Выражение (10) соответствует предэкспоненциальному множителю в формуле Тягунова–Козляковской для легированного барьера полупроводникового оксидного катода на основе $BaO-M = Ba$, $A = O$ [6]

$$i = (2^{3/4}\pi^{1/4}em(e)^{1/4}k^{5/4}/h^{3/2})N^{1/2}T^{5/4}\exp(-\phi/kT).$$

Это является подтверждением справедливости предложенного в данной работе подхода для решения поставленной задачи.

Очевидно, при $P(M) \rightarrow P^\circ(M)$ состав пара заряженных частиц $P(e) \rightarrow [P^\circ(M)K^\circ(2)]^{1/2} \approx P(M^+)$ приближается к соответствующему составу пара металла M на расстояниях от поверхности, превышающих несколько r_D , т.е. к ионно-электронной плазме [5].

Во втором случае, отвечающем слабому легированию и даже уменьшению активности M по сравнению с активностью в $MF(\kappa)$ стехиометрического состава, получаем

$$P(e) = P(M)[K^\circ(2)/(K^\circ(3)K^\circ(4))]^{1/2}.$$

Наибольший интерес представляет случай, когда давление электронов относится к приповерхностному слою толщиной меньше r_D и определяется только свойствами конденсированной фазы, т.е. $P(e) = \text{const}$. После подстановок $K^\circ(2) - K^\circ(4)$ в (1)

$$\begin{aligned} \Sigma P &= P^\circ(MA) + P(M) + P(A) + P(M^+) + \\ &+ K^\circ(2)K^\circ(3)K^\circ(4)/P(M^+) + P(e) \end{aligned}$$

Таблица 1. Парциальные давления продуктов термической диссоциации (в атм) в насыщенном паре солей, работа выхода электрона $\phi_0(\text{MA})$ и константы C в уравнениях (14), (15)

MA	T, K	$P(\text{M}) = P(\text{A})$	$P(\text{M}^+)$	$P(e)$	ϕ_0 , эВ	$-C(15)$	$-C(14)$
LiF	1100	2.5×10^{-14}	2.1×10^{-19}	2.0×10^{-19}	4.39	5.000	11.791
LiI	700	7.3×10^{-15}	1.1×10^{-23}	4.4×10^{-30}	4.23	15.229	19.086
CsF	900	2.9×10^{-15}	3.8×10^{-17}	9.6×10^{-20}	3.65	4.494	10.449
CsI	800	4.4×10^{-12}	6.8×10^{-15}	3.0×10^{-21}	3.48	9.089	—
KBr	1000	2.4×10^{-13}	6.0×10^{-13}	8.1×10^{-20}	3.85	—	8.643
NaF	1100	3.5×10^{-12}	1.1×10^{-16}	1.2×10^{-18}	4.27	6.482	11.205
Na_3AlF_6	1100	3.2×10^{-12}	6.3×10^{-13}	1.9×10^{-22}	5.4		

дифференцирование по $P(\text{M}^+)$ дает минимум ΣP при $P(\text{M}^+) = [K^\circ(2)K^\circ(3)K^\circ(4)]^{1/2}$, или $P(\text{M}^+) = P(\text{A}^-)$, и давления электронов

$$P(e) = P(\text{M})[K^\circ(2)/(K^\circ(3)K^\circ(4))]^{1/2}. \quad (11)$$

Подстановка в (11) формул для $K^\circ(T)$ реакций (2)–(4) приводит к

$$RT \ln P(e) = RT \ln P(\text{M}) - [IP(\text{M}) + EA(\text{A}) - \\ - (\Delta_s H^\circ(0, \text{MA}) - D_0^\circ(\text{MA}))/2 + \\ + T\Phi_T^\circ(e) + T[\Phi_T^\circ(\text{M}^+) - \Phi_T^\circ(\text{A}^-) - \\ - 2\Phi_T^\circ(\text{M}) + \Phi_T^\circ(\text{MA}(\kappa))]/2.$$

Из условия конгруэнтности испарения $\text{MF}(\kappa)$ и равенства $P(\text{M}^+) = P(\text{A}^-)$ получаем $P(\text{M}) = P(\text{A})$. Такой же результат следует из материального баланса $P(\text{M}) + P(\text{M}^+) = P(\text{A}) + P(\text{A}^-)$. Окончательно

$$RT \ln P(e) = -[IP(\text{M}) + EA(\text{A})]/2 + T[\Phi_T^\circ(\text{M}^+) - \\ - \Phi_T^\circ(\text{M}) - \Phi_T^\circ(\text{A}^-) + \Phi_T^\circ(\text{A})]/2 + T\Phi_T^\circ(e). \quad (12)$$

Структура уравнения (12) при 0 К оказывается такой же, как для металлов [5]:

$$\phi_0(\text{MA}) = (IP(\text{M}) + EA(\text{A}))/2. \quad (13)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. В табл. 1 приведены составы насыщенных паров некоторых солей с максимально сходными или различными размерами ионов, а также бромида калия и фторида натрия при температурах достаточно высоких, но ниже плавления. Работа выхода электрона галогенидов щелочных металлов ϕ_0 и давления электронов, ионов рассчитаны соответственно по формулам (13), (12), (2) и по данным [7]. На основании чувствительности масс-спектрометрического метода [8] можно видеть, что для CsI давления ионов близки к пределу обнаружения, а для KBr его существенно превышают. Очевидно, следует ожидать измеримых и достаточно высоких давлений положительных и от-

рицательных ионов в насыщенном паре хлоридов, бромидов и иодидов калия и рубидия. Для LiF, LiI, CsF и NaF давления ионов ниже предела обнаружения. Это ограничивает возможности методики, примененной в [9] и основанной на масс-спектрометрическом измерении температурных зависимостей потоков положительных или отрицательных ионов из эффузионной камеры.

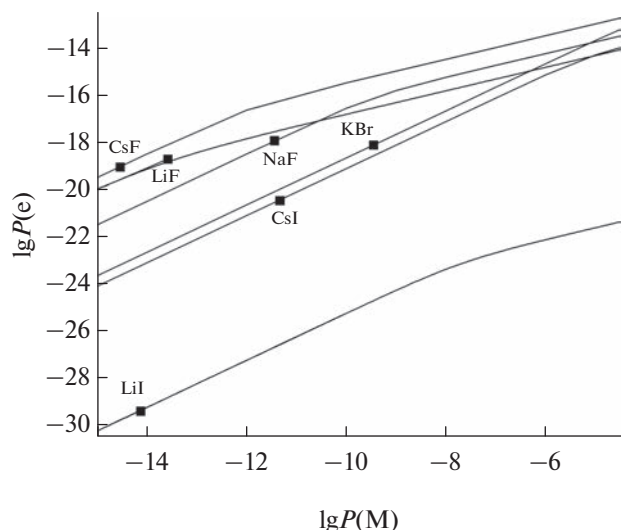
Вопреки последнему утверждению, масс-спектрометрические исследования насыщенного пара некоторых ионных солей показали, что давления ионов M^+ довольно велики и на несколько порядков превышают давление A^- . Например, при исследовании NaF [10] были зарегистрированы интенсивные токи, значит Na^+ и Na_2F^+ , ионы F^- обнаружены не были, но присутствовали примесные ионы AlF_4^- и ZrF_5^- . Последнее указывает на содержащиеся в образце фторида натрия примеси — AlF_3 и ZrF_4 , т.е. исследовалась многокомпонентная система, хотя и очень близкая по составу к препаратам солей в экспериментах [9]. Отсутствие информации о примесях приводит к неопределенности отнесения результатов, полученных в [9], к конкретному соединению или системе.

2. На рисунке показаны рассчитанные по формуле (6) зависимости давления электронов над галогенидами щелочных металлов из табл. 1 от давления пара щелочного металла $P(\text{M})$. На графиках хорошо видны довольно узкие области $P(\text{M})$, где расположены изгибы, ограничивающие применимость формул (9), (10). Для CsI изгиб только намечается при максимальных значениях $P(\text{M})$, а для KBr расположен за границей рисунка. Видно, что при сильном легировании, т.е. больших $P(\text{M})$, график в точности соответствует формулам Тягунова–Козляковской (10). Константы C зависимостей

$$\lg P(e) = C(14) + (1/2) \lg P(\text{M}) \quad (14)$$

даны в табл. 1. Таким образом, реализуется рассмотренный выше вариант (7).

Существенные отклонения проявляются, только когда активность металла достаточно мала. В эту



Рассчитанные по (6) зависимости давления электронов $P(e)$ от давления пара металла, легирующего кристалл его галогенида MA (атм) — кривые; маркеры — $P(M)$ над кристаллом стехиометрического состава.

область попадают стехиометрические составы галогенидов щелочных металлов (табл. 1, рисунок). Отвечающая ей линейная зависимость $P(e)$ от $P(M)$

$$\lg P(e) = C(15) + \lg P(M) \quad (15)$$

соответствует ситуации, рассмотренной в варианте (8). Коэффициенты $C(15)$ уравнений приведены в табл. 1. Следует отметить, что в этом случае при постоянной температуре давления ионов оказываются равными $P(M^+) = P(A^-)$ и не зависят от $P(M)$:

$$\begin{aligned} P(M^+) &= \\ &= (K^\circ(2) P(M) / P(M)) (K^\circ(2) / (K^\circ(3) K^\circ(4)))^{1/2} = \\ &= (K^\circ(2) / (K^\circ(3) K^\circ(4)))^{1/2}, \\ P(A^-) &= (K^\circ(3) K^\circ(4) / P(M)) P(M) \times \\ &\times (K^\circ(2) / (K^\circ(3) K^\circ(4)))^{1/2} = \\ &= (K^\circ(2) K^\circ(3) / K^\circ(4))^{1/2}, \end{aligned}$$

хотя давление электронов и работа выхода значительно меняются.

Сделанные выводы явно противоречат принятым во многих работах по исследованию ионно-молекулярных равновесий эффузионным методом представлением об увеличении концентрации отрицательных ионов при росте активности щелочного металла. Подробно этот материал рассмотрен в [3], где несколько иначе получены результаты, совпадающие с представленными в настоящей работе для варианта (8).

3. Для сравнения с результатами данной работы в табл. 2 приведены немногочисленные экспериментальные литературные данные по работе

выхода электрона галогенидов щелочных металлов [9, 11]. За исключением величин, полученных методом электронной эмиссии, стимулированной лазерным излучением, они вполне согласуются. Разброс и рассогласование в последнем случае связаны с принципиально неравновесным механизмом поглощения энергии лазерного излучения и ее релаксации в тепловую.

Применение предложенного в [9] масс-спектрометрического метода определения ϕ_T осложняется наличием фона. Это приводит к завышению реальной работы выхода при измерении токов положительных ионов. В [8] при использовании аналогичной методики фон был значительным, поэтому отсутствие первичных экспериментальных данных в работе [9] не позволяет судить о достоверности результатов. Критерием надежности значений работы выхода в [9] может служить совпадение величин ϕ_T , определенных по измерениям потоков как положительных, так и отрицательных ионов. Примером являются KCl , KI , RbI ; для этих солей и KBr в пределах приведенных в [9] погрешностей расчетные и экспериментальные величины совпадают.

4. Так же как и для металлов [5], температурная зависимость работы выхода электрона солей включает величины термодинамических функций атомов, катиона и аниона:

$$\begin{aligned} \phi_T(MA) &= \phi_0(MA) + (U_T^\circ(e) - U_0^\circ(e)) - T[\Phi_T^\circ(M^+) - \\ &- \Phi_T^\circ(M) - \Phi_T^\circ(A^-) + \Phi_T^\circ(A)]/2 = \\ &= [IP(M) + EA(A)]/2 - T[\Phi_T^\circ(M^+) - \Phi_T^\circ(M) - \\ &- \Phi_T^\circ(A^-) + \Phi_T^\circ(A)]/2 + T\Phi_T^\circ(e). \end{aligned}$$

Для галогенидов щелочных металлов с учетом только g_0 — статистических весов основного электронного состояния атомов и ионов ($M - 2$ и 1 , $A - 4$ и 1) $\phi_T(MA)$ эВ $\approx \phi_0(MA) + 1.5RT - RT[\ln 1 - \ln 2 - \ln 1 + \ln 4]/2 = \phi_0(MA) + 9.94 \times 10^{-5}T$. По порядку величины температурный коэффициент работы выхода такой же, как у металлов. Следует заметить, что данное выражение относится только к соединениям стехиометрического состава, т.е. собственным полупроводникам. Для примесного (легированного) полупроводника температурный коэффициент может отличаться более чем на порядок.

5. Расчет работы выхода электрона соединений MA с многоатомными анионами в общем виде возможен, но весьма громоздок. В данной работе рассмотрен достаточно простой пример конгруэнтно испаряющегося соединения Na_3AlF_6 в системе $NaF-AlF_3$ [12]. Общее давление

Таблица 2. Работа выхода электрона галогенидов щелочных металлов (в эВ)

МА	$\phi(\text{МА})/\text{метод, [11]}$	$\phi_T(\text{МА})/\text{ион}/T, \text{ К; [9]}$	$\phi_T(\text{МА}), \text{ данная работа}$
NaCl	~4.2/ФЭ	$5.7 \pm 0.2/\text{Na}_2\text{Cl}^+/845$	4.46
NaBr		$4.9 \pm 0.2/\text{Na}_2\text{Br}^+/885$	4.34
NaI		$4.7 \pm 0.1/\text{Na}_2\text{I}^+/830$	4.19
KCl	3–8/ЛИ	$4.4 \pm 0.7/\text{K}_2\text{Cl}^+/800$	4.06
		$4.5 \pm 0.3 \text{ KCl}_2^-/950$	4.07
KBr	2–7/ЛИ	$4.2 \pm 0.3 \text{ K}_2\text{Br}^+/800$	3.93
KI		$4.1 \pm 0.2 \text{ K}_2\text{I}^+/805$	3.78
		$4.1 \pm 0.3 \text{ KI}_2^-/885$	3.79
RbCl	4.25/ФЭ	$4.4 \pm 0.2 \text{ Rb}_2\text{Cl}^+/850$	3.98
RbI		$4.0 \pm 0.2 \text{ Rb}_2\text{I}^+/700$	3.69
		$3.9 \pm 0.3 \text{ RbI}_2^-/980$	3.72
CsCl	~2.3/оценка		3.75
CsBr			3.63
	2.9/ТЭ		
	7.1/ЛИ		
CsI	4–6.5/ЛИ		3.48
	3.2–3/ТЭ		

Примечание. ФЭ – фотоэлектронный, ТЭ – термоэлектронный, ЛИ – эмиссия, стимулированная лазерным излучением.

$$\begin{aligned} \Sigma P = & P(\text{NaF}) + P(\text{Na}) + P(\text{F}) + P(\text{AlF}_3) + \\ & + P(\text{NaAlF}_4) + P(\text{Na}^+) + \\ & + P(\text{F}^-) + P(\text{AlF}_4^-) + P(e). \end{aligned} \quad (16)$$

После подстановки в (16) давлений ионов, выраженных через константы равновесия реакций

$$\begin{aligned} \text{NaF} &= \text{Na}^+ + \text{F}^-, \\ K^\circ(17) &= P(\text{Na}^+)P(\text{F}^-)/P(\text{NaF}), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \text{AlF}_3 + \text{F}^- &= \text{AlF}_4^-, \\ K^\circ(18) &= P(\text{AlF}_4^-)/(P(\text{AlF}_3)P(\text{F}^-)) \end{aligned} \quad (18)$$

и дифференцирования по $P(\text{Na}^+)$, получаем условие минимума общего давления

$$1 - (K^\circ(17)P(\text{NaF})/P^2(\text{Na}^+)) \times \\ \times (1 + K^\circ(18)P(\text{AlF}_3)) = 0.$$

При 1100 К парциальные давления над кристаллическим Na_3AlF_6 равны: $P(\text{AlF}_3) = 1.95 \times 10^{-9}$, $P(\text{NaF}) = 5.41 \times 10^{-6}$, $P(\text{NaAlF}_4) = 3.93 \times 10^{-6}$ атм [12], $K^\circ(17) = 1.92 \times 10^{-27}$ [7], $K^\circ(18) = 1.96 \times 10^{16}$ [3, 7], а

$$1 + K^\circ(18)P(\text{AlF}_3) \approx K^\circ(18)P(\text{AlF}_3).$$

$$\begin{aligned} \text{Окончательно } P(\text{Na}^+) &= (K^\circ(17)K^\circ(18) \times \\ &\times P(\text{NaF})P(\text{AlF}_3))^{1/2} = P(\text{AlF}_4^-) = 6.3 \times 10^{-13} \text{ атм.} \end{aligned}$$

Для соответствующего последнему равенству давления электронов после подстановки констант равновесия реакций

$$\text{Na} = \text{Na}^+ + e, \quad (19)$$

$$\text{F} + e = \text{F}^-, \quad (20)$$

$$\text{NaF} = \text{Na} + \text{F} \quad (21)$$

получаем

$$\begin{aligned} P(e) &= P(\text{Na})(K^\circ(19)/(K^\circ(18)K^\circ(20) \times \\ &\times K^\circ(21)P(\text{NaF})P(\text{AlF}_3))^{1/2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Выражение (22) по форме подобно (11). Со-множитель $K^\circ(18)P(\text{AlF}_3) = P(\text{AlF}_4^-)/P(\text{F}^-)$ велик. Таким образом, присутствие в МА(к) некоторых примесей даже с ничтожно малой активностью, но большой энергией присоединения аниона галогена может существенно изменить ионно-электронный состав пара. При равенстве давлений Na и F – в данном случае 3.2×10^{-12} атм – $P(e) = 1.9 \times 10^{-22}$ атм, а $\phi_T = 5.4$ эВ для Na_3AlF_6 и превышает работу выхода электрона чистого фторида натрия более чем на 1 эВ (табл. 1).

Проведенный расчет носит приближенный характер, так как не учитывалось присутствие в паре ионов Na_2F^+ , $\text{NaAl}_2\text{F}_8^-$ и др. Тем не менее результаты неплохо согласуются с результатами расчета для системы $\text{NaF} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный метод расчета работы выхода электрона неорганических ионных солей может быть полезен при анализе равновесий заряженных частиц в газовой фазе с кристаллической фазой, легированной дополнительным компонентом, например Na_3AlF_6 . По сравнению с галогенидами щелочных металлов в данном случае концентрация электронов оказывается гораздо меньше. Такая низкотемпературная безэлектронная плазма с большим содержанием ионов относительно атомов и молекул представляет интерес для создания различных устройств, например электрических реактивных двигателей. Полученные зависимости применимы, как показали предварительные расчеты, и к оксидам щелочноземельных металлов — эффективным термоэлектронным эмиттерам электровакуумных приборов, которые подробно будут рассмотрены в отдельной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холодков И.В., Холодкова Н.В., Смирнов С.А. Гетерогенная рекомбинация атомов кислорода на поверхности алюминиевой фольги в условиях низкотемпературной плазмы // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 676.
2. Битюрин В.А., Климов А.И., Коршунов О.В. и др. Кинетическая модель окисления Al парами воды в гетерогенной плазме. Гетерофазная кинетика // ТВТ. 2015. Т. 53. № 1. С. 23.
3. Никитин М.И., Збежнева С.Г. Ионный состав насыщенного пара солевых систем и расчет работы выхода и давлений ионов // ТВТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 556.
4. Зломанов В.П., Аветисов И.Х., Можжевитина Е.Н. Физическая химия твердого тела. P – T – x -диаграммы фазовых равновесий: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. 184 с.
5. Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Осина Е.Л., Осин С.Б. Термодинамический расчет характеристик термоэлектронной эмиссии металлов // ТВТ. 2018. Т. 56. № 4. С. 556.
6. Тягунов Г.А. Физические процессы на электродах источников света газового разряда // Светотехника. 1934. № 4. С. 10. Цит. по Блюитт Д.П. // УФН. 1940. Т. 24. Вып. 2. С. 228.
7. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. М.: Наука, 1978–1982.
8. Абрамов С.В. Экспериментальное определение давлений положительных и отрицательных ионов в насыщенных парах неорганических фторидов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2006. С. 187.
9. Кудин Л.С., Дунаев А.М., Бутман М.Ф. и др. Масс-спектрометрическое определение работы выхода электрона галогенидов щелочных металлов // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 2. С. 313.
10. Цирлина Е.А., Гусаров А.В., Горохов Л.Н. Масс-спектрометрическое исследование равновесий с участием ионов. IV. Система $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ // ТВТ. 1976. Т. 14. № 6. С. 1187.
11. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Спр. Киев: Наукова думка, 1981. С. 339.
12. Никитин М.И., Скокан Е.В. Термохимия кристаллических M_3AlF_6 , NaAlF_4 , KAlF_4 и газообразных MAlF_4 фторалюминатов щелочных металлов // ТВТ. 2018. Т. 56. № 1. С. 35.