

УДК 536.422.15

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОГО СОСТАВА НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2023 г. Е. Л. Осина<sup>1</sup>, М. И. Никитин<sup>2</sup>, \*, Е. В. Скокан<sup>3</sup>, С. Б. Осин<sup>3</sup><sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия<sup>3</sup>Химический 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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  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  $\text{M}^+\text{A}^-$ . Обычно  $\text{M}$  – щелочной или щелочноземельный металл,  $\text{A}$  и  $\text{A}^-$  – атом или молекула с большой энергией сродства к электрону или анион типа  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{ZrF}_5^-$  [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  $\Sigma P$  над соединением  $\text{MA}(к)$  равно

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

где  $P^\circ$  – при заданной температуре известное давление насыщенного пара молекул  $\text{MA}$  над  $\text{MA}(к)$  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 составляемых в (1) можно использовать систему, вклю-

чающую три независимых уравнения для констант равновесия реакций:

$$M = M^+ + e, \quad RT \ln K^\circ(2) = \quad (2)$$

$$= -IP(M) + T[\Phi_T^\circ(e) + \Phi_T^\circ(M^+) - \Phi_T^\circ(M)];$$

$$A + e = A^-, \quad RT \ln K^\circ(3) = \quad (3)$$

$$= EA(A) + T[\Phi_T^\circ(A^-) - \Phi_T^\circ(e) - \Phi_T^\circ(A)];$$

$$MA(\kappa) = M + A,$$

$$RT \ln K^\circ(4) = -[\Delta_s H^\circ(0)(MA) + D_0^\circ(MA)] + \quad (4)$$

$$+ T[\Phi_T^\circ(M) + \Phi_T^\circ(A) - \Phi_T^\circ(MA(\kappa))],$$

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

$$\Sigma P = P^\circ(MA) + P(M) + K^\circ(4)/P(M) + K^\circ(2)P(M)/P(e) + K^\circ(3)P(e)K^\circ(4)/P(M) + P(e). \quad (5)$$

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 множителя 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  $i = P(e)/(2\pi\mu_e kT)^{1/2}$  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  $M$ :

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

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)

$$\Sigma P = P^\circ(MA) + P(M) + P(A) + P(M^+) + K^\circ(2)K^\circ(3)K^\circ(4)/P(M^+) + P(e)$$

**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	$P(\text{M}) = P(\text{A})$	$P(\text{M}^+)$	$P(e)$	$\phi_0, \text{эВ}$	$-C(15)$	$-C(14)$
LiF	1100	$2.5 \times 10^{-14}$	$2.1 \times 10^{-19}$	$2.0 \times 10^{-19}$	4.39	5.000	11.791
LiI	700	$7.3 \times 10^{-15}$	$1.1 \times 10^{-23}$	$4.4 \times 10^{-30}$	4.23	15.229	19.086
CsF	900	$2.9 \times 10^{-15}$	$3.8 \times 10^{-17}$	$9.6 \times 10^{-20}$	3.65	4.494	10.449
CsI	800	$4.4 \times 10^{-12}$	$6.8 \times 10^{-15}$	$3.0 \times 10^{-21}$	3.48	9.089	—
KBr	1000	$2.4 \times 10^{-13}$	$6.0 \times 10^{-13}$	$8.1 \times 10^{-20}$	3.85	—	8.643
NaF	1100	$3.5 \times 10^{-12}$	$1.1 \times 10^{-16}$	$1.2 \times 10^{-18}$	4.27	6.482	11.205
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	1100	$3.2 \times 10^{-12}$	$6.3 \times 10^{-13}$	$1.9 \times 10^{-22}$	5.4	—	—

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

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

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

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

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  $\phi_0$  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.

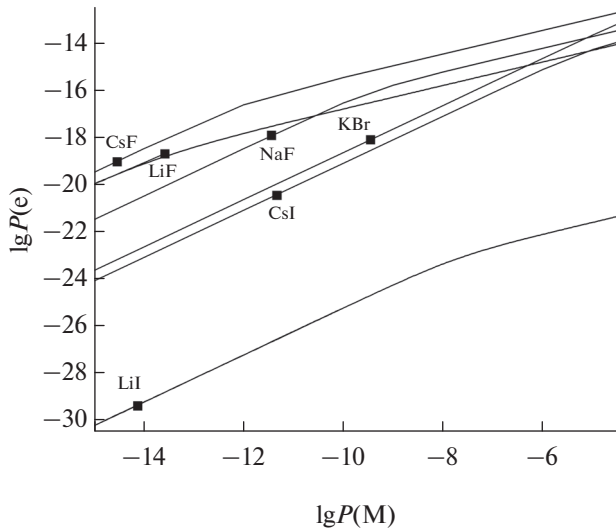
Вопреки последнему утверждению, масс-спектрометрические исследования насыщенного пара некоторых ионных солей показали, что давления ионов  $\text{M}^+$  довольно велики и на несколько порядков превышают давление  $\text{A}^-$ . Например, при исследовании NaF [10] были зарегистрированы интенсивные токи, значит  $\text{Na}^+$  и  $\text{Na}_2\text{F}^+$ , ионы  $\text{F}^-$  обнаружены не были, но присутствовали примесные ионы  $\text{AlF}_4^-$  и  $\text{ZrF}_5^-$ . Последнее указывает на содержащиеся в образце фторида натрия примеси —  $\text{AlF}_3$  и  $\text{ZrF}_4$ , 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 представления 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  $\varphi_T$  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  $\varphi_T$ , 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:

$$\begin{aligned} \varphi_T(MA) &= \varphi_0(MA) + (U_T^\circ(e) - U_0^\circ(e)) - T[\Phi_T^\circ(M^+) - \\ &- \Phi_T^\circ(M) - \Phi_T^\circ(A^-) + \Phi_T^\circ(A)]/2 = \\ &= [IP(M) + EA(A)]/2 - T[\Phi_T^\circ(M^+) - \Phi_T^\circ(M) - \\ &- \Phi_T^\circ(A^-) + \Phi_T^\circ(A)]/2 + T\Phi_T^\circ(e). \end{aligned}$$

Для галогенидов щелочных металлов с учетом только  $g_0$  – статистических весов основного электронного состояния атомов и ионов ( $M - 2$  и  $1$ ,  $A - 4$  и  $1$ )  $\varphi_T(MA)$  эВ  $\approx \varphi_0(MA) + 1.5RT - RT[\ln 1 - \ln 2 - \ln 1 + \ln 4]/2 = \varphi_0(MA) + 9.94 \times 10^{-5}T$ . 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

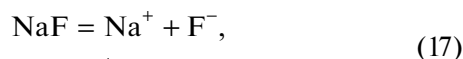
**Таблица 2.** Работа выхода электрона галогенидов щелочных металлов (в эВ)

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		$4.2 \pm 0.3 \text{K}_2\text{Br}^+/800$	3.93
KI	2–7/ЛИ	$4.1 \pm 0.2 \text{K}_2\text{I}^+/805$	3.78
	4.25/ФЭ	$4.1 \pm 0.3 \text{KI}_2^-/885$	3.79
RbCl		$4.4 \pm 0.2 \text{Rb}_2\text{Cl}^+/850$	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	2.9/ТЭ		3.63
	7.1/ЛИ		
CsI	4–6.5/ЛИ		3.48
	3.2–3/ТЭ		

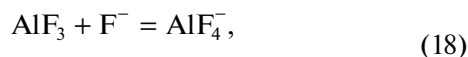
Примечание. ФЭ – фотоэлектронный, ТЭ – термоэлектронный, ЛИ – эмиссия, стимулированная лазерным излучением.

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

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



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



$$K^\circ(18) = P(\text{AlF}_4^-)/(P(\text{AlF}_3)P(\text{F}^-))$$

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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  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

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

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

Для соответствующего последнему равенству давления электронов после подстановки констант равновесий реакций



получаем

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

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  $3.2 \times 10^{-12}$  атм –  $P(e) = 1.9 \times 10^{-22}$  атм, а  $\phi_T = 5.4$  эВ для  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  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  $\text{Na}_2\text{F}^+$ ,  $\text{NaAl}_2\text{F}_8^-$  и др. Тем не менее результаты неплохо согласуются с результатами расчета для системы 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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . 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  $\text{M}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{KAlF}_4$  и газообразных  $\text{MAlF}_4$  фторалюминатов щелочных металлов // ТВТ. 2018. Т. 56. № 1. С. 35.