

Z Katedry Fizyki Doświadczalnej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS

Kierownik: doc. dr Włodzimierz Zuk

i z Katedry Fizyki Ogólnej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS

Kierownik: doc. dr Armin Teske

Barbara KLAMUT, Jadwiga SKIERCZYŃSKA,
Janusz SKIERCZYŃSKI

Pomiar kontaktowej różnicy potencjałów metodą kondensatorową

Измерение контактной разности потенциалов конденсаторным методом

Measurements of Contact Potential Differences by the Condenser Method

Kontaktową różnicą potencjałów, inaczej różnicą potencjałów Volty (U_k) nazywana jest różnica potencjałów, która istnieje między dwoma punktami położonymi tuż na zewnątrz powierzchni badanych metali ewentualnie półprzewodników (metale te ew. półprzewodniki powinny znajdować się w stanie równowagi termicznej i elektrycznej). Teoria i doświadczenie wykazały, że wielkość ta równa jest różnicy prac wyjścia z badanych powierzchni $U_k = \varphi_1 - \varphi_2$ (2).

Istnieje wiele metod pomiaru kontaktowej różnicy potencjałów (k.r.p.). Wszystkie je można uważać za warianty czterech zasadniczych metod: kondensatorowej, jonowej, termoelektrycznej i fotoelektrycznej ((2), str. 107). Jedną z najczęściej stosowanych metod jest metoda kondensatorowa. Metodę tę zapoczątkował Volta, w roku 1851 została ona ulepszona przez Kelvina i następnie w r. 1932 przez Zisman'a (11).

Zasada pomiaru k.r.p. tą metodą jest prosta. Z badanych metali ew. półprzewodników sporządza się okładki kondensatora. Jeżeli obie okładki są połączone przewodnikiem, ustala się między nimi k.r.p. Istnienie tej różnicy potencjałów związane jest z istnieniem na okładkach pewnego ładunku. Przy oddalaniu jednej okładki od drugiej pojemność kondensatora zmienia się i część ładunku przepływa przez obwód. Jeżeli okładki połączone są przez wysoki opór R^x , przepływ ładunku wytwarza na tym oporze spadek napięcia U_{R^x} , który można zmierzyć. Pomiaru najwygod-

niej jest wykonywać zapoczątkowaną przez Kelvina metodą kompensacyjną: przyłożenie do płytek napięcia dokładnie kompensującego k.r.p. powoduje, iż zmiany pojemności kondensatora nie wytwarzają spadku napięcia na oporze R^x . Przy periodycznej zmianie pojemności kondensatora, a tym samym i periodycznej zmianie napięcia na oporze R^x można przy pomiarach stosować wzmacniacze prądu zmiennego, co czyni tę metodę bardziej wygodną w użyciu.

Pomiary k. r. p. znajdują szerokie zastosowanie szczególnie przy badaniach stanów powierzchniowych, adsorpcji, dyfuzji i kinetyki różnych chemicznych procesów, a także w technice przy produkcji przyrządów próżniowych.

W niniejszej publikacji autorzy opisują oryginalną aparaturę do pomiaru k.r.p. zaprojektowaną i wykonaną w Zakładzie Fizyki UMCS oraz podają pewne pomiary wykonane na tej aparaturze.

APARATURA POMIAROWA

Skonstruowany zestaw do pomiaru k.r.p. metodą kondensatorową można podzielić na dwie zasadnicze części:

- a) głowica pomiarowa połączona z układem próżniowym,
- b) elektryczny układ pomiarowy.

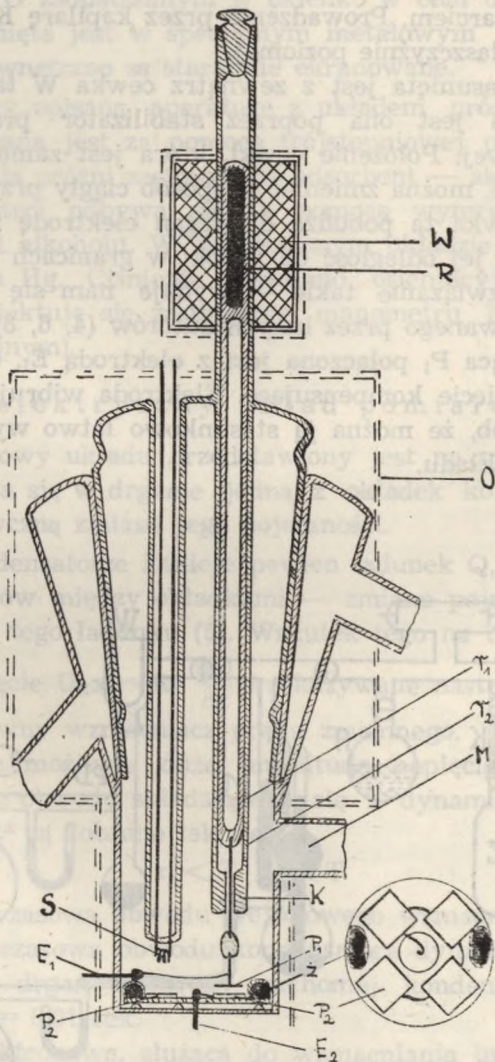
a) głowica pomiarowa i układ próżniowy

Autorom chodziło o skonstruowanie łatwo rozbieralnej aparatury, dostosowanej do pomiarów w próżni oraz w atmosferze różnych gazów, która ponadto pozwoliłaby badać kilka różnych próbek w identycznych warunkach.

Przy takich założeniach zaprojektowano i wykonano głowicę pomiarową (rys. 1a). Głowica wykonana jest ze szkła twardego i składa się w zasadzie z dwóch części połączonych szlifem. Szlif ten o długości 7 cm i szerokości około 4 cm otoczony jest płaszczem wodnym. Dolną, zasadniczą część aparatury, zawierającą elementy metalowe, można więc wygrzewać bez obawy wyciekania smaru (dodatkowe zabezpieczenie stanowi wgłębienie w szlifie). Ze względu na dość duże rozmiary szlifu dostęp do wnętrza aparatury jest stosunkowo łatwy. Części metalowe ograniczono do minimum i — o ile to było możliwe — zatopiono w szkło.

Okładki kondensatora stanowią: wibrująca złota elektroda P_1 oraz jedna z czterech próbek P_2 umieszczonych w postaci płytek na stoliczku na dnie aparatury. Stoliczek ten (rys. 1b) w kształcie krążka o średnicy około 35 mm z otworem w środku zrobiony jest ze szkła i dokładnie wyszlifowany. Do stoliczka przytwierdzone są dwa kawałki żelaza (\dot{z}) zatopione w szkło. Przy pomocy elektromagnesu w kształcie podkowy

umieszczonego na zewnątrz można obracać stoliczek dookoła pionowej osi i podsuwać pod wibrującą elektrodę P_1 coraz inną próbkę. Ten sposób wymiany próbek wydaje się lepszy i wygodniejszy od stosowanego w innych pracach (4,8). Próbki umieszczone na stoliczku połączone są



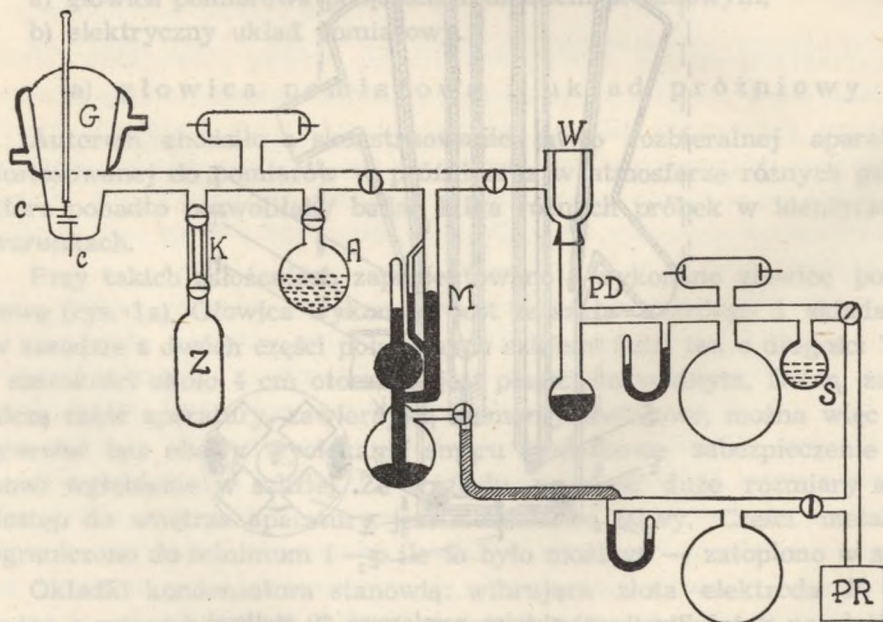
Rys. 1. a) głowica pomiarowa, b) stoliczek

spiralnym drucikiem z elektrodą E_2 wtopioną w dolną część aparatury, elektroda E_2 połączona jest z pomiarowym oporem i wejściem przedwzmacniacza (patrz elektryczny układ pomiarowy).

Wibrująca elektroda P_1 przymocowana jest poprzez perełkę szklaną i drut wolframowy do końca cienkiej rurki szklanej r_1 . Na drugim końcu tej rurki zatopiony jest szczelnie rdzeń żelazny R. Rurka r_1 wsunięta jest do wnętrza drugiej odpowiednio dopasowanej rurki szklanej r_2 wtopionej niecentrycznie do korka szlifu i może w niej poruszać się z bardzo małym tarcieniem. Prowadzenie przez kapilarę K eliminuje drgania elektrody w płaszczyźnie poziomej.

Na rurkę r_2 nasunięta jest z zewnątrz cewka W tak, że obejmuje rdzeń R. Zasilana jest ona poprzez stabilizator prądem zmiennym o częstotliwości sieciowej. Położenie cewki, która jest zamocowana w odpowiednim uchwycie, można zmieniać w sposób ciągły przy pomocy mikro-manipulatora. Cewka ta pobudza do drgań elektrodę i pozwala jednocześnie regulować jej odległość od próbki w granicach od zera do kilku centymetrów. Rozwiązanie takie — wydaje nam się — jest bardziej wygodne od stosowanego przez innych autorów (4, 6, 8).

Płytką wibrującą P_1 połączona jest z elektrodą E_1 , do której z kolei przykłada się napięcie kompensujące. Elektroda wibrująca jest zamocowana w ten sposób, że można ją stosunkowo łatwo wymieniać, co też jest dużą zaletą układu.



Rys. 2. Aparatura próżniowa

G — głowica pomiarowa, C — elektrody połączeniowe wzmacniacza, Z — zbiornik gazu, K — kapilara, A — adsorbent — węgiel aktywowany, M — manometr Mac-Leoda, W — wymrażarka, PD — pompa dyfuzyjna ręczna, S — suszka z P_2O_5 , PR — pompa rotacyjna.

W celu oczyszczania próbek przez wygrzewanie i bombardowanie elektronami aparatura zaopatrzona jest w spiralę S z drutu wolframowego.

Opisana wyżej głowica pomiarowa jest osłonięta podwójnym metalowym ekranem O zaopatrzonym w okienko w celu obserwacji. Podobnie cewka zamknięta jest w specjalnym metalowym pudełku. Wszystkie przyrządy zewnętrzne są starannie ekranowane.

Rurka M łączy opisaną aparaturę z układem próżniowym (rys. 2). Próżnia wytwarzana jest za pomocą trójstopniowej pompy dyfuzyjnej. W celu polepszenia próżni zastosowano adsorbent — aktywowany węgiel. Usuwanie par rtęci odbywa się za pomocą wymrażania mieszaniną zestalonego CO_2 i alkoholu. W wymienionym układzie uzyskano próżnię poniżej 10^{-5} mm Hg. Ciśnienie określano orientacyjnie manometrem Mac-Leoda. (Projektuje się zastąpienie manometru Mac-Leoda manometrem jonizacyjnym).

b) elektryczny układ pomiarowy

Schemat blokowy układu przedstawiony jest na rys. 3. Za pomocą cewki W wprawia się w drganie jedną z okładek kondensatora C_d , co powoduje periodyczną zmianę jego pojemności.

Jeżeli na kondensatorze istnieje pewien ładunek Q, to — przy stałej różnicy potencjałów między okładkami — zmiana pojemności wywołuje zmianę wielkości tego ładunku (5). Wskutek tego na oporze R^x pojawia się zmienne napięcie $U_{R^x} = R^x \frac{dQ}{dt}$ przekazywane następnie przez obwód $R_1 C_1$ na selektywny wzmacniacz prądu zmiennego.

Aby otrzymać możliwie dużą amplitudę napięcia U_{R^x} parametry obwodu $R_1 C_1$ oraz obwodu składającego się z dynamicznego kondensatora C_d i oporu R^x są dobrane tak, że:

$$\tau_1 < T; \tau_d < T$$

gdzie: τ_1 — stała czasowa obwodu wejściowego wzmacniacza równa $R_1 C_1$,

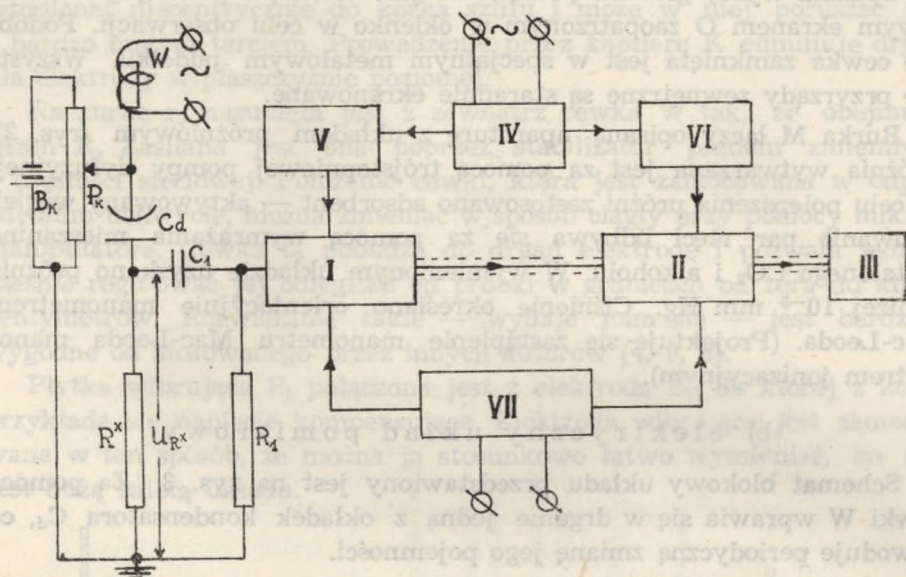
τ_d — stała czasowa obwodu kondensatora dynamicznego — $R^x \cdot C_d$,

T — okres drgań elektrody ruchomej kondensatora dynamicznego = 0,01 sek.

Aparatura elektronowa, służąca do wzmacniania impulsów występujących na oporze R^x , musi posiadać dużą oporność wejściową, duży współczynnik wzmocnienia, mały poziom szumów własnych oraz musi być mało wrażliwa na zewnętrzne zakłócenia elektryczne i mechaniczne (9, 10).

Autorzy obliczyli i wykonali aparaturę elektronową odpowiadającą tym wymaganiom. Składa się ona z dwu zasadniczych elementów:

- 1) przedwzmacniacza z wysokooporowym wejściem,
- 2) selektywnego wzmacniacza RC z wyjściem na oscylograf i prostownik.



Rys. 3. Schemat blokowy elektrycznego układu pomiarowego

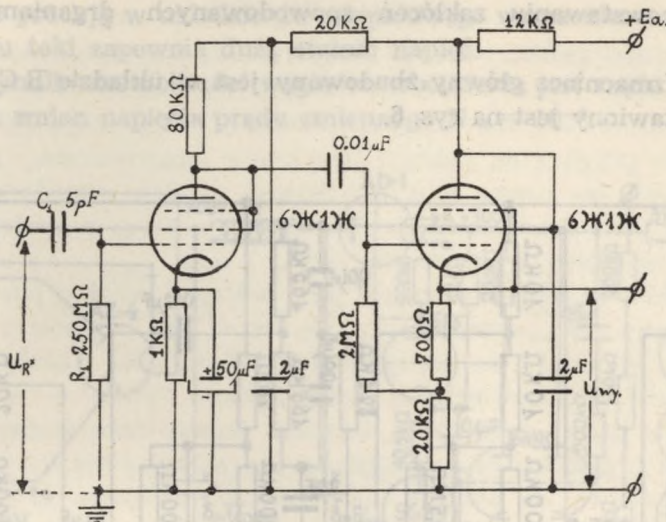
W — cewka poruszająca elektrodę dynamicznego kondensatora, P_k — kalibrowany potencjometr obwodu kompensacji, B_k — źródło napięcia kompensującego, C_d — dynamiczny kondensator, R^x — wysokooporowy opór pomiarowy ($2,5 \cdot 10^8 \Omega$), C_1 — pojemność sprzęgająca ($5 \cdot 10^{-12} \text{F}$), R_1 — upływowy opór obwodu wejściowego wzmacniacza ($2,5 \cdot 10^8 \Omega$).

I — przedwzmacniacz, II — wzmacniacz główny, III — oscylograf, IV — prostownik niskiego napięcia, V — filtr i stabilizator prądu żarzenia włókien lamp przedwzmacniacza, VI — filtr i stabilizator prądu żarzenia włókien lamp wzmacniacza, VII — wysokostabilizowany zasilacz obwodów anodowych.

Ad 1) Schemat przedwzmacniacza przedstawiony jest na rys. 4. Sygnał wejściowy przyłożony jest na siatkę lampy 6Ж1Ж. Oporność wejściowa lampy dla częstotliwości sygnału 100 Hz jest rzędu $2,5 \cdot 10^8 \Omega$. Druga lampa 6Ж1Ж pracuje w układzie wtórnika katodowego. Ze względu na małą oporność wyjściową wtórnika pozwala to na połączenie przedwzmacniacza ze wzmacniaczem za pomocą dość długiego kabla koncentrycznego.

Potencjały elektrod zostały dobrane tak, aby uzyskać jak najmniej poziom szumów spowodowanych przepływem prądów siatkowych oraz efektem śrutowym.

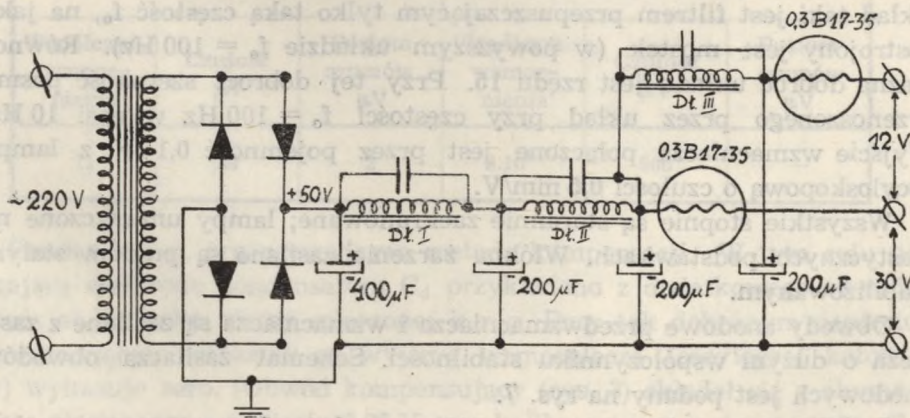
W celu uniknięcia zakłóceń, wywołanych napięciem o częstotliwości przemysłowej, włókna lamp przedwzmacniacza zasilane są prądem stałym.



Rys. 4. Przedwzmacniacz

Prąd żarzenia otrzymuje się z zasilacza niskiego napięcia. Rys. 5. Napięcie żarzenia filtrowane jest na trójczłonowym filtrze LC. Dławiki filtru zbcznikowane są dodatkowymi kondensatorami o pojemnościach dobranych tak, że wraz z indukcyjnością dławika tworzą zaporowy obwód rezonansowy dla częstości 100 Hz. Pulsacja napięcia na wyjściu filtru jest rzędu 10^{-6} ‰. Po wygładzeniu prąd żarzenia jest stabilizowany za pomocą baretera.

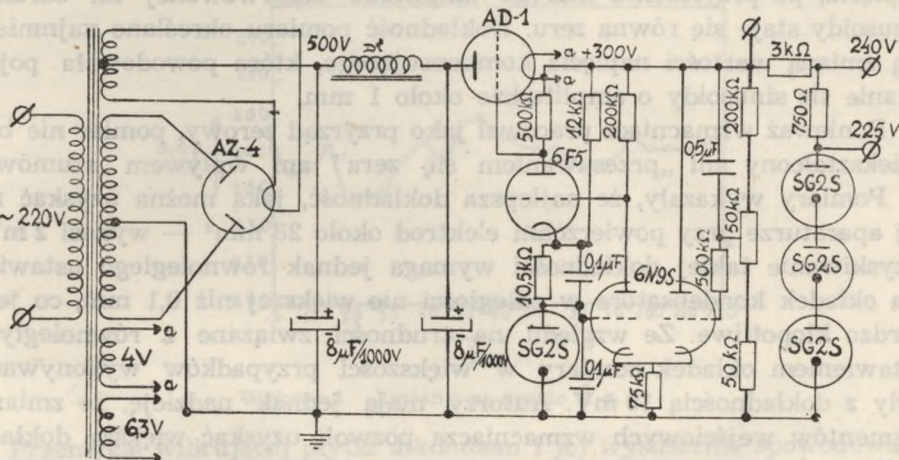
W celu wyeliminowania zewnętrznych zakłóceń elektrycznych przedwzmacniacz umieszczony został w cylindrycznym żelaznym ekranie. Użycie lamp o małym efekcie mikrofonowym oraz ich elastyczne zawieszenie



Rys. 5. Prostownik i stabilizatory prądu żarzenia

i 6FS, które pracują w układzie dwustopniowego wzmacniacza prądu stałego. Układu taki zapewnia dużą stałość napięć.

Współczynnik niestabilności względem obciążenia jest rzędu $N_{ob} = 10^{-4}$, a względem zmian napięcia prądu zmiennego $N_{\sim} = 10^{-3}$.



Rys. 7. Zasilacz anodowy

W opisanym układzie czułość na wejściu przedwzmacniacza jest rzędu $30\mu V$. Poziom szumów mierzony przy zwartych zaciskach wejściowych wynosi maximum $2\mu V$. W poniższej tabelce są podane parametry poszczególnych części układu.

Tabela 1.

Przedwzmacniacz			Wzmacniacz		
Współczyn. wzmocnienia	Czułość μV	Poziom szumów μV	Współczyn. wzmocnienia	Czułość μV	Poziom szumów μV
11	30	2	$9 \cdot 10^5$	500	—

Pomiar k. r. p. przeprowadzano metodą kompensacji. W tym celu na drgającą elektrodę kondensatora C_d przykładano z dodatkowego obwodu potencjał liczbowo równy mierzonej k. r. p. Przy tak dobranym napięciu kompensującym wskaźnik na wyjściu wzmacniacza (oscylograf katodowy) wykazuje zero. (Obwód kompensujący (rys. 3) składał się z akumulatora ołowianego o napięciu 2,05 V oraz kalibrowanego potencjometru P_k klasy 0,5).

WYNIKI POMIARÓW

Podane niżej pomiary k. r. p. miały na celu jedynie sprawdzenie działania aparatury. Wykonywano je w powietrzu. Pomiar polegał na odczytaniu na dzielniku wartości napięcia całkowicie kompensującego k. r. p., tj. napięcia, po przyłożeniu którego amplituda obserwowanej na ekranie sinusoidy staje się równa zero. Dokładność pomiaru określano najmniejszą zmianą wartości napięcia kompensującego, która powodowała pojawianie się sinusoidy o amplitudzie około 1 mm.

Ponieważ wzmacniacz pracował jako przyrząd zerowy, pomiar nie był zniekształcony ani „przesuwaniem się zera” ani wpływem „szumów”.

Pomiary wykazały, że najlepsza dokładność, jaką można uzyskać na tej aparaturze przy powierzchni elektrod około 28 mm^2 — wynosi 2 mV. Uzyskiwanie takiej dokładności wymaga jednak równoległego ustawienia okładek kondensatora w odległości nie większej niż 0,1 mm, co jest bardzo kłopotliwe. Ze względu na trudności związane z równoległym ustawieniem okładek pomiary w większości przypadków wykonywane były z dokładnością 10 mV. Autorzy mają jednak nadzieję, że zmiana elementów wejściowych wzmacniacza pozwoli uzyskać większą dokładność pomiarów.

Elektrodę wibrującą stanowił elektrolitycznie pozłoczone mosiężny krążek o średnicy 6 mm (powierzchnia około 28 mm^2). Jako próbek badanych użyto Bi, Sb*), monokrystalicznego Zn i pozłoczonego mosiądzu.

Powierzchnie badanych metali były mechanicznie wypolerowane i następnie przemyte destylowaną wodą i alkoholem.

Średnie wartości k. r. p. w powietrzu otrzymane dla wyżej wymienionych metali przedstawia tabela 2.

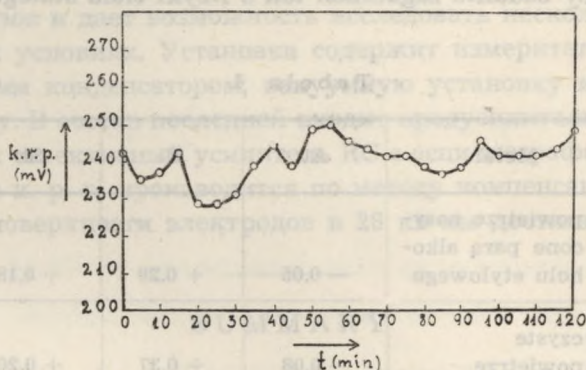
Tabela 2.

Metal	Au	Bi	Sb	Zn
U_k w woltach	-0,08	+0,37	+0,15	+0,38

Pomiary wykonywane w ciągu kilku dni wykazały, że k. r. p. ulega ciągłym nieregularnym zmianom, wahając się wokół podanej wyżej wartości średniej. Różnica między maksymalną i minimalną wartością k. r. p. dla danego metalu nie przekraczała jednak 0,1 V. Wykres 1 ilustruje zmiany w czasie k. r. p. w przypadku próbki Sb. Wartość k. r. p. w każdym naniesionym na wykresie punkcie określona była z dokładnością

*) Bi zawierał zanieczyszczenia: Mg — $10^{-40}/\%$, Si — $10^{-50}/\%$, Cu — $10^{-50}/\%$, Ca — $10^{-50}/\%$. Sb zawierał zanieczyszczenia: Mg — $10^{-50}/\%$, Si — $10^{-50}/\%$, As — $10^{-40}/\%$.

do 2 mV. Z danych publikacji innych autorów (np. 1, 3, 7) należało oczekiwać, że wartość k. r. p. będzie ulegała podobnym nieregularnym wahaniom, odzwierciedlającym fluktuacyjny charakter zmian zachodzących na powierzchni badanej próbki*).



Wykres 1. Zmiany w czasie k. r. p.

Przemycie wibrującej płytki alkoholem i jej wysuszenie spowodowało zmianę średniej wartości k. r. p. (tab. 3).

Porównanie danych tabeli 2 z danymi tabeli 3 wyraźnie wykazuje, że praca wyjścia z płytki wibrującej na skutek przemycia jej alkoholem zmieniła się o około 0,14 V.

Tabela 3.

Metal	Au	Bi	Zn
U_k w voltach	- 0,22	+ 0,22	+ 0,24

Nasycenie powietrza parami alkoholu i eteru również wpływało na wartość k. r. p. (tab. 4). Wpływ ten zaznaczał się szczególnie silnie w przypadku płytki Zn. Ogrzanie zasadniczej części aparatury po wykonaniu pomiarów z alkoholem pozwoliło uzyskać wartości k. r. p. równe wartościom pierwotnym (tab. 4). Wyjątek stanowił Sb. Po wykonaniu pomiarów w atmosferze eteru nie udało się uzyskać wygrzewaniem pierwotnych wartości k. r. p.

Przedstawione wyżej pomiary zmian k. r. p. w czasie oraz zmian spowodowanych adsorpcją i desorpcją ilustrują typowe zastosowanie aparatury.

*) Pomiary przedstawione na wykresie zostały wykonane w powietrzu po uprzednim napełnieniu aparatury parami eteru, toteż k. r. p. waha się wokół innej wartości aniżeli podana została w tab. 2.

Ponieważ opisana w niniejszej publikacji aparatura pozwala na wykonywanie pomiarów w próżni i w atmosferze dowolnych par i gazów, daje poza tym możliwość wykonywania pomiarów w identycznych warunkach dla kilku próbek, — autorzy mają nadzieję, że można ją będzie zastosować przy badaniu zagadnień tak z fizyki ciała stałego, jak i chemii fizycznej.

Tabela 4.

	Metal	Au	Bi	Sb	Zn
U _k w voltach	a) powietrze nasycone parą alkoholu etylowego	- 0,05	+ 0,29	+ 0,18	+ 0,67
	b) czyste powietrze	- 0,08	+ 0,37	+ 0,20	+ 0,39
	c) powietrze nasycone parą eteru	- 0,03	+ 0,42	+ 0,33	+ 0,99

Za życzliwe rady i pomoc przy wykonywaniu aparatury serdecznie dziękujemy Kierownikowi Warsztatu Mechaniki Precyzyjnej p. Tadeuszowi Lewandowskiemu.

PIŚMIENNICTWO

- 1) Brattain W. H., Bardeen J.: Bell Syst. Techn. Journ., 32, 1 (1953).
- 2) Carew B. M.: Kontaktna różnica potencjałów (1955).
- 3) Farnsworth H. E., Winch R. P.: Phys. Rev. 58, 813, (1940).
- 4) Glasoe G. N.: Phys. Rev., 38, 1491 (1931).
- 5) Imiatyłow I. M.: Żurnal techn. fiz., 19, 1020 (1949).
- 6) Laszenko W. I., Stiepkow I. I.: Izv. Ak. N., 16, 211, (1952).
- 7) Meyerhof W. E., Miller P. H.: Rev. Sc. Instr., 17, 15, (1946).
- 8) Mönch G.: Z. für Phys. 65, 233, (1930).
- 9) Palevsky H., Swank R. K., Grenchik R.: Rev. Sc. Instr., 18, 298, (1947).
- 10) Reese H.: Nucleonics, 6, 41, (1950).
- 11) Zisman W.: Rev. Sci. Instr. 3, 367, (1932), (Carew B. M., Kontaktna różnica potencjałów (1955), str. 120).

R E Z Y U M E

Авторы описывают установку для измерений контактной разности потенциалов конденсаторным методом.

Установка приспособлена к измерениям в вакууме и в атмосфере различных газов и дает возможность исследовать несколько образцов в одинаковых условиях. Установка содержит измерительный прибор с динамическим конденсатором, вакуумную установку и электрическую установку. В состав последней входит предусилитель с высокоомным входом и селективный усилитель RC с осциллографом на выходе.

Измерение к. р. п. производится по методу компенсации. Точность отсчета при поверхности электродов в 28 кв мм достигает 2 мV.

S U M M A R Y

The authors describe the apparatus constructed for the measurement of contact potential differences in gases as well as in vacuo. Several samples of metals or semiconductors may be placed side by side in a glass chamber and examined successively under identical conditions. The apparatus comprises a pumping system, a dynamical condenser, a preamplifier and an RC amplifier connected with an oscilloscope.

Potential differences down to 2 mV may be measured by the compensation method, the area of the electrodes being 28 mm².

