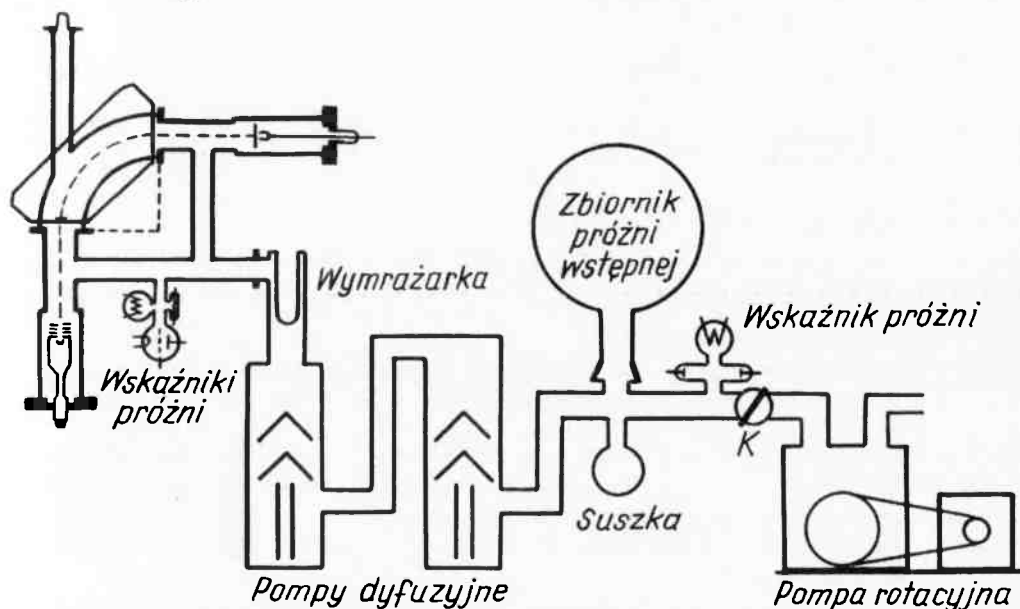


Zastosowanie spektrometru mas do wyznaczania potencjałów jonizacji pierwiastków*)

Celem niniejszej pracy było badanie termoemisji jonów dodatnich Ca i Mg z powierzchni wolframu, prowadzące w rezultacie do wyznaczenia pierwszych potencjałów jonizacyjnych atomów tych pierwiastków.

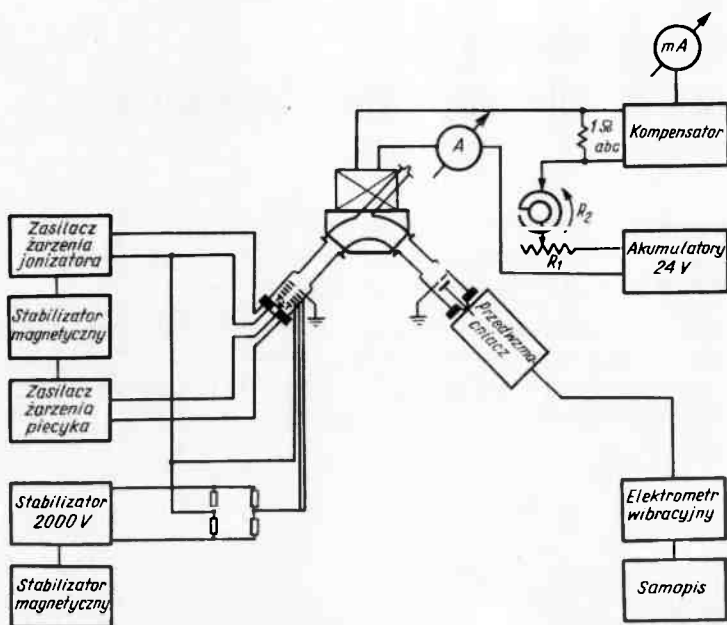
Wszystkie pomiary przeprowadzono przy zastosowaniu 90-stopniowego spektrometru mas typu symetrycznego, zbudowanego w dawnej Katedrze Fizyki Doświadczalnej UMCS w Lublinie. Schemat aparatury próżniowej tego spektrometru przedstawia rys. 1. Zespół pomp próżniowych pozwalał uzyskać wewnątrz komory spektrometru ciśnienie rzędu $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.



Rys. 1. Schemat aparatury próżniowej skonstruowanego spektrometru mas

*/Referat wygłoszony na Konwersatorium Analizy Spektralnej Emisyjnej, które odbyło się w Warszawie w ONPMP w dniach 5-6.VI.1972 r.

Rys. 2 przedstawia schemat blokowy części elektronicznej używanego spektrometru mas. Na rycinie tej widoczne są trzy zasadnicze zespoły elektroniczne: 1. zespół zasilania źródła jonów, 2. zespół rejestrujący prądy jonowe z kolektora jonów, 3. zespół zasilania cewek elektromagnesu - umożliwiający automatyczne zdejmowanie widm masy badanych pierwiastków.



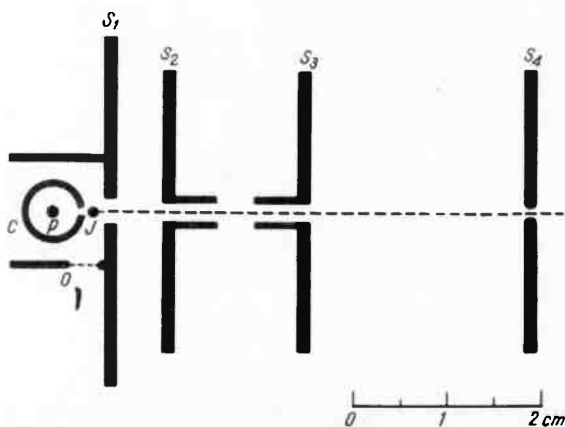
Rys. 2. Schemat blokowy części elektronicznej używanego spektrometru

Przy pomocy tej aparatury przebadano temperaturową zależność emisji prądów jonowych Na^+ , K^+ , Ca^+ i Mg^+ , otrzymanych metodą jonizacji powierzchniowej na rozżarzonym wolfranie. Do pomiaru potencjałów jonizacji atomów tych pierwiastków wykorzystano termoemisyjne źródło jonów z rozdzielonym procesem parowania i jonizacji - konstrukcji autora. W związku z tym, że badane pierwiastki /Ca i Mg/ mają bardzo wysokie potencjały jonizacyjne, aby uczynić możliwym badanie ich jonizacji powierzchniowej, należało skonstruować źródło jonów pozwalające na uzyskanie prądów jonowych o dostatecznie dużym natężeniu, nadających się do powtarzalnych z wystarczającą dokładnością pomiarów.

Schemat tego źródła jonów przedstawiono na rys. 3. Badaną próbkę /najczęściej w postaci azotanów/ nanoszono na wewnętrzną powierzchnię cylindereka molibdenowego C. Podczas żarzenia podgrzewacza P /druć wolframowy o średnicy 0,2 mm/ cylinderek nagrzewał się; molekuly badanej substancji parowały i ulegały dysocjacji na atomy. Atomy te przedostawały się następnie przez otwór w cylindereku, podając na rozżarzony do wysokiej temperatury jonizator J /druć wolframowy o średnicy 0,2 mm/ i na jego powierzchni ulegały jonizacji.

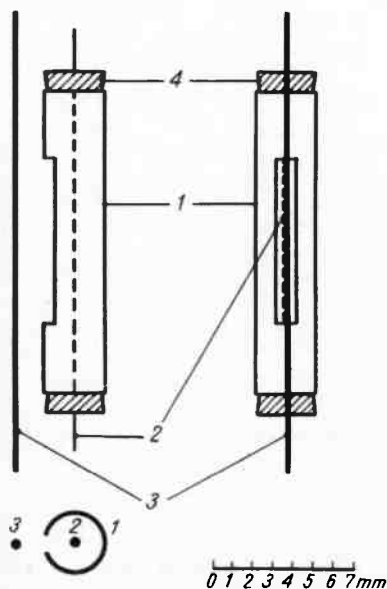
Powstałe w ten sposób jony były następnie przyspieszane i formowane w wiązkę jonową przez odpowiednio dobrany układ elektrod – szczelin. Cylinderk, podgrzewacz i jonizator oraz szczelina S_1 – stanowiąca ekran – znajdowały się na jednakowym wysokim potencjale dodatnim /zwykle 1 500 V/. Do szczelin S_2 i S_3 /dzielonych/ można było przykładać napięcia z odpowiedniego dzielnika, celem lepszego zogniskowania wiązki jonowej /potencjał tych szczelin wynosił ok. 1 300 V/. Szczelina wyjściowa źródła – S_4 – znajdowała się zawsze na potencjale ziemi. Okienko O umożliwiało obserwację jonizatora i pomiar jego temperatury w czasie pracy źródła.

Rozmieszczenie podgrzewacza i jonizatora względem cylinderka w skonstruowanym źródle jonów przedstawiono na rys. 4.



Rys. 3. Schemat termoeemisyjnego źródła jonów z rozdzielonym procesem parowania i jonizacji /konstrukcji autora/

S_1 – ekran, S_2 , S_3 – szczeliny ogniskujące, S_4 – szczelina kolimująca, C – cylinderk, P – podgrzewacz, J – jonizator, O – okienko kwarcowe



Rys. 4. Rozmieszczenie podgrzewacza i jonizatora względem cylinderka w skonstruowanym źródle jonów

1 – cylinderk, 2 – podgrzewacz, 3 – jonizator, 4 – korki kwarcowe

Jeżeli na jonizator pada w jednostce czasu strumień n atomów, to powierzchnię jego opuszcza strumień n_+ jonów dodatnich i n_a atomów obojętnych. W stanie równowagi termicznej zachodzi oczywiście zależność: $n = n_+ + n_a$. Zwykle również jest $n_+ \ll n \approx n_a$.

Według teorii jonizacji powierzchniowej /1, 6, 7/ stosunek liczby jonów dodatnich n_+ do liczby atomów obojętnych n_a , parujących z tej samej powierzchni rozżarzonego jonizatora w jednostce czasu, nazywamy stopniem jonizacji powierzchniowej i oznaczamy literą α . Zależność α od temperatury powierzchni metalu, na której zachodzi jonizacja określa równanie Langmuira:

$$\alpha = \frac{n_+}{n_a} = A \cdot \exp\left[-\frac{e\psi}{kT} \sqrt{V - \psi}\right] \quad /1/$$

gdzie:

V - oznacza potencjał jonizacji atomów parujących z powierzchni metalu,

ψ - potencjał wyjścia elektronu z powierzchni metalu,

T - temperaturę powierzchni metalu /jonizatora/ w skali Kelvina,

e - ładunek elementarny,

k - stałą Boltzmana,

A - stałą statystyczną.

Ze względów praktycznych wygodniej jest brać stosunek n_+ do liczby n atomów padających na daną /jednostkową/ powierzchnię metalu w jednostce czasu. Stosunek ten oznaczamy zwykle literą β i nazywamy współczynnikiem jonizacji powierzchniowej:

$$\beta = \frac{n_+}{n} \quad i \quad \beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad /2,3/$$

α w danej temperaturze zależy od wartości wyrażenia $-\sqrt{V - \psi}$.

Jeżeli $\alpha \ll 1$, co ma miejsce w przypadku jonizacji powierzchniowej pierwiastków o wysokim potencjale jonizacyjnym, zachodzącej na powierzchni metalu o małej pracy wyjścia, to

$$\beta \approx \alpha$$

Ponieważ gęstość prądu jonowego można zapisać wzorem $J_i = e \cdot n_+$, zatem gęstość prądu jonowego opuszczającego powierzchnię jonizatora dana jest również równaniem $L \cdot n \cdot g \cdot m \cdot u \cdot i \cdot r \cdot a$ /wzór 1/. Przy stałym strumieniu atomów padających na jonizator gęstość prądu jonowego jest wykładniczą funkcją odwrotności temperatury jonizatora. Po uwzględnieniu wartości stałych i zlogarytmowaniu otrzymujemy zależność:

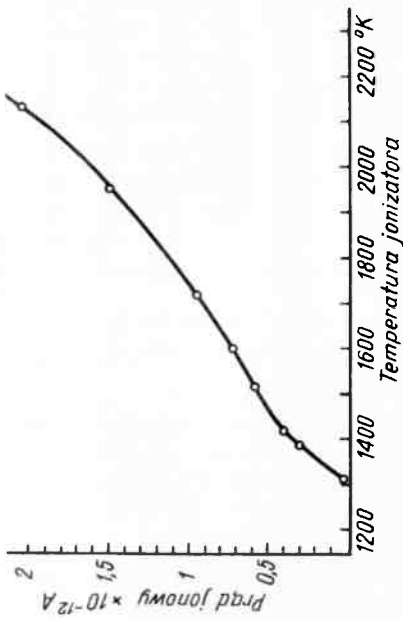
$$\lg J_i = \frac{5040}{T} \left[-\sqrt{V - \psi} \right] \quad /5/$$

Wykresem tej zależności powinna być linia prosta; której tangens kąta nachylenia wynosi $-\sqrt{V - \psi} / \psi - V$. Dla $\psi > V$ będzie to funkcja rosnąca, zaś dla $\psi < V$ - malejąca. Wykreślając zatem zależność $\lg J_i$ od odwrotności temperatury jonizatora można wyznaczyć wartość różnicy potencjału jonizacji V i potencjału wyjścia ψ elektronu z powierzchni jonizatora, a znając ψ można określić potencjał jonizacji V badanego pierwiastka.

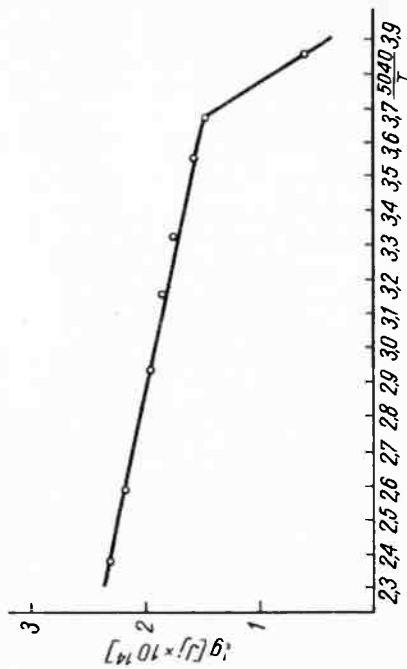
W celu sprawdzenia metody przeprowadzono pomiary zależności natężenia prądu jonowego od temperatury jonizatora w przypadku jonizacji powierzchniowej sodu i potasu na wolframie. Pierwiastki te wybrano ze względu na to, że mają dokładnie znane potencjały jonizacji, wyznaczone różnymi metodami.

Rys. 5 przedstawia zależność natężenia prądu jonowego $^{39}\text{K}^+$ od temperatury jonizatora. Analogiczną zależność dla sodu przedstawia rys. 6. W tym przypadku otrzymana krzywa jest rosnąca, ponieważ energia jonizacji atomów sodu jest większa niż praca wyjścia elektronów z powierzchni wolframu, na której zachodziła jonizacja.

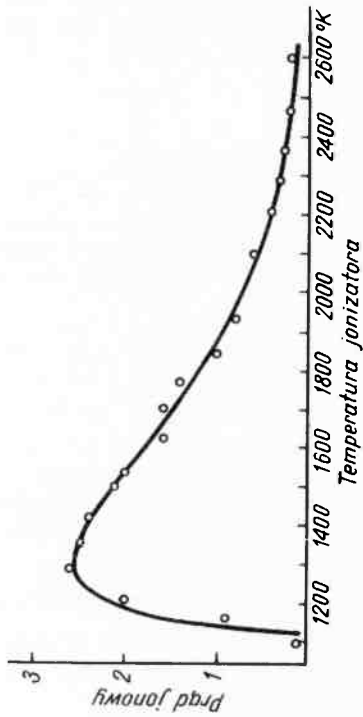
Sporządzając wykres zależności logarytmu natężeń prądów jonowych od odwrotności temperatury pomnożonej przez współczynnik $5040/5040 = \frac{e\psi}{k} \lg e$ otrzymano następujące zależności /rys. 7 - dla potasu/: dla wartości $5040/T = 2,4$ do $1,9$, co odpowia-



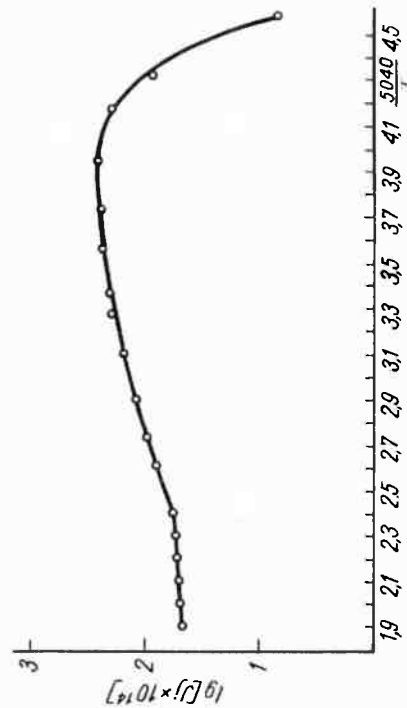
Rys. 6. Zależność natężenia prądu jonowego $^{23}\text{Na}^+$ od temperatury jonizatora /jonizacja Na na W/.



Rys. 8. Zależność logarytmu natężenia prądu jonowego $^{23}\text{Na}^+$ od odwrotności temperatury



Rys. 5. Zależność natężenia prądu jonowego $^{39}\text{K}^+$ od temperatury jonizatora uzyskana w przypadku jonizacji potasu na wolframie



Rys. 7. Zależność logarytmu natężenia prądu jonowego $^{39}\text{K}^+$ od odwrotności temperatury

da temperaturom jonizatora od 2 000 K do 2 650 K, otrzymano linię prostą, świadczącą o tym, że w temperaturach wyższych niż 2 000 K przebieg uzyskanych zależności jest zgodny z równaniem Langmuira.^{/5/} Podobnie jest dla sodu /rys. 8/. Z tangensa kąta nachylenia otrzymanych prostych wyliczono $-V - \varphi$ i następnie potencjały jonizacji atomów sodu i potasu. Na przykład dla potasu uzyskano wartość $V_K = 4,38 \pm \pm 0,10$ V. Otrzymane wartości dobrze zgadzały się z danymi uzyskanymi przez innych autorów [2,3].

Po sprawdzeniu zastosowanej metody przystąpiono do wyznaczania pierwszych potencjałów jonizacji atomów wapnia i magnezu. W rezultacie przeprowadzonych pomiarów zależności natężenia prądów jonowych izotopu wapnia $^{40}\text{Ca}^+$ od temperatury jonizatora podczas jonizacji atomów wapnia na rozżarzonej powierzchni wolframu otrzymano krzywą przedstawioną na rys. 9.

Po zlogarytmowaniu uzyskano prostą przedstawioną na rys. 10. Z nachylenia tej prostej znaleziono wartość $-V - \varphi$, a znając $\varphi / \varphi = 4,52$ V/, znaleziono pierwszy potencjał jonizacji atomów wapnia równy: $V_{Ca} = 6,22 \pm 0,10$ V.

W podobny sposób z nachylenia prostej /rys. 11/ będącej zależnością logarytmu natężenia prądu jonowego izotopu magnezu $^{24}\text{Mg}^+$ od $5040/T$ otrzymaną w przypadku jonizacji powierzchniowej atomów magnezu na rozżarzonym wolframie, znaleziono wartość pierwszego potencjału jonizacji atomów magnezu równą: $V_{Mg} = 7,52 \pm 0,20$ V.

Dokładniejsza metoda, nie wymagająca znajomości pracy wyjścia elektronu z powierzchni metalu, polega na badaniu temperaturowych zależności natężeń prądów jonowych dwu różnych pierwiastków, ulegających jednoczesnej jonizacji, na tej samej powierzchni rozżarzonego metalu.

Jeżeli więc na tej samej powierzchni jonizowane są atomy dwu różnych pierwiastków o potencjałach jonizacji V_1 i V_2 , a liczby tych atomów ulegających jonizacji w ciągu jednostki czasu wynoszą n_1 i n_2 , to logarytm stosunku natężeń ich prądów jonowych J_1/J_2 można określić wzorem:

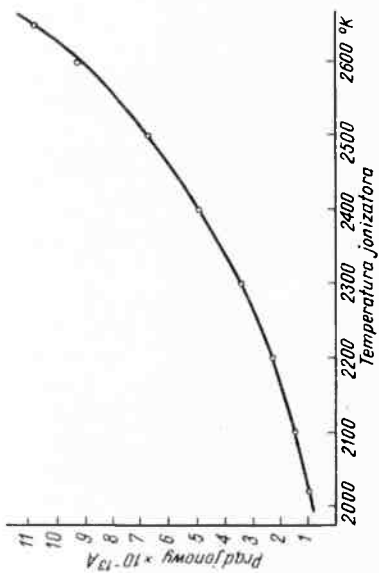
$$\lg \frac{J_1}{J_2} = \lg \frac{A_1 \cdot n_1}{A_2 \cdot n_2} + \frac{5040}{T} \sqrt{V_2 - V_1} \quad /6/$$

Zatem wykres zależności $\lg \frac{J_1}{J_2} = f / \frac{1}{T} /$ powinien być również linią prostą o tangensie kąta nachylenia równym $2\sqrt{V_2 - V_1}/T$. Znajcąc wartość potencjału jonizacji atomów jednego z tych pierwiastków można z nachylenia otrzymanej prostej wyznaczyć wartość potencjału jonizacji atomów drugiego pierwiastka.

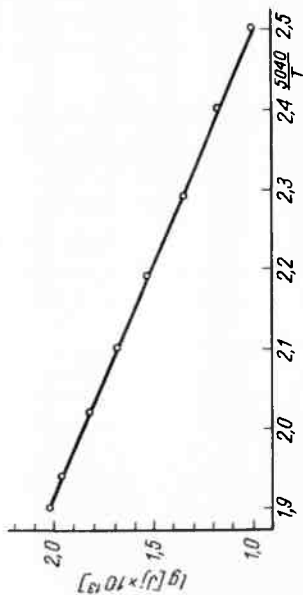
Dzięki temu, że wapń w każdym z badanych przypadków był zanieczyszczony potasem, można było wyznaczyć zależność natężenia prądów jonowych $^{39}\text{K}^+$ i $^{40}\text{Ca}^+$ od temperatury jonizatora wolframowego, na powierzchni którego zachodziła jonizacja.

Badania te należało przeprowadzić przy stałym dopływie strumienia atomów obojętnych potasu i wapnia do jonizatora. Stałość tego strumienia sprawdzano przez pomiar natężenia prądów jonowych przy określonej stałej temperaturze jonizatora, wynoszącej $T_j = 2\ 400$ K. Temperatura ta było uwarunkowano prawie jednakowym natężeniem prądów jonowych zarówno potasu, jak i wapnia.

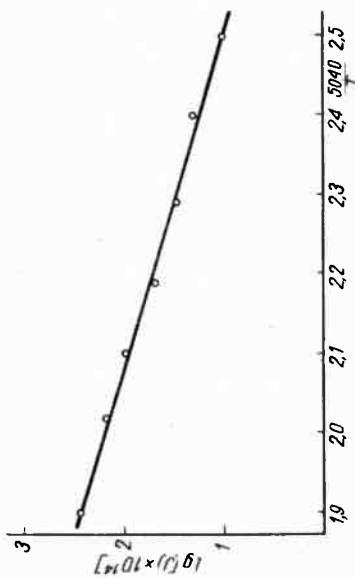
Na rys. 12 przedstawiono otrzymaną zależność $\lg \frac{J_K}{J_{Ca}} = f / \frac{1}{T} /$, która w przedziale temperatur od 2 200 K do 2 650 K jest linią prostą $/5040/T = 2,3$ do $1,9/$. Z nachylenia tej prostej znaleziono wartość $\sqrt{V_{Ca} - V_K} = 1,87$ V $\pm 0,09$ V. Stąd znając V_K /patrz wyżej/ otrzymano wartość potencjału jonizacji atomów wapnia równą: $V_{Ca} = 6,21$ V $\pm 0,09$ V.



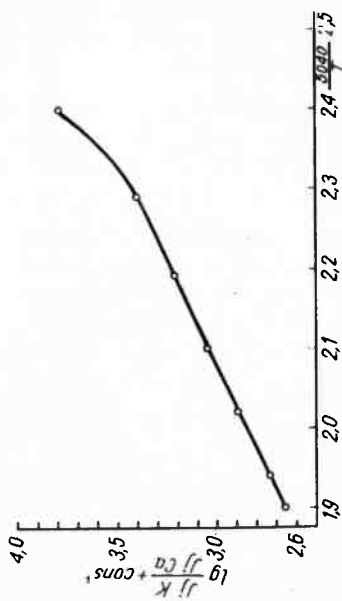
Rys. 9. Zależność natężenia prądu jonowego $^{40}\text{Ca}^+$ od temperatury jonizatora w przypadku jonizacji wapnia na wolfranie



Rys. 10. Zależność logarytmu natężenia prądu jonowego $^{40}\text{Ca}^+$ od odwrotności temperatury



Rys. 11. Zależność logarytmu natężenia prądu jonowego $^{24}\text{Mg}^+$ od odwrotności temperatury



Rys. 12. Zależność logarytmu stosunku natężeń prądów jonowych $^{39}\text{K}^+$; $^{40}\text{Ca}^+$ od odwrotności temperatury przy jednoczesnej jonizacji atomów potasu i wapnia na rozżarzonej wolfranie

Otrzymane wartości bardzo dobrze zgadzają się z danymi uzyskanymi przez innych autorów przy pomocy różnych metod - np. Mesnard w 1963 r. metodą bombardowania elektronami uzyskał dla potencjału jonizacji atomów wapnia wartość $V_{Ca} = 6,1 \pm 0,2$ V [4], a wartość podana przez Kiser a, uzyskana na drodze spektroskopii ultrafioletowej, wynosi $V_{Ca} = 6,111$ V [3].

Metoda jonizacji powierzchniowej, zastosowana przez autora po raz pierwszy do wyznaczenia potencjałów jonizacji atomów Ca i Mg dała zadowalające rezultaty, które można traktować jako eksperymentalne potwierdzenie teoretycznych wzorów opisujących jonizację powierzchniową atomów tych pierwiastków na rozżarzonej wolframie.

Na zakończenie autor chciałby wyrazić podziękowanie Pani mgr inż. Alinie Kuśnieruk - Kierownikowi Laboratorium Spektrograficznego Zakładów Materiałów Lampowych w Warszawie, dzięki uprzejmości której mógł korzystać podczas wykonywania niniejszej pracy z bardzo czystego wolframu.

Literatura

1. Добрецов Л.Н. Гомолюнова М.В.: Эмиссионная электроника Изд.Наука, Москва 452-491, 1968
2. Дукельсий В.М.: Ф.Э.С., Изд.Советская Энциклопедия Москва 2, 219, 1962
3. Kiser R.W.: Introduction to mass spectrometry and its applications. Prentice-Hall. INC 300 - 307, 1965
4. Mesnard G., Uzan R., Cabaud B.: Choriers phys., 17, 156, 333, 1963
5. Welershausen W.: Advances In Mass Spectrometry. Pergamon Press. New York vol. I, 120, 1959
6. Zandberg E.Ja., Janow N.I.: U.F.N., 67, 581, 1959
7. Zandberg E.Ja., Janow N.I.: Ž.T.F., 28, 11, 2444, 1958
8. Zinkiewicz J.M.: Folia Societatis Scientiarum Lublinsensis, sectio C, vol. 7 - 8, 35, 1967/68.

Tadeusz KULESZA
ONPMP

Otrzymywanie próżnioszczelnych połączeń metal-metal i metal-ceramika techniką zgrzewania dyfuzyjnego w próżni

Łączenie różnych materiałów techniką zgrzewania dyfuzyjnego w próżni jest metodą stosunkowo młodą, zapoczątkowaną w latach pięćdziesiątych naszego stulecia. W technice tej istotną rolę odgrywa zjawisko adhezji na styku łączonych elementów oraz wzajemnej dyfuzji rdzeni atomowych poprzez granicę rozdziału. Zarówno konstrukcja urządzenia przeznaczonego do łączenia materiałów tą techniką, jak również sposób prowadzenia procesu łączenia mają za zadanie intensyfikację tych zjawisk.