

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА, АДсорБИРОВАННОГО НА ЖЕЛЕЗЕ, НА КОНТАКТНУЮ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА

Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова, И. А. Зайденман

Изучение первичной стадии окисления металлов, в частности железа, и механизма пассивации газообразным кислородом имеет большое практическое и теоретическое значение. Однако литературный материал о кинетике окисления металлов в различных условиях и структуре окисной пленки не дает ясного представления о первичной стадии окисления. Это, повидимому, связано с тем, что применяемые методы оказываются слишком грубыми для выявления самых первых стадий взаимодействия кислорода с поверхностью металла. Для получения достоверных данных даже электронографическим методом необходимо наличие на поверхности окисной пленки толщиной не менее 10—20 Å. Поэтому для изучения первичной стадии окисления представляло интерес применить другие физические методы, более чувствительные к влиянию адсорбированных газов.

Известно, что фотоэлектрические и термоионные методы, а также измерение контактной разности потенциалов в ряде случаев весьма чувствительны к обнаружению подобного рода эффектов.

Имеющиеся в литературе данные по влиянию адсорбированного кислорода на работу выхода электрона противоречивы. По одним данным окисная пленка увеличивает работу выхода, под другим — окисная пленка уменьшает работу выхода электрона из того же металла [1]. Результатов, указывающих на уменьшение работы выхода, значительно меньше и их относят к мало достоверным или вообще не рассматривают.

Ни в одной из указанных выше работ не было известно количество адсорбированного кислорода на металле. Обычно измерялась контактная разность потенциала или изменение фотоэлектрической чувствительности после соприкосновения поверхности металла с некоторым количеством кислорода или воздуха.

В монографиях [2], посвященных исследованию электронной эмиссии, авторы приходят к выводу, что кислород, адсорбированный на поверхности металла, должен повышать работу выхода электрона из металла, так как в этом случае образуется двойной электрический слой, образованный отрицательной обкладкой наружу.

Методика измерений

Для определения степени покрытия поверхности кислородом необходимо было знать истинную поверхность адсорбента.

В нашей работе истинная поверхность гладкого железного электрода определялась из быстрой стадии активированно адсорбированного количества кислорода [3]. Метод основан на сравнении данных по адсорбции кислорода с результатами определения поверхности по методу БЭТ. По данным активированной адсорбции кислорода можно достаточно точно определить истинную поверхность размером в 15 см².

Изучение изменения работы выхода электрона при действии адсорбированного кислорода проводилось нами термоионным методом. Прибор, в котором производились измерения, представлял собою диод, где анодом служило железо, а катодом — вольфрам.

Снимая вольтамперные характеристики диода с чистым железом и с железом, на поверхности которого адсорбировано определенное количество кислорода, можно по сдвигу характеристик определить контактную разность потенциала, а следовательно, и изменение работы выхода электрона.

Эти измерения сопряжены с большими экспериментальными трудностями, так как наряду с измерением контактной разности потенциала приходилось измерять адсорбцию кислорода на железе. Обычно измерения контактной разности потенциала проводятся в приборе, где анод и катод помещают в одной ячейке [4]. Однако при исследовании влияния адсорбированного кислорода на контактную разность потенциалов измерения в таком приборе осложнены тем обстоятельством, что кислород одновременно адсорбируется на катоде и на аноде. Испаряющаяся с катода окись вольфрама загрязняет поверхность железного электрода, что искажает результаты измерений.

Чтобы избежать загрязнений железного электрода и добиться постоянства термоэлектронной эмиссии, нами был сконструирован прибор с подвижным электродом (рис. 1). Электрод приводился в движение электромагнитом, причем было осуществлено передвижение электрода в вакууме при условии сохранения электрического контакта.

Такая конструкция прибора давала возможность изолировать катод от анодного пространства во время адсорбционных измерений и проводить отдельную тренировку обоих электродов.

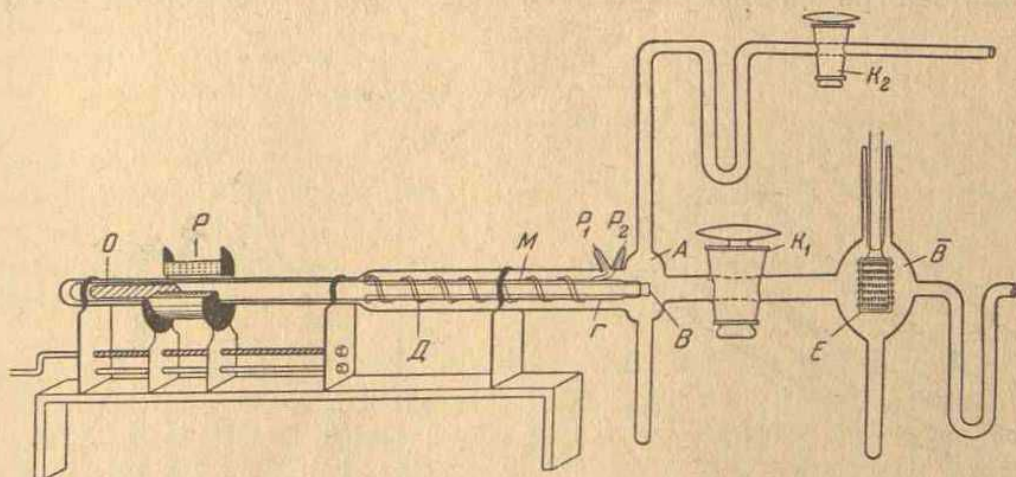


Рис. 1

В новом приборе анодом служило спектрально чистое железо, вытянутое в проволоку $\phi = 0,2$ мм. Проволока сматывалась в виде спирали и укреплялась на рамке из стекла Пирекс. Истинная поверхность нашего электрода составляла 56 см^2 . Введение электрода с большой поверхностью позволяло измерять адсорбцию кислорода при небольших покрытиях поверхности. Катодом служила вольфрамовая нить B $\phi = 0,01$ мм, приваренная к платиновым вводам, впаянным в стеклянную трубку $Г$. Концы платиновых вводов сваривались с медными проволоками $М$, которые проходили внутри трубки $Г$, а на внешней стороне располагались в виде спиралей $Д$. Спираль изолировалась друг от друга эластичной изоляцией, состоящей из большого количества стеклянных трубочек диаметром около 1,5 мм и длиной 3—5 мм. Спираль при помощи платиновых вводов P_1 и P_2 присоединялись к электрической схеме накала. Наличие спиралей $Д$ позволяло выдвигать катод на время проведения адсорбционных измерений из ячейки A в ячейку B , не нарушая электрического контакта. В конце трубки $Г$ был впаян сердечник из мягкого железа. Движением электромагнита P осуществлялось перемещение катода в нужную сторону. Краны K_1 и K_2 служили для изоляции катода от остального пространства установки во время адсорбции кислорода на железо. Краны K_1 и K_2 смазывались смазкой, практически не обладающей упругостью пара. Специальными опытами было показано, что введение этой смазки не оказывает влияния на характеристику лампы. Ловушки $L_1—L_4$ во время опыта охлаждались жидким воздухом. Точная установка катода производилась по специальной шкале $П_3$ (рис. 7).

Ток накала поддерживался постоянным и равным 1,8 А. Напряжение на анод задавалось при помощи потенциометра и измерялось прецизионным вольтметром. Эмиссионный ток измерялся гальванометром чувствительностью $2,3 \cdot 10^{-8}$ А.

Измерения контактной разности потенциала проводились нами в условиях высокого вакуума. Для этого установка перед началом опыта длительно откачивалась до $1 \cdot 10^{-6}$ мм Нг. Потом наполнялась водородом и оба электрода восстанавливались при 600°C . Одновременно производилось прогревание стенок установки при 350°C . Затем водород откачивался и производилось обезгаживание железа при 750°C , а вольфрам длительно прогревался при 2500°C . Восстановление и обезгаживание повторялось несколько раз. Такая тренировка электродов обеспечивала постоянство эмиссии электронов в продолжение всей работы вольфрамовой нити. После этого через кран K_1 катод вводился в ячейку A , устанавливался в определенное положение, и снимались вольтамперные характеристики обезгаженного железа. Характеристики снимались несколько раз. Результаты воспроизводились с точностью до 0,02 В. Измерение количества адсорбированного кислорода производилось объемным методом.

Температура анода измерялась двумя способами: по изменению сопротивления анода и при помощи термопары. Эти измерения показали, что при накалие катода температура железа в течение опыта повышается до 95°C . Поэтому влияние адсорбции кислорода на контактную разность потенциалов в этом приборе не могло быть исследовано ниже указанной температуры.

Для измерения влияния кислорода, адсорбированного на железе при низкой температуре, на контактную разность потенциалов был применен прибор, в котором анод охлаждался жидким воздухом; в этом случае температура анода при накалие катода была равна -120°C .

Результаты измерений

Из литературных данных [5] известно, что на поверхности железа протекает два вида активированной адсорбции: быстрая и медленная, причем количество быстро адсорбированного кислорода [3] меняется с температурой.

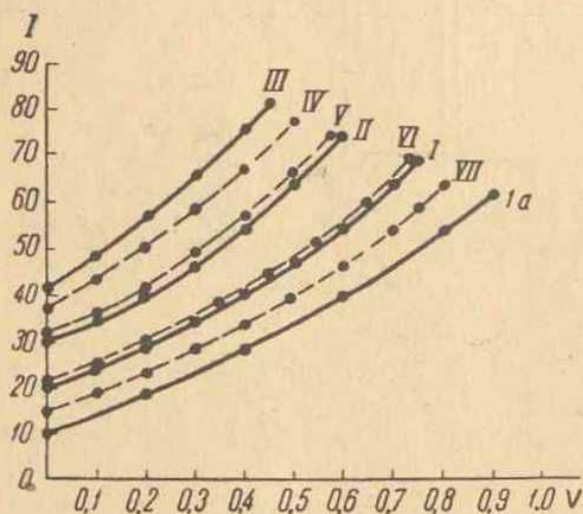


Рис. 2. Ia — обезгаженное железо, I — VII — железо + различные количества кислорода при 100°C

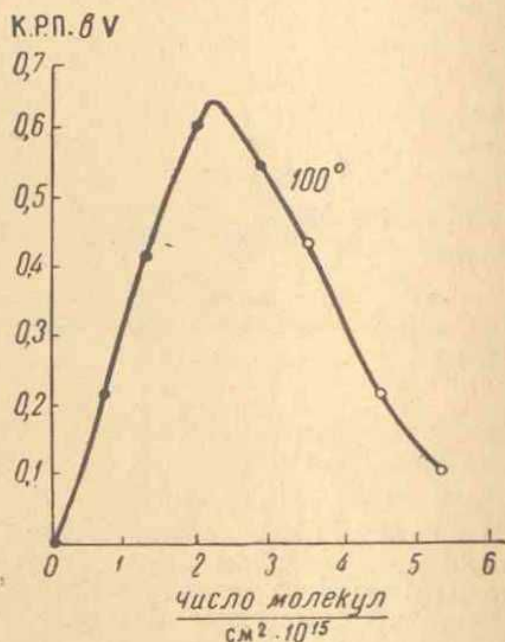


Рис. 3

Для исследования влияния кислорода на контактную разность потенциалов адсорбционные измерения проводились нами при 100 , 150 и 270°C . На нагретую током железную спираль пускался небольшими порциями кислород и определялось количество кислорода, поглощенного за определенные промежутки времени. После адсорбции определенного количества кислорода ток выключался и непоглотившийся кислород откачивался.

На рис. 2 приведены вольтамперные характеристики для диода, в котором анодом являлось обезгаженное железо, и железо, на котором адсорбированы различные количества кислорода при 100°C . Как видно из рисунка, по мере увеличения количества адсорбированного кислорода увеличивается сдвиг между вольтамперной характеристикой Ia , соответствующей обезгаженному железу, и характеристиками I , II и III , соответствующими железу, на котором адсорбирован кислород в количествах $0,74 \cdot 10^{15}$; $1,3 \cdot 10^{15}$; $1,8 \cdot 10^{15}$ мол/см². Дальнейшее увеличение количества поглощенного кислорода уменьшает сдвиг между характеристиками. Кривые IV , V , VI , VII соответствуют адсорбции $2,8 \cdot 10^{15}$; $3,6 \cdot 10^{15}$; $4,42 \cdot 10^{15}$; $5,38 \cdot 10^{15}$ мол/см². Величина контактной разности потенциалов при этом уменьшается.

В дальнейшем мы будем считать: контактная разность потенциалов со знаком $+$ соответствует уменьшению работы выхода, а со знаком $-$ увеличению работы выхода электрона из железа.

Если изобразить графически зависимость контактной разности потенциала от количества адсорбированного кислорода, то контактная разность потенциала, как видно из рис. 3*, проходит через максимум с увеличением количества поглощенного кислорода, причем максимальное уменьшение работы выхода, равное при 100°C $0,63\text{ V}$, соответствует адсорбции $2,2 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см^2 истинной поверхности. Дальнейшее увеличение количества поглощенного кислорода вызывает относительное увеличение работы выхода, которая все же остается меньше работы выхода из чистого железа. Влияние больших количеств кислорода на контактную разность потенциалов при 100°C не было исследовано, так как поглощение кислорода при указанной температуре протекает крайне медленно.

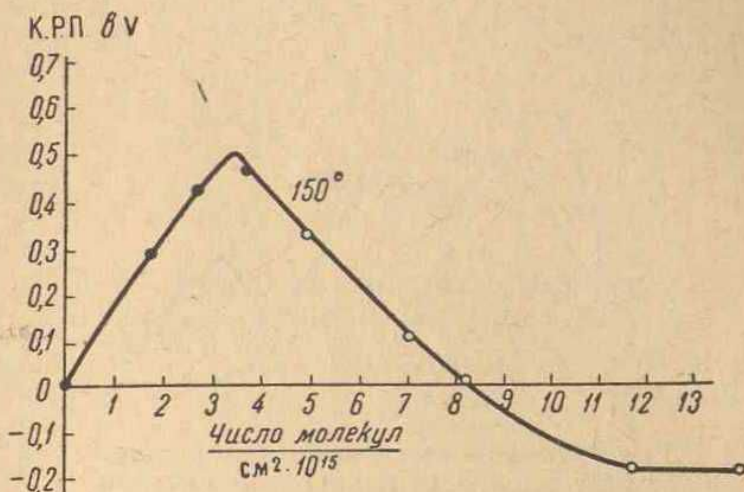


Рис. 4

Аналогичные опыты проводились и при 150°C . Как видно из рис. 4, в этом случае работа выхода также уменьшается с ростом количества поглощенного кислорода, причем максимум на кривой соответствует большему заполнению — $3,5 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 истинной поверхности и равен $0,49\text{ V}$. При адсорбции $11,4 \cdot 10^{15}$ мол/см² контактная разность потенциала изменяет знак на обратный, т. е. работа выхода становится больше работы выхода из чистого металла. Максимальное увеличение работы выхода соответствует $0,19\text{ V}$. Дальнейшее увеличение количества адсорбированного кислорода не вызывает дополнительного изменения величины работы выхода электрона из железа.

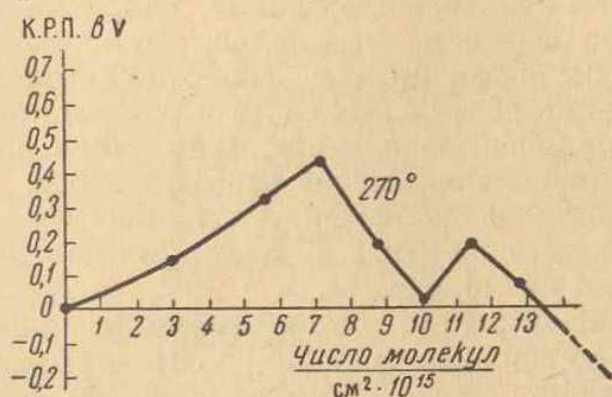


Рис. 5

При 270°C адсорбция небольших количеств кислорода также вызывает изменение работы выхода в сторону ее уменьшения, причем максимальное изменение работы выхода соответствует $0,46\text{ V}$. В этом случае положение максимума смещено в сторону еще больших заполнений и соответствует адсорбции $7,2 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см^2 истинной поверхности. При дальнейшем увеличении количества адсорбированного кислорода наблюдается скачкообразное изменение работы выхода с заполнением, что, повидимому, связано с разрывом окисной пленки (рис. 5). На возможность разрыва пленок в этих условиях указывают также кинетические исследования роста окисных пленок на металлах. Результаты приведенных опытов свидетельствуют о том, что влияние адсорбированного кислорода на работу выхода зависит от температурных условий адсорбции, причем не только изменение температуры, при которой проводится адсорбция, но

* На рис. 3 точки на кривых соответствуют быстрой стадии активированной адсорбции, а кружки — медленной. Такими же обозначениями мы будем пользоваться и в дальнейшем на идентичных кривых.

и нагревание электрода, покрытого некоторым количеством адсорбированного кислорода, заметно влияет на характер связи кислорода с поверхностью железа. Если на поверхности железа адсорбировать $2 \cdot 10^{-15}$ мол/см², то, как видно из таблицы, повышение температуры вызывает относительное увеличение работы выхода, которая выше 300° С

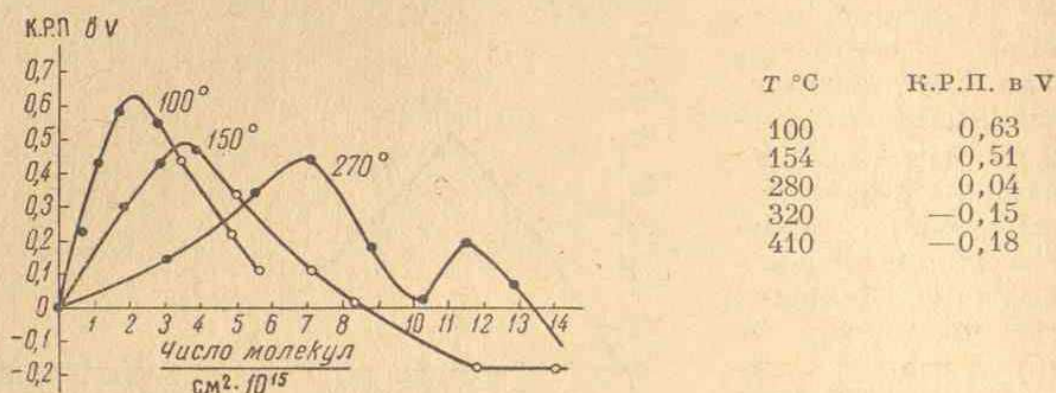


Рис. 6. Зависимость контактной разности потенциалов от количества адсорбированного кислорода

меняет знак на обратный и становится на 0,18 V больше работы выхода из чистого железа. Дополнительная адсорбция на таком электроде при комнатной температуре снова приводит к возрастанию эмиссионного тока, что соответствует уменьшению работы выхода электрона.

На рис. 6, где изображена зависимость контактной разности потенциала от количества адсорбированного кислорода, приведены результаты, полученные при 100, 150 и 270° С. Если сравнить две кривые, полученные для разных температур 100 и 150° С, то из этих данных видно, что повышение температуры в области восходящей ветви кривых, соответствующих быстрой адсорбции, вызывает увеличение работы выхода, а в области нисходящей ветви, соответствующей медленной стадии активированной адсорбции, повышение температуры вызывает уменьшение работы выхода.

Ряд специальных опытов подтвердил воспроизводимость наблюдаемых явлений. Так, если на обезгаженную поверхность железа адсорбировать при 100° некоторое количество кислорода ($1,12 \cdot 10^{15}$ мол/см²), соответствующее восходящей ветви кривой рис. 6, то при этом происходит изменение работы выхода в сторону ее уменьшения на 0,36 V. Нагревание железа, покрытого такой окисной пленкой, до 150° С приводит к увеличению работы выхода (на 0,2 V), причем полученное значение контактной разности потенциалов совпадает с контактной разностью потенциалов, соответствующей данной адсорбции при 150° С. С другой стороны, если нагревать до 150° С железную спираль, на которой адсорбировано при 100° С некоторое количество кислорода ($4 \cdot 10^{14}$ мол/см²), соответствующее нисходящей ветви кривой, то происходит уменьшение работы выхода на 0,15 V и полученное значение совпадает в пределах ошибки опыта с кривой для 150° С (рис. 6).

Для того чтобы составить более полное представление о влиянии температуры на характер связи кислорода с поверхностью железа, нами были проведены измерения при низких температурах. Эти опыты производились в ячейке, изображенной на рис. 7. В сосуд А из простого стекла был впаян при помощи ряда переходных стекол В кварцевый палец В, на который наматывалась железная проволока. При проведении опытов при низкой температуре в этот палец наливался жидкий воздух. При таких условиях опыта железо охлаждалось до -120° С.

Как видно из рис. 8, приливание каждой порции жидкого воздуха вызывало ступенчатый сдвиг характеристики, происходящий вследствие

электризации кварца при кипении жидкого воздуха. Наблюдаемый ступенчатый ход характеристики полностью устраняется (рис. 9) посеребрением кварцевого пальца изнутри и заземлением серебряного слоя.

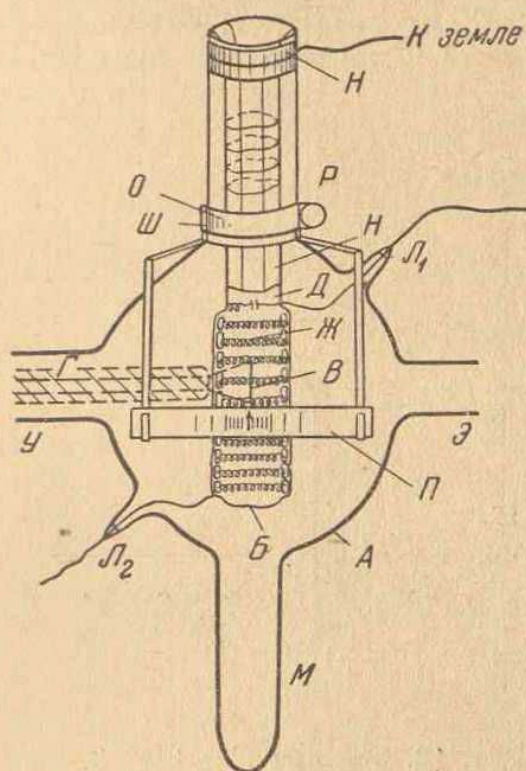


Рис. 7

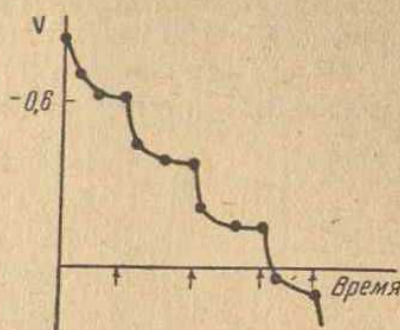


Рис. 8. Момент вливания жидкого воздуха

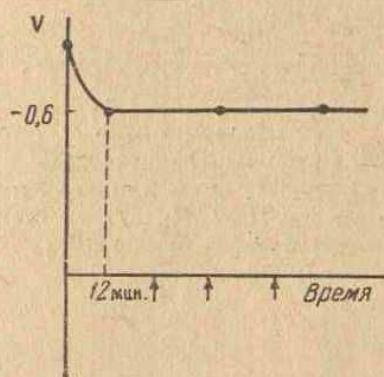


Рис. 9

Опыты при низких температурах производились следующим образом: после снятия вольтамперной характеристики с обезгаженным железом при $+100^{\circ}\text{C}$ в кварцевый палец вливался жидкий воздух и снималась характеристика для охлажденного железа. Охлаждение железа до -120°C вызывало сдвиг характеристики на $0,6\text{ V}$ (рис. 10). Этот сдвиг обратимо меняется с температурой. Доказано, что смещение характеристики не связано с охлаждением катода, так как увеличение расстояния между катодом и анодом не уменьшало, а несколько увеличивало сдвиг между характеристиками. Причина этого сдвига пока не ясна, но так как его величина при охлаждении сохранялась постоянной как для чистого железа, так и для железа, на поверхности которого адсорбированы различные количества кислорода, то это не мешало количественному изучению влияния адсорбированного кислорода на контактную разность потенциала.

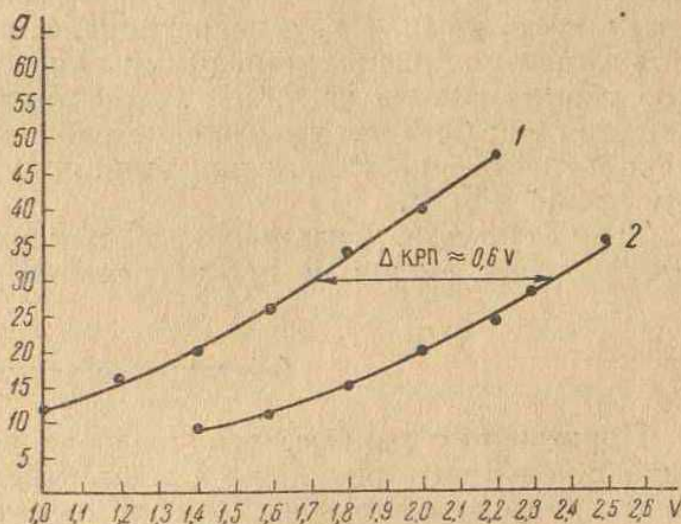


Рис. 10. Сдвиг характеристики под влиянием охлаждения. 1 — снятая с чистым железом при комнатной температуре; 2 — то же при охлаждении жидким воздухом

Для выяснения влияния адсорбированного кислорода на контактную разность потенциала вольтамперная характеристика для железа + кисло-

род при -120°C сравнивалась с характеристикой для обезгаженного железа при этой температуре, а характеристика для железа + кислород при $+100^{\circ}\text{C}$ — с соответствующей кривой для чистого железа при 100°C .

На рис. 11 приведены характеристики для чистого железа и для железа + кислород при -120°C (кривые 2 и II) и соответствующие характеристики при 100°C (кривые 1 и I). На рис. 12 представлена зависимость между количеством адсорбированного кислорода и контактной разностью потенциалов.

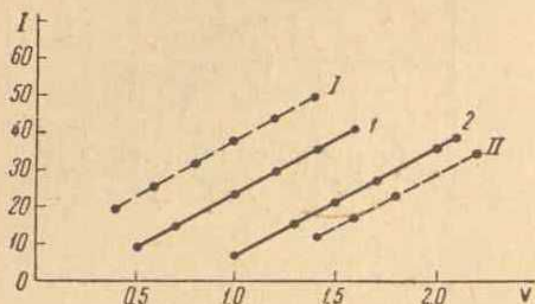


Рис. 11. 1 — обезгаженное железо при $+100^{\circ}\text{C}$; 2 — обезгаженное железо при -120°C . I — железо + кислород при $+100^{\circ}\text{C}$; II — железо + кислород при -120°C

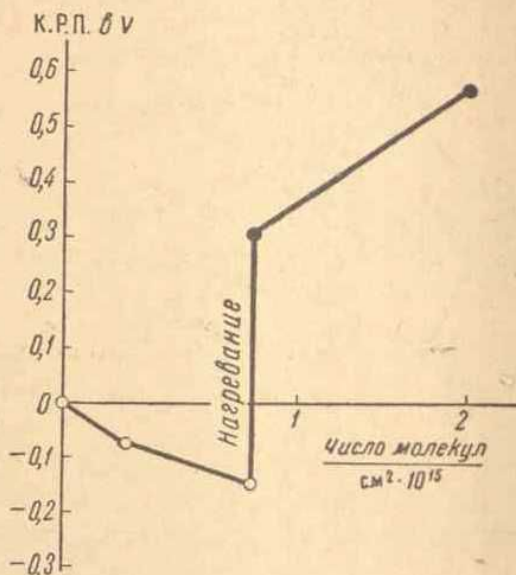


Рис. 12. ○ — при $t^{\circ} = 120^{\circ}\text{C}$,
● — при $t^{\circ} = 100^{\circ}\text{C}$

Из этих данных видно, что адсорбция, равная примерно $1 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см^2 истинной поверхности, приводит к увеличению работы выхода на $0,18\text{ V}$, а нагревание, т. е. испарение жидкого воздуха и дальнейшее повышение температуры анода до 100°C приводит к уменьшению работы выхода на $0,45\text{ V}$. Дополнительная адсорбция при $+100^{\circ}\text{C}$ вызывает еще большее уменьшение работы выхода до $0,55\text{—}0,6\text{ V}$, что хорошо согласуется с нашими данными, полученными при проведении адсорбции при $+100^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, увеличение работы выхода, имевшее место при низких температурах, сменяется при нагревании уменьшением работы выхода.

Обсуждение результатов

Приведенные данные, выражающие зависимость между количеством адсорбированного кислорода и контактной разностью потенциалов, свидетельствуют о том, что при низких температурах адсорбция кислорода увеличивает работу выхода, т. е. кислород адсорбирован на поверхности железа; образующийся в этих условиях двойной электрический слой обращен отрицательной обкладкой наружу.

По мере увеличения температуры (100°C и выше) присутствие на поверхности железа небольших количеств кислорода приводит к уменьшению работы выхода электрона.

Последнее явление противоречит установившемуся в литературе взгляду, по которому электроотрицательные газы, например кислород, могут только увеличивать работу выхода электрона.

Для объяснения наблюдаемого явления уменьшения работы выхода при действии небольших количеств кислорода естественно было бы пред-

положить, что образующийся в этих условиях двойной электрический слой обращен положительным концом наружу. В случае кислорода такое расположение могло бы произойти, если допустить «подползание» кислорода под верхний слой железа.

Механизм этого процесса аналогичен механизму, предложенному П. И. Лукирским и С. Рыжановым [6] для объяснения явлений, происходящих при адсорбции водорода на калии. Эти авторы искусственным созданием обращенных слоев доказали «подползание» водорода под верхний слой калия. Аналогичный механизм был привлечен Кешманом [7] для явлений, происходящих при адсорбции кислорода на магнии; С. З. Рогинским [8] и П. Д. Данковым [9] было дано такое же объяснение уменьшения работы выхода при действии кислорода на серебро и железо, наблюдаемого другими исследователями [10, 11].

По мере увеличения количества кислорода, адсорбированного на железе, работа выхода увеличивается и в определенных условиях становится больше работы выхода из чистого металла. Процесс имеющий место на нисходящей ветви кривой, повидимому, соответствует достройке поверхностного окисла и, когда поверхность полностью занята этим окислом, работа выхода перестает меняться с изменением количества адсорбированного кислорода.

Результаты, соответствующие быстрой стадии по адсорбции кислорода при разных температурах, свидетельствуют о том, что чем больше адсорбированное количество для каждой температуры, тем сильнее уменьшается работа выхода электрона по сравнению с работой выхода из чистого железа. Однако количество кислорода, соответствующее максимальному изменению работы выхода, меняется с температурой. При 100°C максимум соответствует $2,2 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см^2 истинной поверхности, при 150°C — $3,5 \cdot 10^{15}$, при 270°C — $7,2 \cdot 10^{15}$.

Для объяснения смещения максимума с температурой можно было бы предположить, что это явление связано с растворением кислорода в железе. Проведенные адсорбционные опыты показали, что такое объяснение неправильно, так как если на железо, нагретое до 150°C , адсорбировать кислород в количестве, соответствующем пределу быстрой адсорбции при 100°C , то после этого дополнительная адсорбция при 100°C практически не наблюдается. Если же адсорбировать при 250°C такое же количество кислорода, то при 100°C наблюдается небольшая дополнительная адсорбция, которой все же нельзя объяснить столь значительное смещение максимума. При более высоких температурах дополнительная адсорбция возрастает, поэтому возможность растворения в этом случае не исключена.

Нельзя также объяснить смещение максимума с температурой кристаллизацией окисла при повышении температуры, что должно было бы привести к образованию свободных мест на поверхности, а следовательно, к возможности дополнительной адсорбции.

Изменение положения максимума на кривых, выражающих зависимость между количеством адсорбированного кислорода и работой выхода с изменением температуры, несомненно, связано с изменением предела быстрой стадии адсорбции при повышении температуры, так как максимум на кривых рис. 6 примерно соответствует окончанию этого процесса.

В настоящее время вопрос об образовании предельной пленки на алюминии был теоретически рассмотрен Моттом [12].

Следует указать, что теория Мотта не соответствует ряду экспериментальных фактов, связанных с кинетикой окисления [13]. На основании этой теории невозможно также объяснить наблюдаемое нами изменение контактной разности потенциалов с температурой. Для объяснения наблюдаемого изменения предела быстрой стадии адсорбции с температурой можно предположить, что энергия активации процесса взаимодействия железа с кислородом резко меняется с глубиной проникновения кислорода в железо. При таком допущении по мере повышения температуры новые

атомы железа приобретают способность быстро взаимодействовать с кислородом.

Для объяснения изменения контактной разности потенциалов с температурой можно предположить, что атомы кислорода, подползающие под верхний слой железа на определенное расстояние, приводят к максимальному уменьшению работы выхода, при увеличении этого расстояния действие кислорода будет сказываться меньше, и работа выхода начнет увеличиваться. В этом случае можно представить, что по мере повышения температуры атомы кислорода проникают глубже, причем электронная связь с металлом полностью не освобождается. Такие изменения в геометрическом расположении кислорода должны привести к увеличению работы выхода по сравнению с работой выхода, соответствующей более низкой температуре, несмотря на то, что дополнительная адсорбция не будет происходить. Это один из возможных механизмов, который требует еще дополнительного исследования.

Результаты, полученные при исследовании зависимости контактной разности потенциалов от количества адсорбированного кислорода при 250°C , свидетельствуют о том, что образующееся в этих условиях окисление пленки не устойчиво.

Как видно из опытов, приведенных в табл. 1, при повышении температуры до 400°C происходит увеличение работы выхода на $0,19\text{V}$. Последнее, вероятно, можно объяснить тем фактом, что при высоких температурах (400°C) наряду с диффузией в глубь железа возможно происходит также кристаллизация окисла на поверхности, которая приводит к образованию свободных мест на поверхности металла. Это предположение подтверждается тем, что дополнительная адсорбция кислорода при комнатной температуре на таком железе, в свою очередь, вызывает уменьшение работы выхода.

Результаты, полученные при низких температурах (-120°C), свидетельствуют о том, что кислород в этих условиях покрывает поверхность металла, образуя двойной электрический слой, повернутый отрицательной обкладкой наружу. Нагревание такого электрода до 100°C приводит к уменьшению работы выхода, что связано с подползанием кислорода под верхний слой металла.

Можно ожидать, что при какой-то температуре, лежащей в интервале от -120°C до $+95^{\circ}\text{C}$, кислород не окажет никакого влияния на работу выхода электрона из железа.

Таким образом, полученные нами результаты по влиянию адсорбированного кислорода на контактную разность потенциала указывают на зависимость между работой выхода и законами роста окисных пленок. Они свидетельствуют также о различном характере связи кислорода с поверхностью железа, причем характер связи меняется с температурой, при которой происходит адсорбция. При низких температурах адсорбированный кислород покрывает поверхность железа, при повышении температуры небольшие количества кислорода, повидимому, подползают под верхний слой железа, а дальнейшее увеличение количества адсорбированного кислорода приводит к образованию фазового окисла.

Выражаем благодарность академику А. Н. Фрумкину за интерес к нашей работе.

Выводы

1. Разработана методика, позволяющая измерять влияние определенных количеств адсорбированного газа на контактную разность потенциалов.

2. Исследовано влияние различных количеств адсорбированного на железе кислорода на контактную разность потенциалов в интервале температур от 153 до 473°K .

3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер связи кислорода с железом меняется с температурой, а также с изменением количества адсорбированного кислорода.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
31.V.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dubas, Ann. d. Physik, 14, 1, 1930; K. Schaaf, Z. phys. Chemie, 26, 413, 1934; K. Brewer, J. Am. Ch. Soc., 56, 1909, 1934; J. Weol, Phys. Rev., 12, 257, 1918; E. Eichler, Z. wiss. Photogr., 16, 10, 1916.
2. А. П. Рейман, Термоионная эмиссия, 1940; Ж. Г. де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции 1936; А. Л. Юз и Л. А. Дюбрижд, Фотоэлектрические явления.
3. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова и К. А. Гольберт, Журн. физ. хим., 20, 789, 1946.
4. R. Bosworth a. E. Rideal, Proc. Roy. Soc., 162, 1, 1937; О. И. Челтыкян и М. А. Проскурнин, Acta Physicoch., 4, 263, 1936.
5. I. Langmuir, J. Amer. Soc., 39, 1380, 1918.
6. П. И. Лукирский и С. Рыжанов, Z. f. Phys., 75, 249, 1932; П. Лукирский, О фотоэффекте, 1933.
7. R. Cashmann u. W. Huxford, Phys. Rev. 48, 734, 1935.
8. С. З. Рогинский. Проблемы кинетики и катализа 3, 356, 1937.
9. П. Д. Данков, Труды II конференции по коррозии металлов, 1943.
10. K. Brewer, J. Am. Chem. Soc., 56, 1909, 1934.
11. J. Hunter, Philos. Mag., 19, 959, 1935.
12. K. Mott, Trans. Far. Soc., 18, 427, 1947.
13. Н. А. Шумилова, Диссертация, Институт физич. химии, 1948.