

# Kontaktpotentialmessungen an bestrahlten Metalloxydoberflächen

Von HUGO NEUERT<sup>1</sup>

(Z. Naturforschg. 3a, 226—228 [1948]; eingegangen am 3. März 1948)

Potentialänderungen auf Metall- oder Metalloxydoberflächen können in einfacher Weise mit Hilfe der Kelvinschen Methode der Kontakt-Potentialdifferenz-Messung verfolgt werden. Insbesondere wird hier gezeigt, daß schwach oxydierte Metalloberflächen häufig nach Einwirkung kurzweiliger UV-Strahlung, möglicherweise auch durch Aufladung mit Ionen oder Elektronen aus einer Gasentladung aktiviert werden. Auch mechanische Bearbeitung (Schmiegeln, Polieren) kann eine Aktivierung zur Folge haben. Das Kontaktpotential nimmt im Verlauf von Minuten oder Stunden wieder den Ausgangswert an.

Die in der vorangehenden Mitt.<sup>2</sup> vorgelegten Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß unter gewissen Bedingungen durch Glimm- oder Koronaentladungen eine Aktivierung und damit

Änderung des Elektronenaustritt-Potentials von schwach oxydierten Metalloberflächen nach Bestrahlung direkt zu messen. Dies ist in einfacher Weise mittels der Kelvinschen Methode der Messung der Kontakt-Potentialdifferenz (KP-Differenz) möglich.

Der mechanische Aufbau der Meßapparatur ähnelt einer solchen von Meyerhoff und Miller<sup>3</sup> (Abb. 1).  $C_1$  und  $C_2$  sind die Platten eines veränderlichen Kondensators von 2 cm Durchmesser.  $C_1$  ist fest mit dem Gitter einer Verstärkerröhre verbunden.  $C_2$  kann mittels einer Druckfedervorrichtung von Hand rasch aus einem anfänglichen Abstand von etwa 6 mm in einen Abstand von 0,1 mm gebracht werden. Die bewegte Platte  $C_2$  ist mit dem mechanischen System auf eine isolierende Scheibe montiert. Durch rasche Bewegung von  $C_2$  treten Ladungsstöße am Kondensator auf, die über eine Elektronenröhre und eine Verstärkerstufe einem Kathodenstrahl-Oszillographen zugeführt werden. Zu genauen Messungen muß die Zeit der wirksamen Annäherung der Platten kleiner sein als die Zeitkonstante des Gitterkreises ( $< 1/1000$  sec).

Die bewegliche Platte war auswechselbar. Sie bestand jeweils aus dem zu messenden Material: Cu, CuO, Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni, Ms, Zn, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Metallflächen waren frisch poliert, aber sicherlich doch noch mit einer dünnen frischen Oxydschicht überzogen, da die Versuche an freier Luft durchgeführt wurden. Die feste Platte  $C_1$  besaß eine Ag-Oberfläche als Bezugsmetall für alle Messungen. Bei den Messungen kam es nicht so sehr auf die Messung der absoluten KP-Differenzen, als vielmehr auf die Messung der raschen zeitlichen Veränderungen an.

Zur Messung wurde an die bewegliche Platte eine veränderbare Hilfsspannung angelegt. Diese wurde so lange variiert, bis die am Gitter induzierte Ladung bzw. der am Oszillographen beobachtete Ausschlag gerade Null war. Durch Annäherung der Hilfsspannung von beiden Seiten an diesen Nullpunkt konnte derselbe sicher mit einer Genauigkeit von 0,02 V be-

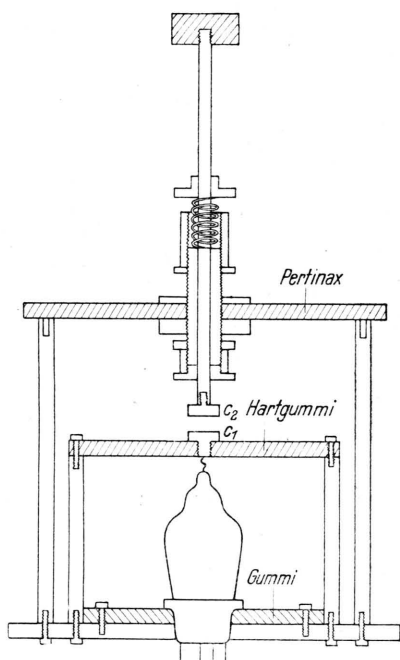


Abb. 1. Apparat zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen nach Kelvin.

eine Änderung des Elektronenaustritt-Potentials an der Zählrohrkathode erfolgen kann. Die größten Effekte waren offenbar an schwach oxydierten UV-empfindlichen Metalloberflächen zu erzielen.

Um diese Vorstellung experimentell zu prüfen, wurde nun versucht, die erwartete zeitweise

<sup>1</sup> (17b) Weil a. Rh., Marktplatz 5.

<sup>2</sup> H. Neuert, Z. Naturforschg. 3a, 221 [1948].

<sup>3</sup> W. E. Meyerhoff u. R. H. Miller, Rev. Sci. Instruments 17, 15 [1946].



stimmt werden. In Abb. 2 sind zwei Beispiele derartiger Messungen aufgezeichnet. Dabei ist der Ausschlag auf dem Oszillographen als Funktion der Hilfsspannung aufgetragen.

Die Messungen der KP-Differenzänderungen wurden so durchgeführt, daß vor jeder Bestrahlung die KP-Differenz gegen Ag gemessen wurde. Unmittelbar nach der Bestrahlung wurde diese erneut bestimmt und dann der zeitliche Verlauf gemessen. Zwischen Ende der Bestrahlung und erster Messung lagen meist 20–30 sec.

1. Zunächst wurde der Einfluß einer intensiven Beleuchtung mit sichtbarem Licht untersucht. Bestrahlung mit einer Kohlenbogenlampe durch 2-mm-Glasfilter lieferte in keinem Falle einen nennenswerten Effekt.

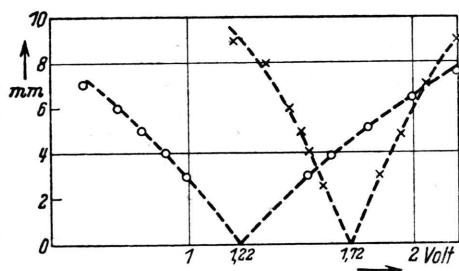


Abb. 2. Messung der KP-Differenzen. Abszisse: Spannung am Kondensator. Ordinate: Ausschlag im Oszillographen.  $\circ$  Fe  $\rightarrow$  Ag.  $\times$  Zn  $\rightarrow$  Ag.

2. Nun wurde ohne Glasfilter bestrahlt, so daß die starke UV-Strahlung der Bogenlampe zur Wirkung kommen konnte. Dabei trat bei fast allen Substanzen eine Änderung des KP auf, die aber nach etwa 30 min wieder abgeklungen war. Die reinen Oxyde des Al, Fe, Cu zeigten einen Anstieg des KP, und zwar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  um 0,06,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  um 0,13 V. Die nur leicht oxydierten Oberflächen wiesen dagegen eine Verringerung des KP auf, und zwar vor allem Al mit 0,09, Ni mit 0,08 V. Die einzelnen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bei diesen Versuchen machte sich mitunter eine jeweilige Erwärmung der Oberflächen dadurch bemerkbar, daß sich schließlich nicht mehr die Ausgangswerte einstellten. Diese konnten erst nach Polieren der Oberflächen wieder erreicht werden.

3a. Die Platten wurden nun unmittelbar neben die Entladungsstrecke einer Induktorentladung in Luft gebracht. Hinter 2 mm Glas wurde wiederum kein Effekt beobachtet.

3b. Ohne Glasfilter zeigten die meisten der Substanzen eindeutig und reproduzierbar eine Ver-

ringerung der KP. Die größten Effekte wurden bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 0,22 V und bei Zn mit 0,24 V erzielt; Cu zeigte die geringste Veränderung.

3c. Um nun zu verhindern, daß aus der Entladung herausdiffundierende Ladungsträger sich etwa an der bestrahlten Oberfläche anlagern, wurden zu weiteren Versuchen die Oberflächen mit einem Glimmerblättchen von 10  $\mu$  Dicke bedeckt. Wieder trat in allen Fällen eine KP-Verringerung auf. Der Effekt war bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wieder am stärksten, bei Cu am schwächsten.

4. Es wurde nun überprüft, ob auch mit Röntgenstrahlen ein Effekt hervorgerufen werden

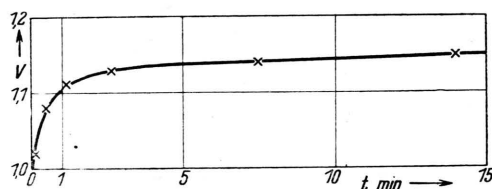


Abb. 3. Änderung des KP an einer Ni-Oberfläche, durch Induktorentladung aufgeladen.

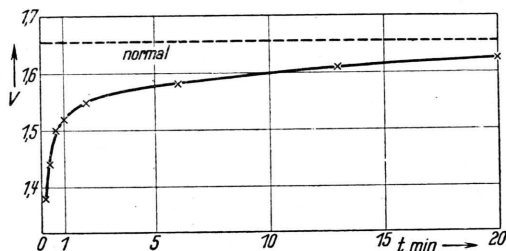


Abb. 4. Änderung des KP an einer Zn-Oberfläche, durch Induktorentladung aufgeladen.

konnte. Dabei sind KP-Änderungen an praktisch allen Substanzen beobachtet worden. Sie waren z. Tl. positiv (Zn, Ni, Ms), z. Tl. negativ (Al, Fe). Die Versuche konnten allerdings nur qualitativ durchgeführt werden, da nur eine Bestrahlung mit kurzen Impulsen von Röntgenstrahlen möglich war.

5. Bei den bisherigen Versuchen konnten die Effekte im wesentlichen nur durch eine Wellenstrahlung (z. B. UV-Strahlung) entstanden sein. Bei den folgenden Versuchen bildete die zu untersuchende Oberfläche nun direkt die eine Elektrode einer Induktorentladung in Luft. Somit konnten gegebenenfalls auch Ionen und angeregte Moleküle, auch Elektronen aus der Entladung an der Oberfläche haften bleiben. Die erzielten KP-Änderungen waren die größten, die bisher beobachtet werden konnten. Immer traten KP-Ver-

	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	CuO	Ms	Zn	Ni
Kohlenbogenlampe ohne Filter	− 0,09	+ 0,13	− 0,04	+ 0,06	− 0,06	+ 0,02	− 0,05	− 0,07	− 0,08
Induktorentladung in Luft . .	− 0,10	− 0,22	− 0,16	− 0,12	− 0,02	− 0,07	− 0,13	− 0,24	− 0,18
Induktorentladung in Luft hinter 10 $\mu$ Glimmer . . . .	− 0,08	− 0,19	− 0,08	− 0,15	− 0,02	− 0,02	− 0,13	− 0,13	− 0,08
Direkte Induktorentladung in Luft . . . . .	− 0,18	− 0,24	− 0,19	− 0,20	− 0,12	− 0,02	− 0,18	− 0,15	− 0,19
Schmirgeln, Polieren . . . . .	− 0,18	− 0,25	− 0,20	− 0,24	− 0,08	− 0,07	− 0,16	− 0,36	− 0,24

Tab. 1. Etwa 30 sec nach der Bestrahlung gemessene KP-Änderungen in Volt.

minderungen auf. In den Abb. 3 und 4 sind Messungen des zeitlichen Verlaufs aufgetragen. Die Form der Abklingkurve ist für alle beobachteten KP-Änderungen charakteristisch. Sie ähnelt weitgehend der Form der Abklingkurve der photoelektrischen Empfindlichkeit der UV-Zähler, die in der obigen Mitteilung beschrieben worden ist.

6. Meyerhoff und Miller<sup>3</sup> haben gefunden, daß das Schaben einer Wolfram-Oberfläche ebenfalls eine Verringerung des KP mit sich

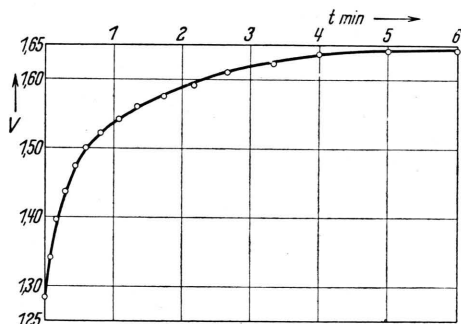


Abb. 5. Zeitliche Änderung des KP an einer geschmirgelten Zn-Oberfläche.

bringt. Sie haben dabei Änderungen bis zu 0,22 V erzielt. Das KP ging auch hier allmählich wieder auf den Ausgangswert zurück, der erst nach Stunden erreicht war.

Es wurde deshalb noch untersucht, ob auch bei den hier vorliegenden Schichten eine KP-Änderung durch mechanische Bearbeitung zu erzielen war. Zu diesem Zweck wurden die Oberflächen leicht geschmirgelt. Es wurden dabei an allen Oberflächen KP-Änderungen, und zwar durchweg KP-Erniedrigungen erzielt, die z. Tl. größer

waren als 0,3 V. Für die Wiederherstellung des Ausgangswertes wurde dieselbe Kurvenform wie bei den anderen Versuchen erhalten (vgl. Abb. 5). In Tab. 1 sind einige Zahlenwerte der etwa 30 sec nach der Aktivierung gemessenen KP-Änderungen zusammengestellt. Die angegebenen Zahlenwerte können aber nur hinsichtlich desselben Bestrahlungsverfahrens untereinander verglichen werden.

Die Versuche haben gezeigt, daß Metalloxyd-Oberflächen unter der Einwirkung der bei Gasentladungen entstehenden Strahlungen zeitweise so verändert werden, daß das KP und damit die Austrittsarbeit für Elektronen beträchtlich vermindert oder auch vermehrt werden kann. Wie der Versuch 3c ergibt, ist *die wirksame Strahlung im wesentlichen eine Wellenstrahlung und zwar eine UV-Strahlung*.

Man kann wohl annehmen, daß die hier mit Hilfe der Messung des KP gefundenen Erscheinungen identisch sind mit den in der vorausgehenden Mitt.<sup>2</sup> beobachteten Vorgängen in UV-Zählern. Hier wie dort liegt offenbar eine wirkliche Aktivierung der Oberfläche vor, verbunden mit Änderungen der KP und damit der Elektronenaustrittsarbeit. Da dort Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht (durch 2 mm Quarz) keinen Einfluß hatte, ist in erster Linie wohl *der kurzwellige Anteil der bei Gasentladungen auftretenden UV-Strahlung für den Effekt verantwortlich*. Allerdings kann die Möglichkeit der Einwirkung von sich unmittelbar aus der Entladung an den isolierenden Stellen der Oberfläche (Metalloxydteilchen) anlagernden Ionen oder Elektronen nach den bisherigen Versuchen nicht ausgeschlossen werden.