

## Masowo-spektrometryczne badania adsorpcji tlenu na powierzchni wolframu

Do analizy ciał stałych wykonywanej metodą spektrometru mas wykorzystuje się często źródła jonów pracujące na zasadzie zjawiska jonizacji powierzchniowej. Zjawisko to polega na desorpcji z powierzchni metali atomów lub cząsteczek w stanie jonu dodatniego. Zachodzi ono w odpowiednich temperaturach i jest opisane równaniem Langmuira [1]:

$$\alpha = A \exp \left[ - \frac{e(V - \varphi)}{kT} \right]; \quad \alpha = \frac{n^+}{n_0} \quad /1/$$

We wzorze zastosowano następujące oznaczenia:

- $\alpha$  - współczynnik jonizacji,
- $n^+$  - liczba jonów ulegających desorpcji w jednostce czasu z jednostkowej powierzchni metalu,
- $n_0$  - liczba atomów lub cząsteczek obojętnych ulegających desorpcji,
- $e$  - ładunek elektronu,
- $V$  - potencjał jonizacji atomu lub cząsteczki,
- $e\varphi$  - praca wyjścia elektronu z powierzchni metalu,
- $k$  - stała Boltzmann,
- $T$  - temperatura powierzchni metalu, z którego następuje emisja jonowa,
- $A$  - wielkość stała, niezależna od temperatury.

Tak zwany stopień jonizacji  $\beta = \frac{n^+}{n^+ + n_0}$  jest również często używany dla opisanie tego zjawiska:  $\beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$ .

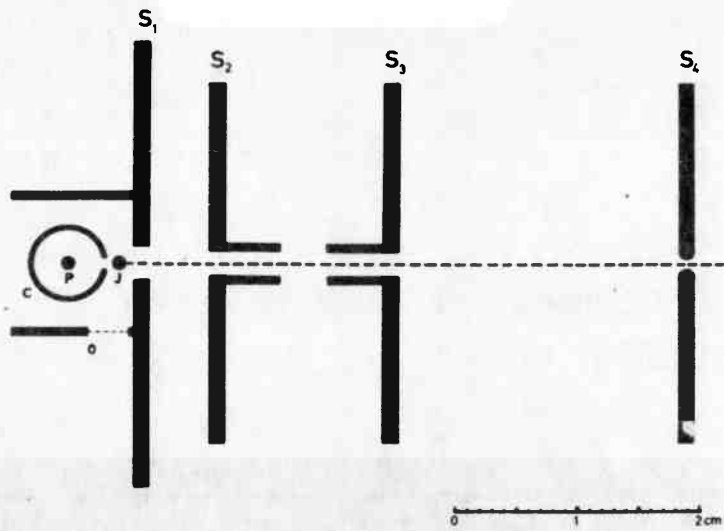
$\alpha$  i  $\beta$  dla różnych temperatur zmieniają swą wartość w następujących przedziałach:  $0 \leq \alpha \leq \infty$ ,  $0 \leq \beta \leq 1$ .

W przypadku jonizacji na powierzchni wolframu dla większości pierwiastków zachodzi relacja:  $V > \varphi$ , co oznacza, że  $\alpha \ll 1$ ,  $\beta \approx 1$  oraz  $\alpha \approx \beta$ .

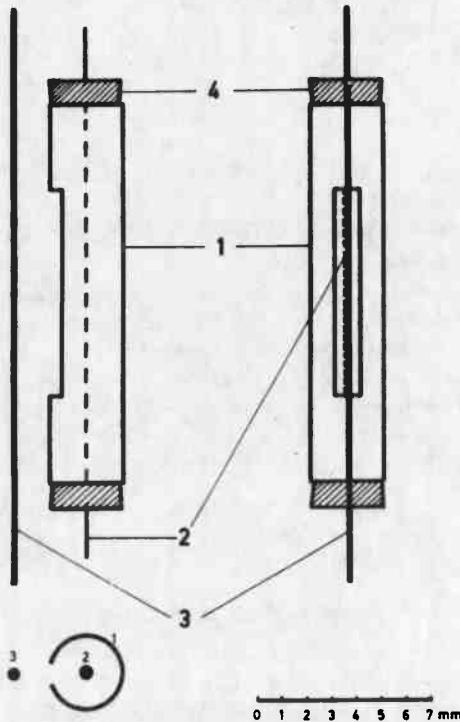
Parametry  $\alpha$  i  $\beta$  są w praktyce trudno mierzalne, ale w przypadku  $V > \varphi$ , gdy  $\alpha \approx \beta$ , jest to ułatwione, ponieważ stopień jonizacji  $\beta$  i gęstość natężenia prądu jonowego  $i = e \cdot n^+ = e \cdot \beta \cdot n \approx e \cdot \alpha \cdot n$  są również opisywane przez równanie Langmuira:

$$i = \underbrace{e \cdot n \cdot A}_B \cdot \exp \left[ - \frac{e(V - \varphi)}{kT} \right]; \quad n = n^+ + n_0 \quad /2/$$

a/

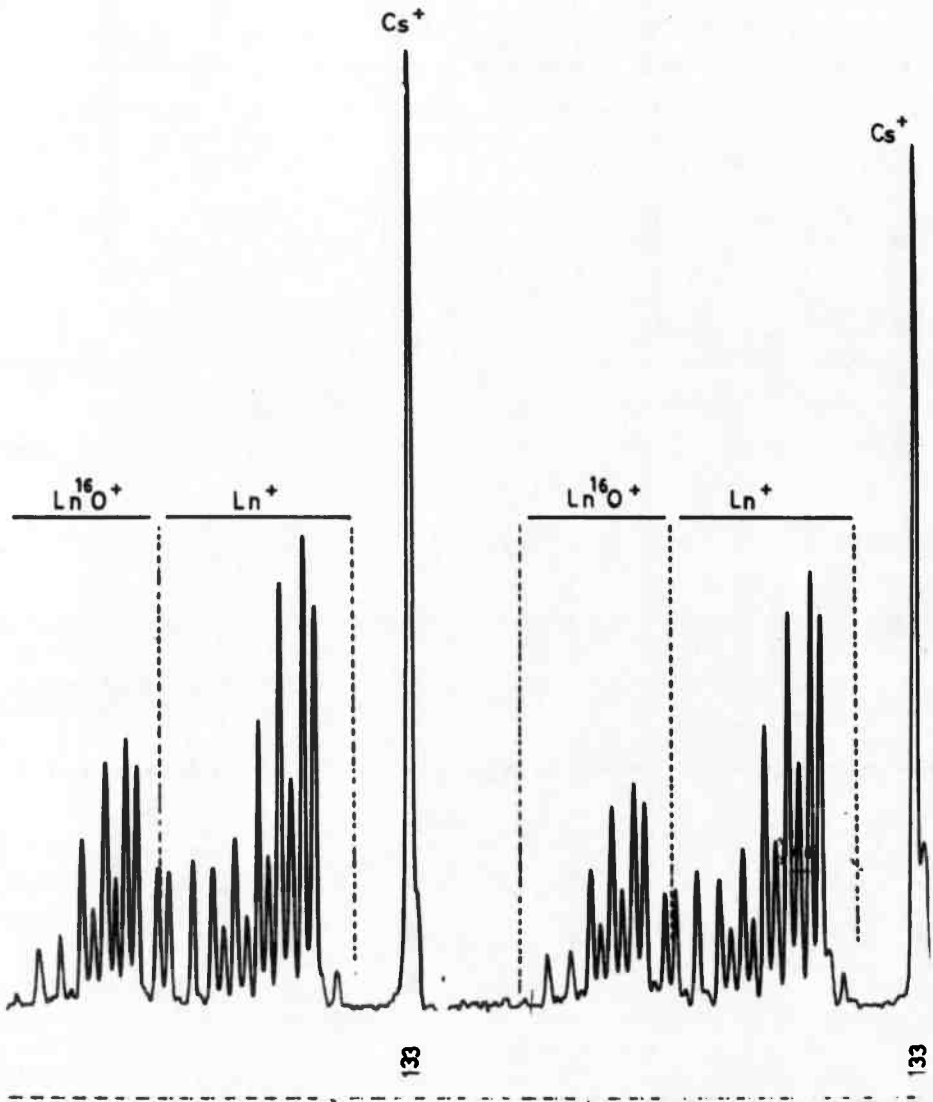


b/



Rys. 1a. Schemat źródła jonów. P - piecyk, drut wolframowy o śr. 0,2 mm. J - jonizator, drut wolframowy o śr. 0,1 mm, C - cylinder molibdenowy, O - okienko kwarcowe umożliwiające pomiar temperatury,  $S_1, S_2, S_3, S_4$  - szczeliny formujące wiązkę jonową. Potencjały tych szczelin wynoszą odpowiednio:  $V_1 = 1500 \text{ V}$ ,  $V_2 = V_3 = 1350 \text{ V}$ ,  $V_4 = 0 \text{ V}$ .

Rys. 1b. budowa piecyka, rozmieszczenie cylindra i jonizatora. 1 - cylinder molibdenowy, 2 - piecyk, 3 - jonizator, 4 - korki kwarcowe zamykające cylinder



Rys. 2. Widmo masowe izotopów lantanu, prazeodymu, neodymu i samaru Temperatura piecyka - 1800 K, temperatura jonizatora - 1900 K

Po podstawieniu wartości pod znane stałe można powyższy wzór przedstawić w następującej postaci:

$$i = C \cdot 10^{-\frac{5040}{T} (V - \varphi)} \quad /2'/$$

Trudny pomiar parametrów  $\alpha$  lub  $\beta$  zastępuje się pomiarem natężenia prądu jonowego, odpowiadającego badanym pierwiastkom.

Spektrometr mas zapewnia selekcję jonów i pomiar natężenia prądu jonowego nie jest obciążony błędem spowodowanym przez zanieczyszczenia i domieszki substancji nałożonej na źródło jonów.

Jeśli dla różnych wartości temperatur obliczymy logarytm natężenia prądu jonowego, otrzymamy następującą zależność:

$$\log i = -\frac{5040}{T} (V - \varphi) + C'$$

Po sporządzeniu wykresu zależności  $\log i = f\left(\frac{1}{T}\right)$  otrzymamy prostą o tangensie kąta nachylenia równym  $-(V - \varphi)$ .

Z wykresu takiego można znaleźć pracę wyjścia elektronu z powierzchni metalu-jonizatora, jeżeli znany jest potencjał jonizacji analizowanego pierwiastka.

#### CHARAKTERYSTYKA APARATURY - PODSTAWOWE PARAMETRY

Badania przeprowadzono przy pomocy spektrometru mas z 90-stopniowym kątem odchylenia, o średnim promieniu toru jonów 17 cm i zdolności rozdzielczej 300. Temperaturę anody, z której następowała emisja jonów dodatnich, mierzono pirometrem optycznym z zanikającym włóknem. Dokładność pomiarów temperatury wynosiła około  $30^\circ [2]$ .

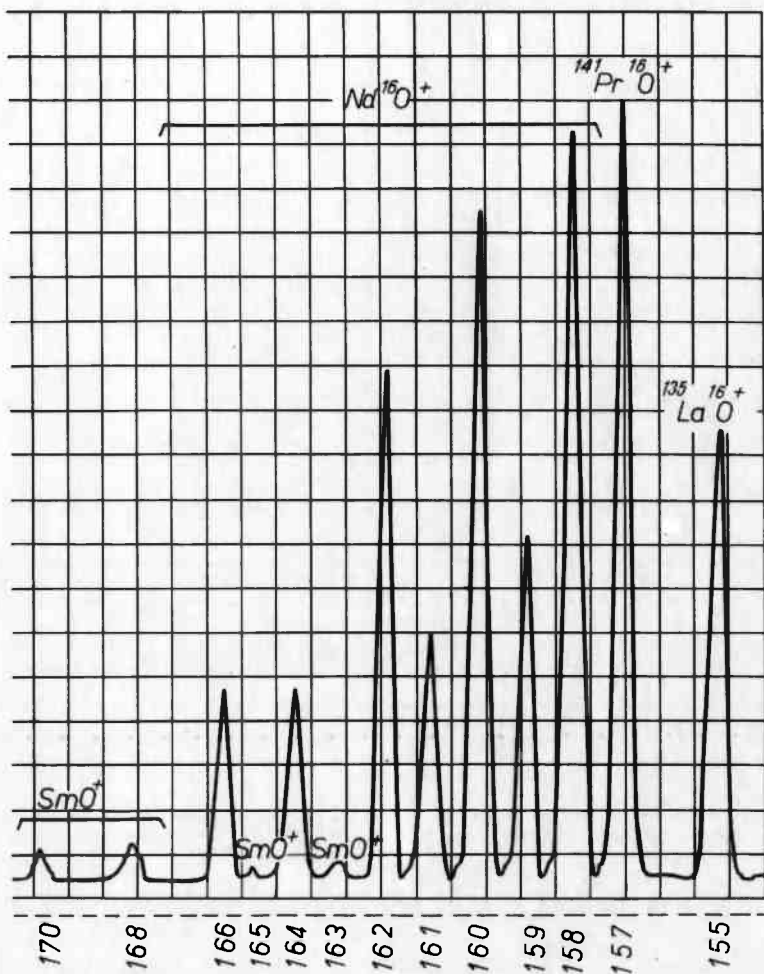
#### BADANIE ADSORPCJI TLENU NA POWIERZCHNI WOLFRAMU

Przy badaniu jonizacji powierzchniowej pierwiastków ziem rzadkich nanoszonych na włóknno wolframowe w postaci tlenków mierzono zależności natężeń prądów jonowych od temperatury jonizatora dla lantanu, ceru, praeodymu i neodymu.

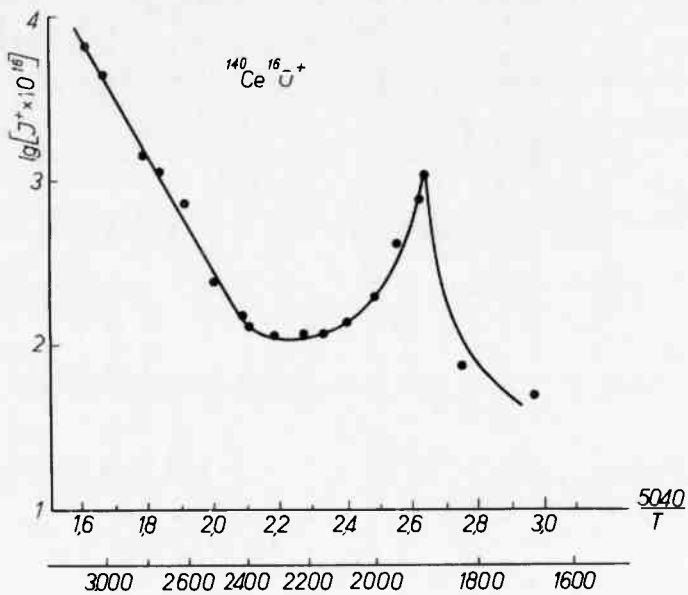
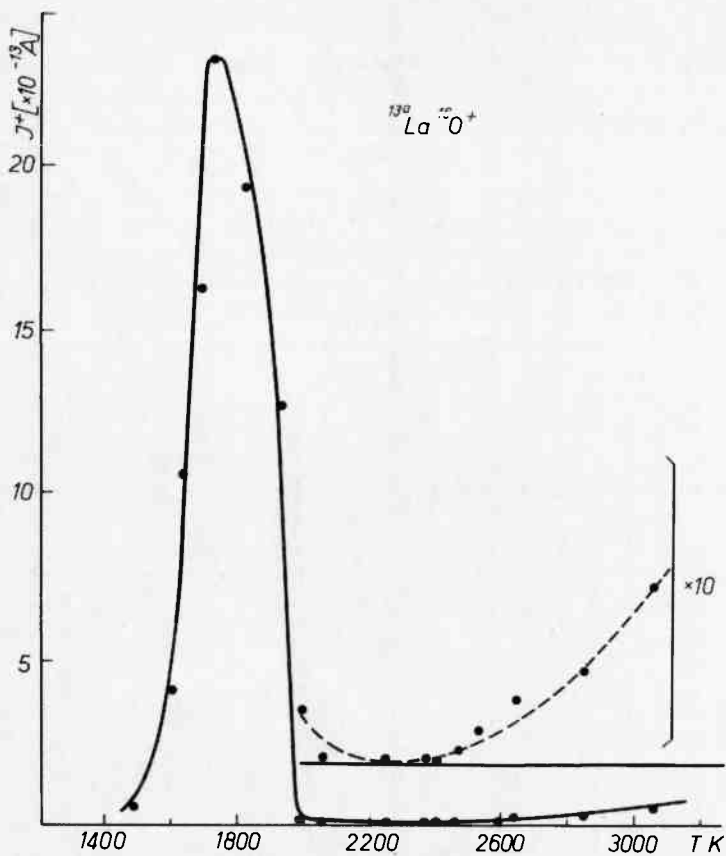
Wśród jonizowanych na powierzchni wolframu produktów termicznej dysocjacji tlenków notowano obecność jonów typu  $\text{Ln}^+$  i  $\text{LnO}^+$  /symbolem Ln oznaczono pierwiastek z grupy lantanowców/. W widmie masowym każda linia należąca do pewnego izotopu /np.  $\text{Pr}^+$  - 141/ ma odpowiednik w linii leżącej o szesnaście mas dalej /np.  $\text{PrO}^+$  - 157/.

Wzajemne proporcje między natężeniem prądów jonowych należących do obu grup zależą od temperatury piecyka, z którego następuje odparowanie. Przy niskich temperaturach piecyka /do 1500 K/ rejestruje się głównie linie  $\text{LnO}^+$  przy znikomo małych natężeniach linii  $\text{Ln}^+$ , nawet dla szerokiego przedziału zmian temperatury jonizatora, od 1500 do 3000 K [3].

Stwierdzono, że dla wszystkich typów badanych jonów zależność natężenia prądu jonowego od temperatury jonizatora ma silne maksimum przy temperaturze 1800 K, a dopiero począwszy od temperatury 2500 K zależność ta podlega równaniu Langmuira - wzór [2].



Rys. 3. Widmo masowe izotopów pierwiastków stanowiących mieszaninę tlenków lantanu, prazeodymu, neodymu i samaru



Rys. 4a. Temperaturowa zależność natężenia prądu jonowego linii 155:  $^{139}\text{La } ^{16}\text{O}^+$ .  
 Rys. 4b. Zależność logarytmu natężenia prądu jonowego od  $\frac{1}{T}$  dla linii 156:  $^{140}\text{Ce } ^{16}\text{O}^+$

Na podstawie badań termoemisji elektronowej wiadomo, że zaadsorbowane na powierzchni metalu atomy pierwiastków elektroujemnych /tlen, chlor, fluor/ zwiększają pracę wyjścia elektronu [5], [6].

W źródle jonów, w wyniku dysocjacji tlenków pierwiastków ziem rzadkich, znajdują się molekuly tlenu. W wyniku adsorpcji tlenu na powierzchni jonizatora następuje zwiększenie pracy wyjścia, co prowadzi do znacznego wzrostu natężenia prądu jonowego i istnienia charakterystycznych maksimów w określonym przedziale temperatur. Jeżeli oznaczymy przez  $J$  natężenie prądu zmierzone doświadczalnie i odpowiadające wybranemu izotopowi pierwiastka przy danej temperaturze  $T$  jonizatora, a przez  $J_1$  - natężenie prądu jonowego dla tej samej temperatury, ale wyliczone z równania Langmuira, to będzie można określić wielkość zmiany pracy wyjścia elektronu odpowiedzialną za wzrost natężenia prądu:

$$\frac{J}{J_1} = \exp \left( \frac{\Delta \varphi}{kT} \right).$$

Zamiast niewygodnej wielkości  $J_1$ , którą należy wyliczać dla każdej temperatury, można wprowadzić wielkość stałą  $J_0$  oznaczającą natężenie prądu jonowego zmierzonego doświadczalnie przy pewnej stałej temperaturze  $T_0$ , leżącej w obszarze temperatur dobrej zgodności z równaniem Langmuira:

$$\begin{aligned} J &= B \cdot \exp \left\{ - \frac{e [V - (\varphi + \Delta \varphi)]}{kT} \right\} \quad \text{lub} \quad J = C \cdot 10^{-\frac{5040}{T} [V - (\varphi + \Delta \varphi)]} \\ J_1 &= B \cdot \exp \left[ - \frac{e (V - \varphi)}{kT} \right] \quad \text{lub} \quad J_1 = C \cdot 10^{-\frac{5040}{T} (V - \varphi)} \\ J_0 &= B \cdot \exp \left[ - \frac{e (V - \varphi)}{kT_0} \right] \quad \text{lub} \quad J_0 = C \cdot 10^{-\frac{5040}{T_0} (V - \varphi)} \end{aligned}$$

Z układu równań można obliczyć zmianę pracy wyjścia jako funkcję temperatury:

$$\Delta \varphi = \frac{T}{5040} \cdot \log \left( \frac{J}{J_0} \right) + (V - \varphi) \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right). \quad /3/$$

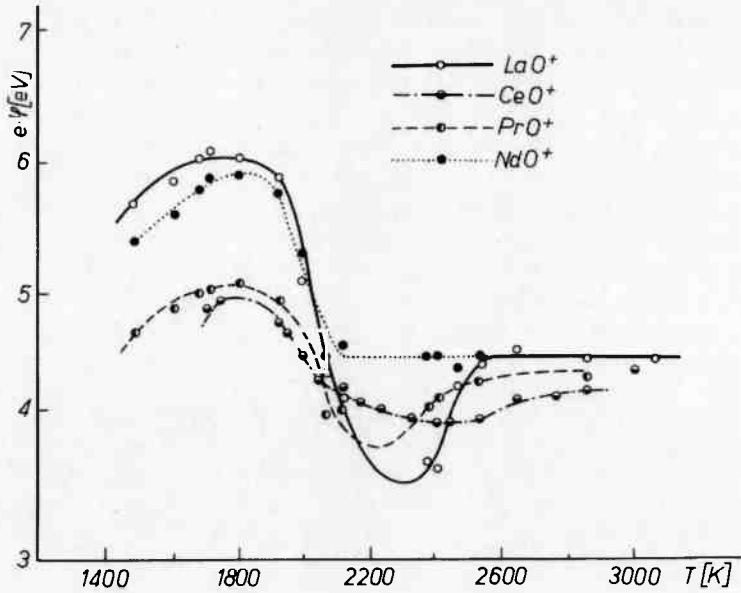
Wyliczone zmiany pracy wyjścia elektronów z powierzchni wolframu z odstępstwa krzywych jonizacji od wykładniczej funkcji Langmuira przedstawione są na rys. 5. Na rysunku tym zebrano dane z czterech niezależnych pomiarów uzyskanych przy kolejno nakładanych tlenkach na źródło.

Zmiana pracy wyjścia określona jest przez tzw. stopień pokrycia  $\theta$  i jest maksymalna dla pewnego optymalnego stopnia  $\theta_0$  występującego przy określonej temperaturze. Wprawdzie stan powierzchni jonizatora zależy od adsorpcji tlenu i innych produktów dysocjacji termicznej tlenków lantanowców, ale można przyjąć, że  $\Delta \varphi$  określone jest głównie przez adsorpcję silnie elektroujemnego tlenu.

Stopień pokrycia  $\theta$  definiuje się w następujący sposób:  $\theta = \frac{\delta}{\sigma_w}$ ,  $\delta$  - ilość atomów tlenu zaadsorbowanych na jednostce powierzchni,  $\sigma_w$  - ilość atomów wolframu przypadających na jednostkę powierzchni jonizatora.

Korzystając z teorii podanej przez Langmuira [7] można wyliczyć zmianę pracy wyjścia spowodowaną warstwą dipolową tlenu:

$$\Delta \varphi = \frac{\mu \sigma}{\epsilon_0} \quad \text{stąd} \quad \theta = \frac{\epsilon_0}{\mu \sigma_w} \cdot \Delta \varphi.$$



Rys. 5. Praca wyjścia elektronów z powierzchni wolframu z zaadsorbowanym tlenem jako funkcja temperatury. Ciśnienie tlenu  $2 \cdot 10^{-6} \text{Tr}$  /znane z przeliczenia/

W powyższych wzorach oznaczono:

$\mu = 3 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  - moment dipolowy molekuł tlenu,  
 $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$  - przenikalność elektryczna próżni,  
 $\sigma_w = 1,45 \cdot 10^{19} / \text{m}^2$  - ilość atomów wolframu na  $1 \text{ m}^2$ .

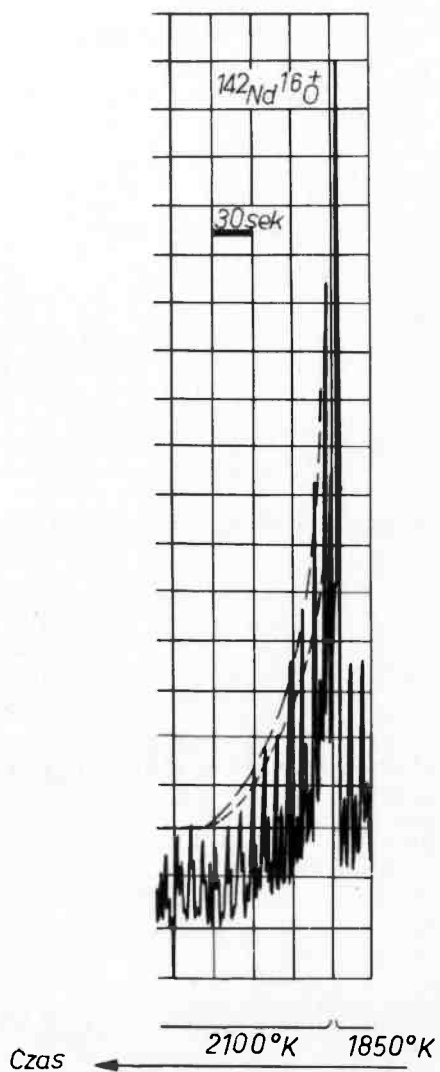
$$\text{i stąd} \quad \theta = 0,2 \cdot \Delta \psi \quad /4/$$

Po naniesieniu na włókno-piecyk mieszaniny tlenków lantanu, ceru, prazeodymu i neodymu następowała w źródle jonów jednoczesna jonizacja produktów dysocjacji tej mieszaniny. Korzystając ze wzoru /3/ wyliczono maksymalną zmianę pracy wyjścia elektronów z powierzchni wolframu, a ze wzoru /4/ oszacowano optymalny stopień pokrycia powierzchni jonizatora zaadsorbowanym tlenem.

Dane zebrano w poniższej tabeli:

jon	$\psi$ (V)	$v$ (V)	$\Delta \psi_{\text{max}}$	$\theta_0$	$(\Delta \psi_{\text{max}})_{\text{sr}}$	$\theta_0^{\text{sr}}$
LaO <sup>+</sup>	4,52	4,8	0,91	0,18	1,03	0,21
CeO <sup>+</sup>		6,03	1,08	0,22		
PrO <sup>+</sup>		5,02	1,11	0,20		
NdO <sup>+</sup>		5,38	1,03	0,21		





Rys. 6. Szybki zapis linii  $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$  przed i po bardzo szybkim wzroście temperatury jonizatora o 250 K

W tabeli umieszczono powszechnie przyjętą wartość pracy wyjścia dla czystego, polikrystalicznego wolframu 4,52 eV. Wartość potencjału jonizacji molekuly LaO znaleziono w pracy [8], a dla molekuly CeO, PrO i NdO przeprowadzono własne pomiary potencjałów jonizacji [3].

Specjalnie skonstruowana aparatura elektroniczna [9] spektrometru, służąca do automatycznego zapisu widma masowego umożliwia również szybkie /w odstępach czasu rzędu 1 s/ powtarzanie zapisu jednej z wybranych linii widma masowego. Z tego powodu możliwe było śledzenie procesu desorpcji następującej po impulsowym wzroście temperatury jonizatora. Stwierdzono, że nowa, stabilna wartość natężenia prądu jonowego osiągnana jest wykładniczo, z charakterystycznym czasem  $\tau$  relaksacji, będącym funkcją temperatury:

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{\lambda}{kT} \right)$$

$\lambda$  - ciepło desorpcji tlenu

/5/

Przy temperaturach jonizatora 1800 do 2000 K czas relaksacji wynosił  $\tau = 30$  s i w miarę wzrostu temperatury malał do niemierzalnych tą metodą wartości rzędu milisekund przy temperaturach 3000 K.

#### Literatura

1. Langmuir I., Kingdon K.H.: Thermionic effects caused by vapors of alkali metals, Proc. Roy.Soc. 107, 61, 1925.
2. Żuk W.: Spektrometria masowa PWN, Warszawa 1956, str. 449.
3. Gładyszewski L.: Measurement of the ionization potentials of the CeO and PrO molecules in mass spectrometer - Materiały XX Zjazdu Fizyków Polskich, Lublin 1967, str. 112.
4. Gładyszewski L.: Mass-spectrometric investigations of the adsorption of oxygen on the tungsten surface - Materiały XX Zjazdu Fizyków Polskich, Lublin 1967, str. 114.
5. Weiershausen W.: Investigation of the adsorption of oxygen on tungsten by mass spectrometry - Adv. in mass spectr. - ed. Elliott, vol. II, 1963, str. 38.
6. Znbv J.: Mass spectrometric investigation of the effect of halogens on the surface ionization of Al, Mg atoms on a hot tungsten surface, - Adv. in Mass Spectr. - ed.Meod, vol. III, 1966, str. 765.
7. Langmuir I.: Collected Works - ed. Suits, Oxford 1961.
8. Chupka W., Inghram M. - Dissociation energy of gaseous LoO, J.Chem.Phys., 24, 792, 1956.
9. Gładyszewski L.: Electronic circuits of a mass spectrometer for measurements of isotopic abundance of solids - Folio Soc. Sci. Lublinensis, sect. C., 11, 21, 1971.