

Instytut Fizyki UMCS
Zakład Fizyki Jądrowej

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Żuk

Longin GŁADYSZEWSKI

Badanie heterodyfuzji potasu w polikrystalicznym wolfranie

Исследование диффузии примесей калия в поликристаллическом вольфраме

Investigation of the Diffusion of Potassium Impurities in Tungsten

WSTĘP

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów energii aktywacji dyfuzji domieszek potasu w polikrystalicznym wolfranie. Badanie zależności termicznych emisji jonowej i zależności czasowych pozwoliło stwierdzić istnienie dwu składowych o różnych energiach aktywacji dyfuzji. W niskich temperaturach występuje składowa o wysokiej energii aktywacji (rzędu 5 eV), interpretowana istnieniem wewnątrz metalu tzw. asocjacji tlenku potasu K_2O . W zakresie wysokich temperatur dominuje składowa o małej energii aktywacji dyfuzji ($Q = 0,73$ eV), przypisywana dyfundującym atomom potasu.

APARATURA I METODA POMIARÓW

Za pomocą opisanego wcześniej układu próżniowego i aparatury elektronicznej [1], służącej do badań impulsowej termoemisji jonowej potasu, przeprowadzono pomiary, zmierzające do uzyskania informacji o dyfuzji potasu wewnątrz polikrystalicznego wolframu.

Spośród powstających w tym zjawisku impulsów prądu jonowego wybierano za pomocą analizatora amplitudy impulsy o danej amplitudzie, tzn. zawierające w jednym, krótkotrwałym ($\tau = 10 \mu\text{s}$) akcie emisji ściśle odpowiadającą amplitudzie liczbę jonów. W ten sposób liczba zebranych impulsów jest wprost proporcjonalna do emitowanego ładunku, a obserwacje dotyczą dyfuzji i emisji jonowej domieszek porfazu zgromadzonych w porcjach określonej wielkości.

BADANIE ZALEŻNOŚCI TERMICZNYCH

Załóżmy istnienie domieszki n_0 atomów potasu w określonym miejscu wewnątrz polikrystalicznego wolframu. W innym miejscu będą zlokalizowane atomy domieszki w porcjach n_1 . Rozkład domieszek jako funkcja miejsca nie jest znany. Nie znamy również prawa rozkładu wielkości występujących domieszek. W przypadku opisywanego eksperymentu znajomość tych rozkładów nie jest jednak konieczna.

dowolny atom ze zbioru n_1 ma prawdopodobieństwo dojścia do powierzchni i opuszczenia jej, określone zależnością:

$$p = p_0 \exp \left[-\frac{Q}{kT} \right] \quad (1)$$

gdzie p_0 oznacza prawdopodobieństwo emisji atomu z powierzchni metalu, zaś Q - energię aktywacji dyfuzji. Dla atomów obojętnych $p_0 = \exp \left(-\frac{\lambda}{kT} \right)$, gdzie λ - ciepło parowania atomu z danej powierzchni.

W przypadku termoemisji jonowej: $p_0 = \beta$, $\beta = \frac{n^+}{n_0}$ - wielkość zwana współczynnikiem jonizacji (n^+ - liczba emitowanych jonów, n_0 - liczba atomów zaadsorbowanych w danym miejscu).

Z badań termoemisji jonowej wiadomo [2], że

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{1}{A} \exp \left[\frac{e(V - \psi)}{kT} \right]} \quad (2)$$

gdzie: A - stosunek wag statystycznych jonu i atomu,
 e - ładunek elektronu.

V - potencjał jonizacji badanego pierwiastka,

ψ - praca wyjścia elektronu z metalu,

T - temperatura emitera,

k - stała Boltzmanna.

Ostatecznie emitowany ładunek dyfundujących przez metal i jonizowanych na powierzchni atomów wyrazi się następująco:

$$q = n_0 e \beta p, \quad q = n_0 e \frac{\exp\left[-\frac{Q}{kT}\right]}{1 + \frac{1}{\lambda} \exp\left[\frac{e(\psi - \varphi)}{kT}\right]} \quad (3)$$

W przypadku atomów trudno jonizowanych ($V > \psi$) otrzymamy:

$$q = n_0 e A \exp\left[-\frac{e(\psi - \varphi) + Q}{kT}\right] \quad (3a)$$

zaś dla atomów z niskim potencjałem jonizacji ($V < \psi$, $e(\psi - V) > kT$):

$$q = n_0 e \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right] \quad (3b)$$

Zakładając niezależność poszczególnych aktów emisji, można podczas eksperymentu wybrać z całego widma amplitud pewną ustaloną amplitudę, koncentrując się tym samym na impulsowej emisji określonych liczbowo grup jonów. W przypadku pierwiastków łatwo jonizujących się zależności termiczne dają możliwość pomiaru energii aktywacji dyfuzji Q (wzór 3b).

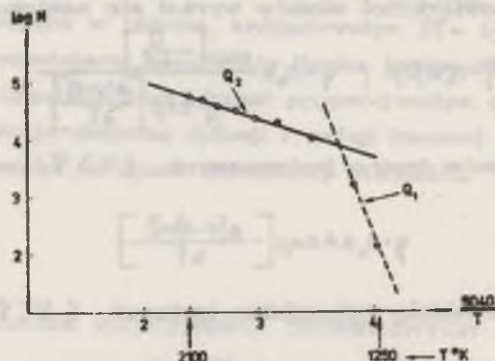
Taki przypadek zachodzi w opisywanym eksperymencie, ponieważ dla potasu $V = 4,32$ V, a dla wolframu $e\psi = 4,52$ eV. Dla emitera o powierzchni S aparatura pomiarowa rejestruje wiele aktów emisji, zachodzących w jednostce czasu. Całkowity wyemitowany ładunek jest proporcjonalny do liczby zarejestrowanych impulsów N :

$$n^+ \cdot N = n_0 \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right] \quad (4)$$

Jeśli za pomocą analizatora amplitud impulsów wybierzemy określoną amplitudę, tzn. ustalmy liczbę jonów n^+ emitowanych w danym impulsie, liczba rejestrowanych impulsów będzie również wykładniczą funkcją temperatury. Po wstawieniu do równania (4) znanych wielkości e i k uzyskuje się wygodną dla obliczeń postać wzoru:

$$N = N_0 \cdot 10^{-\frac{5040}{T} Q}, \quad [Q] = \text{eV} \quad (4a)$$

Energję aktywacji dyfuzji znajduje się z nachylenia prostej $\log N = f\left(\frac{1}{T}\right)$.



Ryc. 1. Zależność logarytmu liczby impulsów od odwrotności temperatury emitera jonów (analyzer wybierał amplitudę impulsów 0,2 V, co w warunkach eksperymentu odpowiadało $6 \cdot 10^3$ jonów K^+ emitowanych w jednym impulsie); $Q_1 = 5$ eV, $Q_2 = (0,73 \pm 0,06)$ eV

Interesujące jest występowanie dwu składowych o różnych energiach aktywacji dyfuzji. W zakresie niskich temperatur (od 1250 K do 1450 K) energia aktywacji dyfuzji wynosi około 5 eV. Pomiar w tym zakresie temperatur są obarczone znacznym błędem, ponieważ zakres temperatur jest niewielki: minimalna temperatura stanowi próg, poniżej którego nie obserwuje się zupełnie impulsowej termoemisji jonowej, zaś górny zakres to temperatura, powyżej której zaczyna dominować składowa o niskiej energii aktywacji.

Autor przypuszcza, że składowa wysokoenergetyczna może być przypisana powstającym w niskich temperaturach tzw. asocjatom KO [3]. Asocjacje te powstawać mogą w wyniku reakcji zachodzących między zaadsorbowanymi atomami domieszek a tlenem dyfundującym do wnętrza polikrystalicznego metalu [4]. Pełniejsza interpretacja tego zjawiska możliwa będzie po wykonaniu dokładniejszych pomiarów.

Składowa druga, leżąca w obszarze temperatur od 1450 K do górnej, stosowanej w eksperymencie - 2100 K, należy do potasu. Otrzymana z pomiarów niewielka energia aktywacji dyfuzji ($Q = 0,73$ eV) wskazuje na dominującą dyfuzję wzdłuż granic ziaren polikrystalicznego wolframu.

BADANIE ZALEŻNOŚCI CZASOWYCH DYFUZJI DOMIESZEK

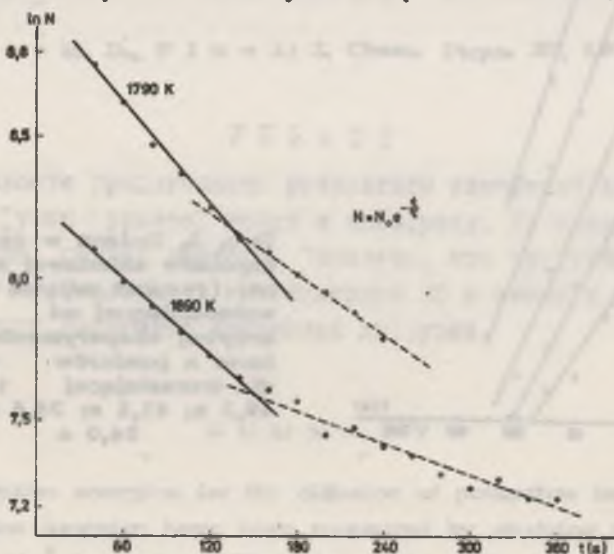
Po każdorazowym gwałtownym podniesieniu temperatury anody źródła jonów od około 300 K do zaplanowanej wartości T następował

bardzo szybki wzrost liczby emitowanych impulsów, a następnie wykładnicze ich zmniejszenie według zależności:

$$N = N_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \quad (5)$$

Średni czas dyfuzji atomu domieszki w ciele stałym jest długi wobec niewielkiego czasu życia atomu zaadsorbowanego na powierzchni metalu [5]. Można zatem przyjąć, że obserwowane zależności czasowe odbywają się z charakterystycznym czasem relaksacji τ , odnoszącym się właśnie do dyfuzji, a nie desorpcji.

Rycina 2 przedstawia wykreśloną zależność $\ln N = f(t)$. Zapis

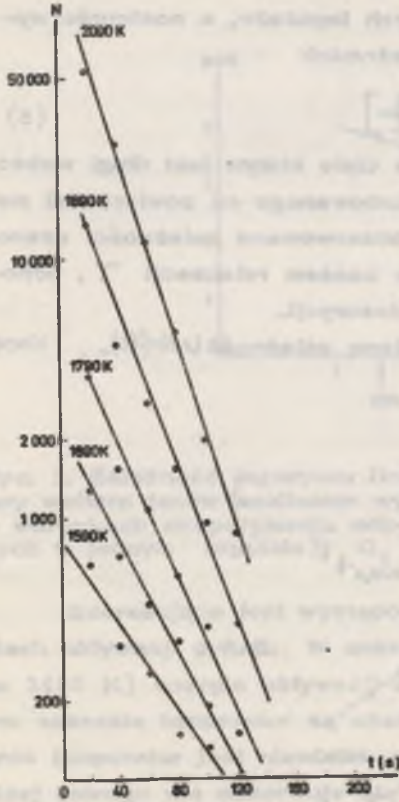


Ryc. 2. Zależność logarytmu liczby impulsów od czasu; chwila $t = 0$ s. odpowiadała gwałtownemu ogrzaniu emitera od temperatury ok.

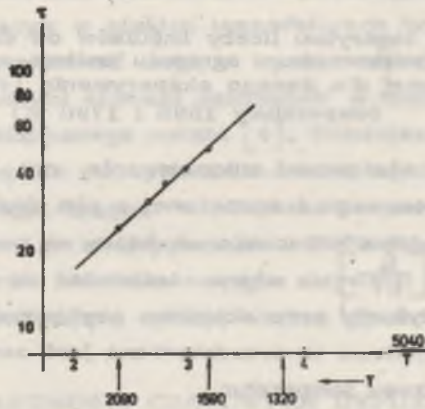
300 K do ustalonej dla danego eksperymentu (na ryc. są to temperatury 1690 i 1790 K)

liczby impulsów następował automatycznie co 20 s za pomocą przelicznika elektronowego i sprzężonej z nim drukarki. Na wykresach widoczna jest składowa wolnozmienna (którą na podstawie zależności Frenkla $\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{Q}{kT}\right]$ można utożsamiać ze składową o dużej energii aktywacji dyfuzji) oraz składowa szybkozmienna, należąca do atomów potasu. Składowa ta przedstawiona jest osobno na ryc. 3, dla szerszego zakresu temperatur.

Charakterystyczny czas relaksacji dla tego procesu może być znaleziony jako nachylenie prostych z ryc. 3. Uzyskane dane przedstawiono na ryc. 4.



Ryc. 3. Zmiana w czasie liczby impulsów składowej szybkozmiennej (rezultat odjęcia składowej wolnozmiennnej od całkowitej krzywej eksperymentalnej); uzyskane z pomiarów wielkości τ , dla wzrastającej temperatury: 49,3 s; 41,1 s; 35,6 s; 30,6 s; 24,0 s



Ryc. 4. Zależność czasu relaksacji od odwrotności temperatury;

$$\tau_0 = (2,47 \pm 0,02) \text{ s}$$

PIŚMIENICTWO

1. Gładyszewski L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AAA, 33,71 (1978).
2. Зандберг Э., Ионов К.: Усп. Физ. наук. LXVII 4, 581 (1959).
3. Hannay N. B.: Solid State Chemistry, Prentice-Hall, New Jersey 1969.
4. Сингерман А.Л., Ищук В.А.: Физ. твер. тела 7, 227 (1965).
5. Scheer M. D., Fine J.: J. Chem. Phys. 37, 107 (1962).

РЕЗЮМЕ

В работе представлены результаты измерений энергии активации диффузии примесей калия к вольфраму. Использовано явление импульсной ионной эмиссии. Показано, что диффундирующий поток имеет составляющие: молекулярную KO и атомную K, выступающие с разными энергиями активации диффузии.

SUMMARY

Activation energies for the diffusion of potassium impurities in polycrystalline tungsten have been measured by studying thermal emission of K^+ ion pulses. The occurrence of the two kinds of diffusion, with different activation energies, has also been found. The two kinds of diffusion can be identified as a molecular stream of KO and an atomic stream of K.

