

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С НИКЕЛЕМ МЕТОДОМ КОНТАКТНОЙ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ

Н. А. Шурмовская и Р. Х. Бурштейн

В предыдущих статьях [1] было исследовано изменение работы выхода электрона при первичных стадиях окисления железа и при поглощении различных количеств кислорода на платине. Полученные результаты свидетельствуют об изменении характера связи в зависимости от условий взаимодействия металла с кислородом.

При низких температурах адсорбция кислорода на железе увеличивает работу выхода электрона. При более высоких температурах поглощение небольших количеств кислорода уменьшает работу выхода электрона. Последнее мы объясняли «подползанием» кислорода под верхний слой металла. Увеличение работы выхода, вызванное адсорбцией больших количеств кислорода, связано с достройкой поверхностного окисла. Работа выхода перестает меняться с увеличением количества поглощенного кислорода [1], когда этот окисел образует отдельную фазу.

Иное влияние оказывает кислород на работу выхода электрона из платины. Работа выхода электрона из платины, поглотившей кислород, сначала увеличивается, а затем постепенно уменьшается во времени и становится равной работе выхода из чистой платины. Это явление связано с проникновением кислорода в глубь платины [1].

Из полученных данных следует, что «подползание» атомов кислорода под верхний слой металла на определенное расстояние приводит к максимальному уменьшению работы выхода; при более глубоком проникновении кислорода в металл действие кислорода сказывается меньше, и работа выхода приближается к работе выхода из чистого металла.

Интерес к рассматриваемому кругу явлений — влиянию кислорода, поглощенного металлами, на величину эмиссионного тока — в последнее время возрос в связи с работами Крамера [2] по «экзоэлектронам». Из этих работ следует, что на поверхностях, подвергнутых механической обработке, эмиссионный ток больше, чем на необработанных. Наблюдаемый эффект, вызванный механической обработкой, пропадает со временем. Для объяснения этих явлений выдвинуто несколько предположений. Наиболее правдоподобным является представление о влиянии окисной пленки на величину эмиссионного тока. Изменение эмиссионного тока при взаимодействии металла с кислородом не нашло до сих пор достаточно убедительного объяснения. Сопоставление данных по действию механической обработки металла на величину эмиссионного тока с приведенными выше результатами по влиянию поглощенного железом кислорода на контактную разность потенциалов свидетельствует о близости механизмов описанных явлений. Хакселль, Хоутерманс и Зейгер [3] считают, что причиной увеличения эмиссионного тока является энергия, выделяющаяся при взаимодействии металла с кислородом. Однако это представление, вероятно, неправильно, так как оно не учитывает изменение работы выхода электрона, происходящее при поглощении металлом кислорода. Поглощение небольших количеств кислорода после механической обработки должно приводить к увеличению эмиссионного тока уже вследствие уменьшения работы выхода электрона. По мере увеличения количества поглощенного кислорода происходит увеличение работы выхода, что приводит к уменьшению эмиссионного тока. Следует также указать, что увеличение эмиссионного тока, вызванное поглощением небольших количеств кислорода на железе, в условиях хорошего вакуума сохраняется в течение длительного времени, что является подтверждением сделанного вывода, что изменение эмиссии не происходит за счет энергии, выделяющейся при протекании реакции.

Близкими к нашим представлениям являются представления, выдвинутые Грунбергом и Райтом [4], которые считают, что увеличение фоточувствительности после механической обработки связано с уменьшением работы выхода. Однако механизм

взаимодействия металла с кислородом, приводящий согласно этим авторам к уменьшению работы выхода электрона, отличен от предложенного нами. Эти авторы приходят к выводу, что уменьшение работы выхода электрона при поглощении кислорода можно объяснить образованием на поверхности металла полупроводника с вакантными ионами кислорода, действующими как электронные ловушки. По нашему мнению, учитывая, что количество поглощенного кислорода на железе, приводящее к максимальному уменьшению работы выхода, меньше, чем требуется для образования мономолекулярного слоя, такую поверхность нельзя рассматривать как полупроводник *.

Так как большинство имеющихся в литературе работ по влиянию кислорода на работу выхода электрона проводились без учета количества поглощенного кислорода, то для установления общих закономерностей взаимодействия кислорода с металлами представляет интерес исследовать эти явления на большем количестве объектов.

В настоящей работе исследовано влияние кислорода, поглощенного при различных температурах, на работу выхода электрона из никеля.

Литературные данные по этому вопросу весьма противоречивы. Согласно Босворту [5] кислород, поглощенный никелем, увеличивает работу выхода электрона на 1,4 V. По Хантеру [6], поглощенный никелем кислород уменьшает работу выхода электрона на 1,08 V. По данным Хакермана работа выхода электрона из никеля при небольших давлениях кислорода уменьшается на 0,1 V [7].

Прибор, в котором производились наши измерения, подробно описан в одной из предыдущих работ [1]. Он представляет собой диод с подвижным вольфрамовым катодом; анодом служила исследуемая никелевая пластинка. Конструкция прибора дает возможность сочетать измерения контактной разности потенциалов с адсорбционными измерениями, а также производить адсорбцию на аноде, не загрязняя кислородом катод.

Анодом служила пластинка размером 6 см² из спектрально чистого никеля фирмы «Хильгер». Предварительная обработка электрода заключалась в его восстановлении в водороде при 400° С и последующем обезгаживании до 10⁻⁷ мм рт. ст. при 800—900° С.**

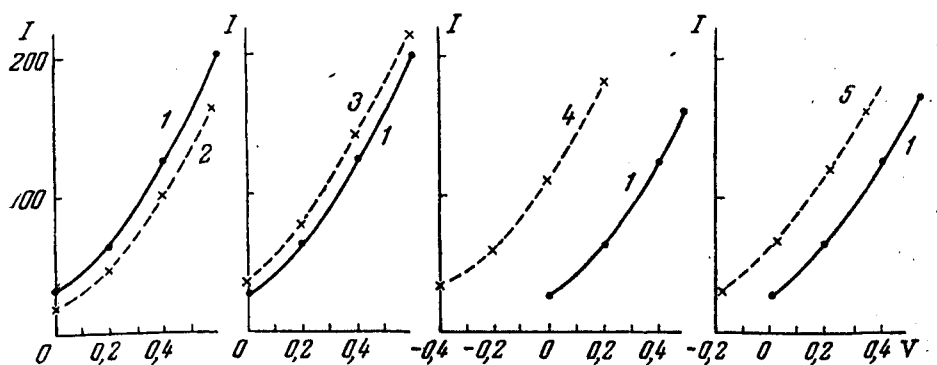


Рис. 2. Вольтамперные характеристики для чистого никеля и никеля, поглотившего $1,3 \cdot 10^{16}$ мол. O_2 /см² истинной поверхности: 1 — для чистого никеля; 2, 3, 4, 5 — для никеля, поглотившего O_2 при 35°, 44°, 100° и 150° С

Нагревание в вакууме производилось током высокой частоты. Изменение работы выхода электрона из никеля, вызванное поглощенным кислородом, определялось по сдвигу вольтамперных характеристик, полученных с чистым никелем, и никелем, поглотившим кислород при температурах 35—150° С. Измерение эмиссионного тока производилось гальванометром чувствительностью $1 \cdot 10^{-10}$ А. Температура анода при снятии вольтамперных характеристик диода была равна 35° С.

* Эти соображения также относятся к высказываниям Захтлера по поводу нашей работы (J. Chim. Phys., 54, 110, 1957).

** Предположение Захтлера о том, что в наших опытах мог оставаться кислород на поверхности металла, мы считаем не правдоподобным, так как восстановление водородом производилось многократно. В случае массивной платины существенное значение для ее очистки имеет также обезгаживание при 1100—1200° С. ДАН, 198, 81, 1093, 1951.

Исследование поглощения кислорода на никеле при разных температурах показало, что количество кислорода, соответствующее быстрой стадии поглощения (A молекул/ см^2), растет с температурой (рис. 1).

В приведенной ниже серии опытов снимались вольтамперные характеристики диода как с чистым никелем, так и с никелем, поглотившим кислород при различных температурах. Количество поглощенного кислорода в этих опытах было равно $1,3 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 истинной поверхности, что примерно соответствует одному слою NiO на поверхности никеля. Результаты опытов приведены на рис. 2, где на оси абсцисс отложено анодное напряжение V , а на оси ординат — величина, пропорциональная силе эмиссионного тока I . На рис. 3 представлены результаты, выражающие зависимость контактной разности потенциалов θ от температуры

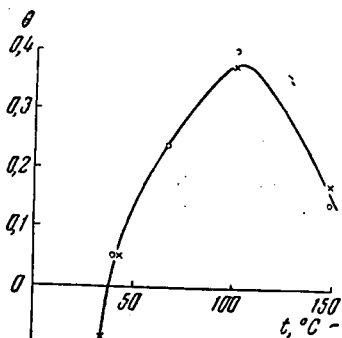


Рис. 3. Зависимость контактной разности потенциалов от температуры поглощения кислорода

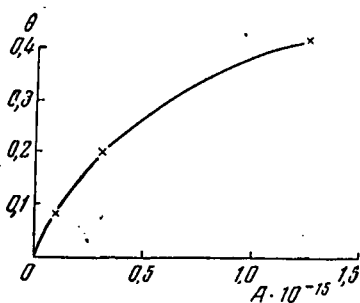


Рис. 4. Зависимость контактной разности потенциалов от количества поглощенного кислорода при 100°C

поглощения кислорода, полученные в двух сериях опытов. θ — со знаком плюс соответствует уменьшению работы выхода электрона, а со знаком минус увеличению работы выхода электрона.

На рис. 4 приведены результаты, выражающие зависимость между количеством поглощенного при 100°C кислорода (A молекул/ см^2) и контактной разностью потенциалов θ .

Результаты, полученные при исследовании влияния поглощенного кислорода на работу выхода электрона из никеля, весьма сходны с результатами, приведенными выше по влиянию кислорода на работу выхода электрона из железа. При низкой температуре (35°C) кислород, поглощенный никелем, приводит к увеличению работы выхода электрона. Если поглощение кислорода происходит при более высокой температуре, то имеет место уменьшение работы выхода электрона. Это, как и в случае железа, по-видимому, связано с подползанием кислорода под верхний слой атомов металла. Изменение контактной разности потенциалов в сторону увеличения работы выхода выше 100°C обусловлено, вероятно, более глубоким проникновением кислорода в решетку никеля. Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что при поглощении никелем кислорода в количестве $0,1 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 , что в 10 раз меньше того количества, которое требуется для покрытия поверхности мономолекулярным слоем NiO , наблюдается заметное уменьшение работы выхода электрона.

Выше было показано, что уменьшение работы выхода электрона, вызванное поглощением кислорода, нельзя объяснить образованием на поверхности металла полупроводника.

Представления Грунберга и Райта [4] в случае никеля во всяком случае неприменимы, так как окис никеля является типичным полупроводником с недостатком металла.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к данной работе.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость контактной разности потенциалов от температуры и количества поглощенного кислорода на никеле. Показано что при низких температурах (35°C) кислород увеличивает работу выхода электрона; при более высоких температурах кислород уменьшает работу выхода электрона из никеля. Кислород, поглощенный при 100°C, в количестве $1,3 \cdot 10^{15}$ мол. O_2/cm^2 истинной поверхности приводит к уменьшению работы выхода электрона на 0,37—0,4 eV.

2. Как и в более ранних работах, наблюдаемое уменьшение работы выхода электрона объясняется подползанием кислорода под верхний слой атомов никеля.

3. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными по влиянию механической обработки на величину эмиссионного тока.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
27 VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зайденман, Журн. физ. химии, 24, 214, 1950; Р. Х. Бурштейн и М. Д. Сурова, ДАН, 61, 75, 1948; Т. В. Калиш и Р. Х. Бурштейн, ДАН, 81, 1093, 1951.
2. J. Kramer, Zs. f. Phys., 125, 739, 1949; J. Kramer, Zs. f. Phys. 13, 629, 1952.
3. O. Haxel, P. G. Houtermans, K. Seiger, Zs. f. Phys. 130, 109, 1951.
4. L. Grunberg, K. H. R. Wright, Proc. Roy. Soc. A 232, 402, 1955.
5. R. Bosworth, Trans. Farad. Soc., 35, 397, 1939.
6. J. Hunter, Phil. Mag., 19, 959, 1935.
7. L. Antes, N. Haeckerman, Journ. Appl. Phys. 22, 1395, 1951.

INTERACTION BETWEEN OXYGEN AND NICKEL INVESTIGATED
BY THE CONTACT POTENTIAL DIFFERENCE METHOD

N. A. Shurmovskaya and R. Kh. Burshtein

(Moscow)

Summary

An investigation has been made of the dependence of the contact potential difference on the temperature and on the amount of oxygen sorbed on nickel. At low temperatures (35° C) the sorbed oxygen increases the work function, at higher temperatures lowers it. Oxygen sorbed at 100°C to the amount of 1.3×10^{15} molecules/cm² of the true surface, corresponding to the formation of a film with a thickness of about one elementary cell NiO, lowers the work function by 0.37—0.4 eV.

As in earlier studies the decrease in the work function is explained by the creeping of the oxygen under the upper layer of the nickel atoms. The results obtained have been compared with published data on the effect of mechanical treatment on the value of the emission current.