

L. GŁADYSZEWSKI

**O stopniu jonizacji atomów metali alkalicznych  
zaadsorbowanych na powierzchni renu**

WSTĘP

W termoemisyjnych źródłach spektrometrów mas uzyskuje się strumienie jonów dodatnich dzięki wykorzystaniu efektu jonizacji powierzchniowej atomów adsorbentu w warunkach wysokich temperatur, najczęściej w zakresie od 1000 K aż do temperatur bliskich temperaturze topnienia zastosowanego metalu-adsorbentu.

Podstawowe równanie opisujące efekt jonizacji powierzchniowej to tzw. równanie Sahy—Langmuira, zawierające takie parametry, jak: potencjał jonizacji  $V$  badanych atomów lub molekuł, pracę wyjścia elektronu z powierzchni jonizującej  $e\varphi$ , temperaturę tej powierzchni  $T$ :

$$\alpha = g^+ / g^0 \exp[e(\varphi - V)/kT]. \quad (1)$$

W równaniu tym  $\alpha$  oznacza tzw. stopień jonizacji, definiowany jako stosunek liczby jonów  $n^+$  desorbowanych z jednostki powierzchni emitera, w jednostce czasu, do liczby atomów obojętnych  $n^0$  emitowanych w tych samych warunkach:  $\alpha = n^+ / n^0$ .

Gęstość prądu jonowego  $j = e \cdot n^+$  dana będzie zatem wzorem:  $j = en\alpha / (1 + \alpha)$ , gdzie  $n = n^+ + n^0$ .

$$j = en \{1 + g^0 / g^+ \exp[e(V - \varphi)/kT]\}^{-1}. \quad (2)$$

W obu powyższych wzorach  $g^+$  i  $g^0$  oznaczają wagi statystyczne stanu jonowego i atomowego [1,2,3].

Badania prowadzone za pomocą spektrometrów mas zaopatrzonych w termoemisyjne źródło jonów umożliwiają, na podstawie wzoru (2), wyznaczenie potencjałów jonizacji atomów i molekuł [4,5] lub, w innych eksperymentach, badanie zmian pracy wyjścia np. w wyniku adsorpcji [6-9], gdy znane są dokładnie potencjały jonizacji stosowanych w eksperymencie atomów.

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, że natężenie prądu jonowego to zaledwie jeden z parametrów funkcji statystycznych, jakie należałoby stosować do opisu statystycznego procesu emisji jonów. W tym przypadku natężenie prądu jonowego, mierzone zwykle za pomocą elektrometrów prądu stałego jest wartością średnią. Jest oczywiste, że pełniejszy obraz zjawisk zachodzących na powierzchni metali, podczas jonizacji powierzchniowej i termicznej desorpcji zapewni uwzględnienie fluktuacji emitowanego prądu jonowego.

Do opisu tych fluktuacji stosuje się zwykle cztery funkcje statystyczne:

- 1) wartość średniokwadratową, charakteryzującą intensywność fluktuacji,
- 2) funkcję gęstości prawdopodobieństwa, zwaną też rozkładem chwilowych wartości amplitud fluktuacji,
- 3) funkcję spektralnej gęstości mocy,
- 4) funkcję autokorelacji.

W przedstawionej pracy badano funkcję gęstości prawdopodobieństwa  $P(i)$ , funkcję spektralnej gęstości mocy  $S(f)$  oraz funkcję autokorelacji  $R(\tau)$ .

Z powodów praktycznych stosowane wzmacniacze elektroniczne oddzielają składową stałą prądu jonowego  $i_0$  od składowej zmiennej — fluktuacji  $di(t)$ . Można zatem napisać, że chwilowa wartość natężenia prądu jonowego  $i(t) = i_0 + di(t)$ .

Funkcję  $P(i)$  definiuje się w następujący sposób:

$$P(i) = \lim_{\Delta i \rightarrow 0} p[di(di(t))((di + \Delta i)]/\Delta i. \quad (3)$$

Tutaj  $p[...]$  jest prawdopodobieństwem wystąpienia fluktuacji o amplitudzie zawartej w przedziale  $\Delta i$ . Pomiaru funkcji rozkładu prawdopodobieństwa dokonuje się za pomocą analizatorów amplitudy, z wąskim „oknem” analizatora  $\Delta i$ .

Większość sygnałów losowych ma rozkład normalny. Istnieją jednak przypadki sygnałów mających rozkłady znacznie odbiegające od rozkładu Gaussa. Uzyskane na drodze eksperymentalnej rozkłady amplitudowe bardzo często nie dają się prosto aproksymować za pomocą znanych funkcji rozkładu. Wystarczy wtedy podać wartości momentów centralnych rozkładu, by dostatecznie dokładnie scharakteryzować rozkład eksperymentalny.

Momentem centralnym  $k$ -tego rzędu  $\mu_k$  nazywamy wartość średnią  $k$ -tej potęgi różnicy:  $[i(t) - m]^k$ :

$$\mu_k = \langle [i(t) - m]^k \rangle. \quad (4)$$

gdzie  $m$  jest wartością oczekiwaną (średnią), obliczaną następująco:

$$m = \sum_{j=1}^n i_j \cdot p_j,$$

$i_j$  to możliwe wartości zmiennej losowej  $i(t)$ , natomiast  $p_j$  to prawdopodobieństwo wystąpienia wartości  $i_j$ .

Moment pierwszy to wartość średnia fluktuacji, liczona względem początku układu współrzędnych osi amplitud.

Moment drugi to wariancja

$$\sigma^2 = \sum_j^n (i_j - m)^2 p_j,$$

która liczona jest względem wartości średniej  $m$ .

Moment trzeci i czwarty podaje się zwykle w postaci znormalizowanej, jako parametry: wskaźnik asymetrii albo tzw. skośność rozkładu (ang. — “skewness”):  $Sk = \mu_3/\sigma^3$  i wskaźnik ekscesu (kurtoza)  $Ex = \mu_4/\sigma^4$  (ang. — “kurtosis”).

Parametr  $Sk$  opisuje asymetrię rozkładu eksperymentalnego, zaś  $Ex$  jego smukłość w stosunku do rozkładu Gaussa [10].

Dla rozkładu normalnego momenty centralne nieparzyste są równe zero, zaś parzyste:  $\mu_k = (k-1)\sigma^k$  dla  $k = 2, 4, 6, \dots$ , zatem:  $\mu_2 = \sigma^2$ ,  $\mu_4 = 3\sigma^4$  itd. Stąd  $Sk = 0$ , zaś kurtoza  $Ex = 3$ .

Zwykle dane otrzymane z eksperymentu stanowią zbiór dyskretnych wartości amplitud szumu, wtedy momenty centralne można obliczyć następująco:

$$\mu_k = [1/(N-1)] \sum_j^n (i_j - m)^k n_j; \quad (5)$$

$n_j$  jest tu liczbą zarejestrowanych przypadków, dla których amplituda szumu osiągnęła wartość  $i_j$ , natomiast  $N$  jest liczbą wszystkich dokonanych rejestracji (jest łączną liczbą impulsów, zebranych we wszystkich kanałach analizatora).

Dysponując obliczonymi czterema pierwszymi momentami centralnymi rozkładu można uzyskać analityczną postać funkcji rozkładu eksperymentalnego, wykorzystując np. wyrażenia aproksymujące typu funkcji Pearsona lub szeregu Edgewortha [10,11].

Funkcję spektralnej gęstości mocy definiujemy jako:

$$S(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \langle di^2 \rangle / \Delta f. \quad (6)$$

Pomiaru funkcji  $S(f)$  dokonuje się używając wąskopasmowych, przestrajalnych wzmacniaczy selektywnych.

Funkcja autokorelacji jest zdefiniowana jako średnia wartość iloczynu  $i(t) \cdot i(t + \tau)$  i jest funkcją opóźnienia  $\tau$ :

$$R(\tau) = \langle i(t) \cdot i(t + \tau) \rangle. \quad (7)$$

Analogowa metoda wyznaczania wartości funkcji  $R(\tau)$  polega na kolejnym wprowadzaniu wzrastających opóźnień badanego sygnału i wyliczaniu średnich wartości iloczynu sygnału nieopóźnionego i opóźnionego, dla każdej wartości opóźnienia  $\tau$  [11].

Funkcje  $S(f)$  i  $R(\tau)$  wiążą się ze sobą transformacją Fouriera:

$$S(f) = 4 \int_0^\infty R(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau.$$

Związek ten pozwala na rezygnację z badania jednej z tych funkcji. Decyzja o wyborze funkcji związana jest z wyposażeniem laboratorium.

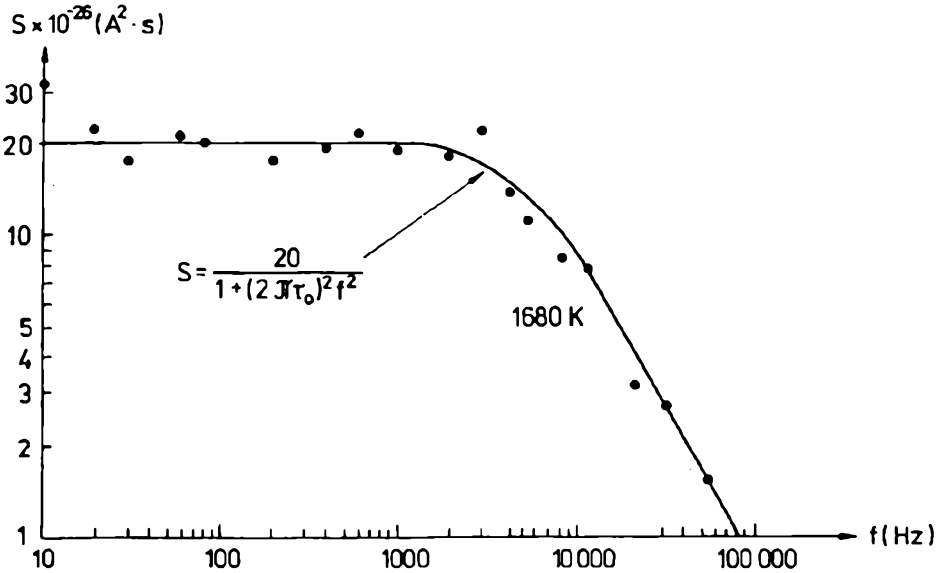
#### DYFUZYJNO-DESORPCYJNY MODEL GENERACJI FLUKTUACJI TERMOEMISJI JONOWEJ

Zaproponowany przez autora [12,13,14,15] model generacji fluktuacji prądów termoemisji jonowej dobrze opisuje podstawowe zależności eksperymentalne, np. zależności parametrów funkcji  $S(f)$  i  $R(\tau)$  od temperatury.

Według tego modelu [12] średni kwadrat fluktuacji natężenia prądu jonowego:

$$\langle di^2 \rangle = ai_0^2 (\mu/T)^2 n D \tau_0, \quad (8)$$

gdzie  $a$  jest stałą, zależną tylko od geometrii źródła jonów,  $\mu$  — jest momentem dipolowym układu adsorpcyjnego: atom-metal,  $n$  — koncentracją atomów naniesionych na powierzchnię metalu,  $\tau_0$  jest średnim czasem życia atomów na powierzchni metalu.



Ryc. 1. Funkcja spektralnej gęstości mocy fluktuacji prądu jonowego Li emitowanego z powierzchni renu

#### WYNIKI POMIARÓW

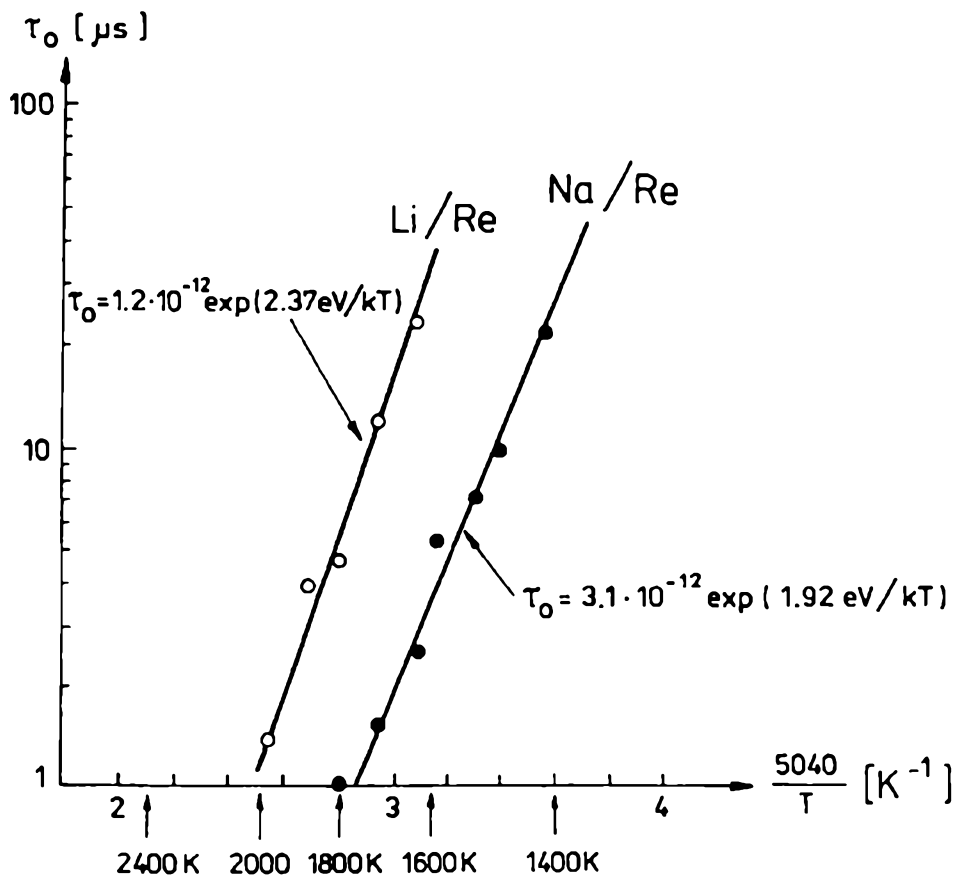
Niezwykle istotnym wynikiem eksperymentalnym jest stwierdzony wykładniczy zanik funkcji autokorelacji w przypadku fluktuacji prądów jonowych, emitowanych z czystych powierzchni wolframu i renu:

$$R(\tau) = \langle di^2 \rangle \exp(-\tau/\tau_0). \quad (9)$$

Można łatwo wykazać, że przy takich postaciach funkcji autokorelacji funkcja spektralnej gęstości mocy ma kształt funkcji Lorentza [16]:

$$S(f) = S_0/[1 + (2\pi f \tau_0)^2], \quad (10)$$

gdzie  $S_0 = ai_0^2(\mu/T)^2 n D \tau_0^2$ ; jest to wartość funkcji dla  $f \ll 1/2\pi\tau_0$ .

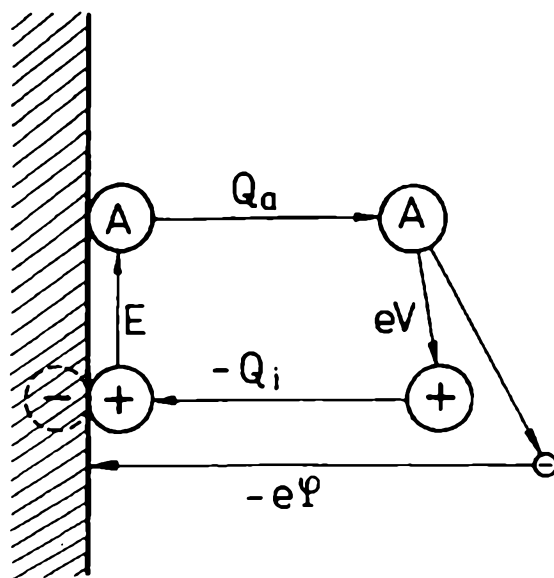


Ryc. 2. Zależność czasów relaksacji procesu desorpcji od  $1/T$  dla  $\text{Li}^+$  i  $\text{Na}$  emitowanych z powierzchni Re

Stosowana metoda badania szumów (fluktuacji) uzupełniona o technikę impulsowej desorpcji [17] umożliwiła wyznaczenie energii desorpcji atomów  $Qa$  i jonów  $Qi$  metali alkalicznych, adsorbowanych na powierzchni wolframu i renu (Tab. 1).

Energie te wyznacza się na drodze komputerowego dopasowania funkcji  $\tau = \tau_0 \exp(Q/kT)$  do punktów pomiarowych (Ryc. 2).

Wyniki dotyczące alkaliów jonizowanych na powierzchni wolframu były zamieszczone w pracy [18]. W niniejszej pracy ograniczymy się zatem do przedstawienia wyników dotyczących renu.



Ryc. 3. Cykl energetyczny zawierający procesy: atomowej desorpcji, jonizacji atomu w próżni, adsorpcji jonu i jego elektronu przez metal, przejścia jon—atom w stanie adsorpcji

Zbiór uzyskanych danych  $Q_a$  i  $Q_i$  wraz ze znajomością potencjałów jonizacji  $V$  [19] i pracy wyjścia stosowanego renu  $e\varphi$  [21] pozwala na dokładniejszy opis zjawiska adsorpcji i termicznej desorpcji atomów i jonów metali alkalicznych.

Tab. 1. Energie desorpcji atomowej ( $Q_a$ ), jonowej ( $Q_i$ ), energia aktywacji jonizacji w stanie adsorpcji ( $E$ ) oraz współczynnik jonizacji  $\beta_s$  atomów metali alkalicznych na powierzchni renu.  $\beta_s = n^+/(n^+ + n^0)$  i w strumieniu desorbowanym ( $\beta$ ), obliczone dla  $T = 1800$  K. Jednostką energii jest [eV].  $e\varphi = 5,10$  eV

| Pierwiastek | $Q_a$ | $Q_i$ | $e(\varphi - V)$ | $E$ [eV] | $\beta$      |              |
|-------------|-------|-------|------------------|----------|--------------|--------------|
|             |       |       |                  |          | $T = 1800$ K | $T = 1800$ K |
| Li          | 2,37  | 2,34  | -0,29            | -0,32    | 0,06         | 0,06         |
| Na          | 1,92  | 2,10  | -0,01            | 0,14     | 0,28         | 0,55         |
| K           | 1,74  | 1,65  | 0,76             | 0,67     | 0,98         | 0,97         |
| Rb          | 1,62  | 1,52  | 0,92             | 0,82     | 1            | 0,99         |
| Cs          | 1,57  | 1,38  | 1,21             | 1,02     | 1            | 1            |

Zastosujemy w tym celu zmodyfikowany, zamknięty cykl energetyczny [20], stosowany już przez nas poprzednio [18] do badania adsorpcji na wolframie.

Cykl ten składa się z następujących etapów: atomowej desorpcji z energią aktywacji procesu  $Q_a$ , jonizacji atomu w próżni z wkładem energii  $eV$ , ponowną adsorpcją powstałego jonu i jego elektronu z odzyskaną energią  $Q_i$  i  $e\varphi$ . Następnie w stanie adsorpcji jon uzyskuje elektron z metalu z energią  $E$  aktywacji procesu.

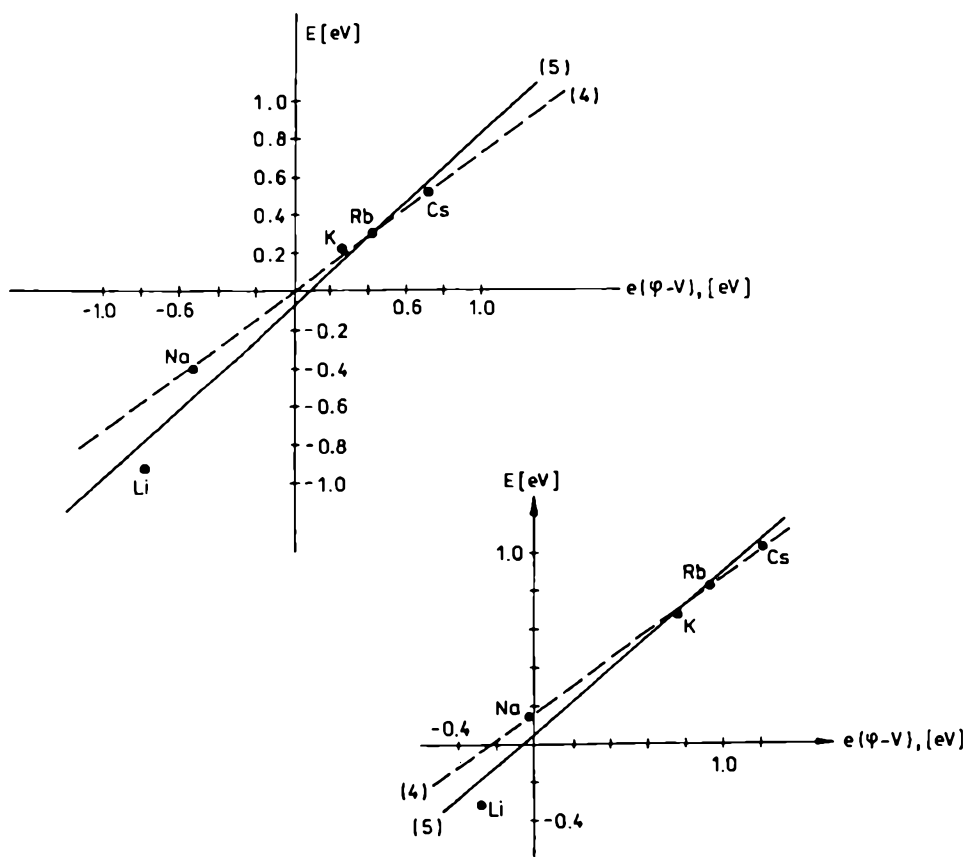
Dla zamkniętego procesu bilans energetyczny wygląda zatem następująco:

$$(Qa + Qi) + e(V - \varphi) + E = 0. \quad (11)$$

Z tego bilansu można wyznaczyć energię aktywacji  $E$  procesu jonizacji powierzchniowej w stanie adsorpcji (Tab. 1).

Ta pośrednia metoda badania stopnia jonizacji w stanie adsorpcji jest konieczna, ponieważ pomiary, często prowadzone przy zastosowaniu spektrometrów mas, zawsze prowadzą do wyznaczenia stopnia jonizacji w strumieniu, już po procesie desorpcji. W takim przypadku, co warto podkreślić, stopień jonizacji  $\alpha = n^+/n^0$  jest dany za pomocą przytoczonego już we wstępie równania Salys—Langmuira:

$$\alpha = g^+/g^0 \exp[e(\varphi - V)/kT].$$



Ryc. 4. Porównanie wielkości  $e(\varphi - V)$  decydującej o stopniu jonizacji po akcie desorpcji z wielkością energii aktywacji  $E$  określającą stopień jonizacji w stanie adsorpcji: a) dla alkaliów na powierzchni wolframu [18], b) dla renu. Proste (5) uzyskano uwzględniając wszystkie pierwiastki alkaliczne, proste (4) wykreślono dla czterech wartości  $E$ , po pominięciu danych dla Li, osobliwie zachowującego się w procesach powierzchniowych

Natomiast stopień jonizacji atomów na powierzchni  $\alpha$ , można wyrazić następująco:

$$\alpha_s = g^+ / g^0 \exp(E/kT).$$

Ryciny 4a i 4b ilustrują dokonane porównanie między wartościami  $E$  i  $e(\varphi - V)$ ; rycina 4a dotyczy przypadku jonizacji powierzchniowej alkaliów na wolframie, natomiast rycina 4b — jonizacji na powierzchni renu.

#### WNIOSKI

Nasze pomiary pozwalają wnioskować, że stopień jonizacji w stanie adsorpcji na powierzchni renu atomów litu jest niewielki, aczkolwiek silnie zależny od temperatury metalu (równanie (12)).

W tym przypadku dominuje na powierzchni adsorpcja obojętnych atomów Li.

W przypadku pozostałych rodzajów atomów alkalicznych: Na, K, Rb i Cs tzw. współczynniki jonizacji  $\beta_s = \alpha_s / (1 + \alpha_s)$ , zamieszczone w tab. 1 i obliczone dla temperatury 1800 K, dostatecznie jasno określają procent jonizacji.

Dotychczasowe oceny stopnia jonizacji, dokonywane np. metodą pomiaru zmian pracy wyjścia przy adsorpcji, wskazywały na dominującą adsorpcję jonową, ze współczynnikami jonizacji bliskimi jedności [22,23,24].

O zaskakująco niewielkim stopniu jonizacji niektórych atomów metali alkalicznych już donoszono wcześniej [25,26,27]. Opisywana seria pomiarów i dane uzyskane dla atomów metali alkalicznych adsorbowanych na powierzchni renu sygnalizują ten problem jeszcze raz.

Praca była finansowana z grantu Nr 2298/2/91.

#### LITERATURA

- [1] Popp G., *Ann. Phys.*, 13, 7 (1974), 115.
- [2] Weiershausen W., *Ann. Phys.*, 15, 7 (1965), 30.
- [3] Gładyszewski L., [w:] *Spektrometria Mas i Elektromagnetyczna Separacja Izotopów*, red. W. Żuk, rozdz. VI, PWN, Warszawa 1980.
- [4] Bakulina J., Ionow H., *Žurn. Experm. Teorct. Fiz.*, 36, 4 (1959), 1001.
- [5] Gładyszewski L., *XX Colloq. Spectroscop. Internat. Praha 1977*, 272.
- [6] Weiershausen W., *Advances in Mass Spectrometry*, (red.) E. Elliot, t. II, London 1963, 38.
- [7] Chao B. Y., White F. A., *Int. J. Mass Spectr.*, 12 (1973), 423.
- [8] Hölzl J., Schulte F. K., [w:] *Solid Surf. Phys.*, 85, 1.
- [9] Gładyszewski L., *Mat. elektr.*, 2 (1973), 31.
- [10] Platt C., *Problemy rachunku prawdopodobieństwa*, PWN, Warszawa 1981.
- [11] Gładyszewski L., *Ann. UMCS*, sect. AAA, 39 (1984), 35.
- [12] Gładyszewski L., *Powerkhnost*, 10 (1987), 52.
- [13] Gładyszewski L., *Surface Sci.*, 200 (1988), 386.
- [14] Gładyszewski L., *Surface Sci.*, 213 (1989), 481.
- [15] Gładyszewski L., *Surface Sci.*, 231 (1990), 120.



- 
- [16] Bendat J. S., Piersol A. G., *Metody analizy i pomiaru sygnałów losowych*, PWN, Warszawa 1976.
- [17] Husmann O. K., *Phys. Rev.*, 140 (1965), A546.
- [18] Gladyszewski L., Gladyszewski G., *Surface Sci.*, 247 (1991), 274.
- [19] Kiser R. W., *Introduction to Mass Spectrometry*, Prentice Hall, London 1965.
- [20] Dobretzow L. N., *Elektronen und Ionenemission*, VEB, Berlin 1954.
- [21] Gladyszewski L., *Proc. of the 15th Internat. Seminar on Surface Phys., Przesieka-1991*, 23.
- [22] Kaminsky M., *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*, Springer, Berlin 1965.
- [23] Sidorski Z., *Acta Univ. Wratislav.*, 254 (1974), 1.
- [24] Gomer R., *Solid State Phys.*, 30 (1975), 94.
- [25] Gladyszewski L., *Communicat. of Department of Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences*, 22, 3/4 (1989), 435.
- [26] Riffe D. M., Wertheim G. K., Citrin P. H., *Phys. Rev. Lett.*, 64, 5 (1990), 571.
- [27] Nordlander P., Tully J. C., *Phys. Rev.*, B42, 9 (1990), 5564.

