

Institut Fizyki UMCS
Zakład Fizyki Jądrowej
Kierownik: doc. dr Tomasz Gowarek

Longin GŁADYSZEWSKI

**Fracjonowanie izotopów potasu
podczas impulsowej termoemisji jonowej domieszek**

Isotopic Fractionation Effect of Potassium Impurities
in Surface Ionization

Эффект фракционирования изотопов при импульсной термоэмиссии
примесей калия

INTRODUCTION

The emission of impurities, mainly of potassium and sodium, from a hot tungsten in the form of short ionic pulses lasting from 10 to 100 μ sec has been investigated by R. E. Minturn et al [1], H. F. Winters [2] and the author [3].

The amplitude distribution of those pulses is not Gaussian [3]. Since the ion emission of impurities must be preceded by their diffusion from the interior of the emitter, a problem arises to what extent this diffusion determines the isotopic fractionation of the emitted ions.

The present paper deals with the emission impurities of polycrystalline tungsten emitters. The change of isotope ratio $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ as a function of time has been measured. For comparison, the isotope fractionation in the case of emission of a potassium sample placed on the surface of the emitter has been investigated using the same apparatus. It has been concluded that the diffusion of impurities produces additional isotope fractionation.

THEORY

During evaporation of a sample in the thermoionic emission source of a mass spectrometer the isotopic fractionation increases the concentration of lighter isotope in the ion beam, in relation to the concentration of this isotope in the sample by a factor α .

If the sample may be considered as infinite number of atoms, the isotopic composition of the sample may be calculated with the aid of the fractionation factor α : $R = r\alpha$, where R and r are the concentration ratios of the heavier isotope to the lighter isotope in the sample and the ion beam, respectively.

For small samples, the observed isotope composition varies during evaporation. This process may be described in terms of the Rayleigh distillation formula:

$$R_t = R_0 (M_0/M_t)^{\alpha-1} \quad , \quad r_t = \frac{1}{\alpha} R_0 (M_0/M_t)^{\alpha-1} \quad ,$$

where M_0 and M_t denote the mass of samples before evaporation and in the instant t .

Using the method described by the author [4] the last equation may be rewritten into a form in which the isotopic ratio r_t is an explicite function of time:

$r_t = \frac{1}{\alpha} R_0 e^{\xi t}$, where $\xi = (\alpha - 1) \gamma$, and γ is the probability of evaporation of the ions and atoms. This probability may be determined by the investigation of the ion current during evaporation as a function of time: $I = I_0 e^{-\delta t}$.

INSTRUMENTS

The measurements were carried out with a Nier type mass spectrometer using the thermoemission ion source. A tungsten filament of 10 x 0,8 x 0,05 mm served as emitter. The electrometer measuring the intensity of the ion beam has been used as a charge integrator [3].

Switching the contactor K (Fig. 1) into position II transformed the electrometer into wide-band amplifier, which enables the amplification of single pulses for amplitude analysis [3].

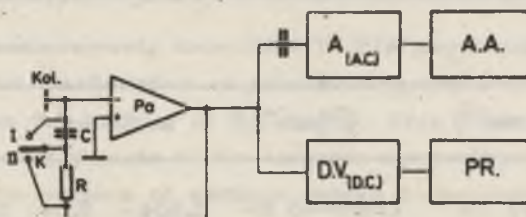


Fig. 1. Circuit diagram of the electronic system. Coll-ion collector of the mass spectrometer, K-contactor switching the operating mode: I-the multichannel analyser, II-charge integrator, Pa-preamplifier, A-impulse amplifier, AA-multichannel amplitude analyser, DV-digital voltmeter, PR-printer

The temperature of anode remained constant during the measurements and the decreasing intensities of the ion current were measured using increasingly sensitive gain of the electrometer. The final measurement were performed at the highest sensitivity of the electrometer increased by lengthening the time of charge integration from 20 sec to 100 sec.

RESULTS

Measurements included two independent parts:

a) investigation of the isotopic fractionation during the diffusion and thermoemission of the potassium ions originating from the impurities,

b) investigation of the fractionation for a sample KBr placed on the surface of the same emitter, which was intensively preheated.

The results of the measurements are represented in Fig. 2.

For emission of impurities the measured coefficient of the fractionation of potassium isotopes was $\alpha = 1,038$, and for the sample evaporated from the surface $\alpha = 1,021$. It should be noted that expected value of the coefficient is 1,025 assuming square root-dependence on masses of isotopes [6]. The results of the experiments are summarized in a Table 1 which also contains the value of the isotopic ratio $1/r_0$ of the ion beam, extrapolated to the moment $t = 0$ and the calculated value of the ratio $1/R_0$ of the sample. These values are of minor importance, because R_0 for the impurities does not have to be the

Tab. 1.

| Experiment | ξ (min^{-1}) | δ (min^{-1}) | $\ln \alpha$ | $\ln \frac{1}{r_0}$ | $\frac{1}{r_0}$ | $\frac{1}{R_0}$ |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| emission of impurities | $(542 \pm 3) \cdot 10^{-6}$ | $(1425 \pm 4) \cdot 10^{-5}$ | 1.038 ± 0.008 | 2.64 | 14.01 | 13.49 |
| surface emission | $(386 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ | $(1843 \pm 4) \cdot 10^{-5}$ | 1.021 ± 0.007 | 2.65 | 14.15 | 13.85 |

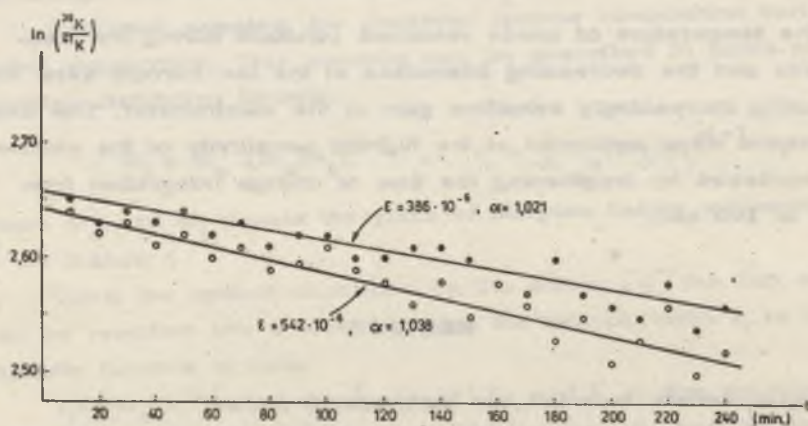


Fig. 2. Logarithm of isotopic ratio of potassium in an ion beam as a function of evaporation time of the sample. o-potassium impurities, ●-potassium sample placed on the surface

same as for the sample placed on the surface. That problem was not, however, the subject of the present paper. These values are presented only for the sake of complete illustration of the experiment. Since in potassium isotope studies the value of $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ ratio is usually listed, therefore in Table I are given the value $1/r_0$ rather than r_0 which appears in appropriate equations. The following equations can be fitted to the obtained experimental data: $^{39}\text{K}/^{41}\text{K} = 1.038 \cdot 13.49 \exp(-542 \cdot 10^{-6} t)$ for emission of impurities, $^{39}\text{K}/^{41}\text{K} = 1.021 \cdot 13.85 \cdot \exp(-386 \cdot 10^{-6} t)$ for emission from the surface.

The measurements described in this paper point to some magnification of the fractionation of potassium isotopes which is caused by diffusion from the interior of the emitter. This effect may influence the results of measurements of the isotopic composition of the samples placed on the surface of emitters unless the emission of impurities gets eliminated.

It must be emphasised that significant difference in the amplitude distribution of the pulses [7] also occurs. The fluctuation (noises) of the ion emission of the sample placed on the emitter surface have a normal distribution (Fig. 3) while that of the impurities diffusing from the emitter interior have an exponential distribution $\sim \exp(-\chi x)$, where x is the number of the analyser channel and χ is an empirical constant.

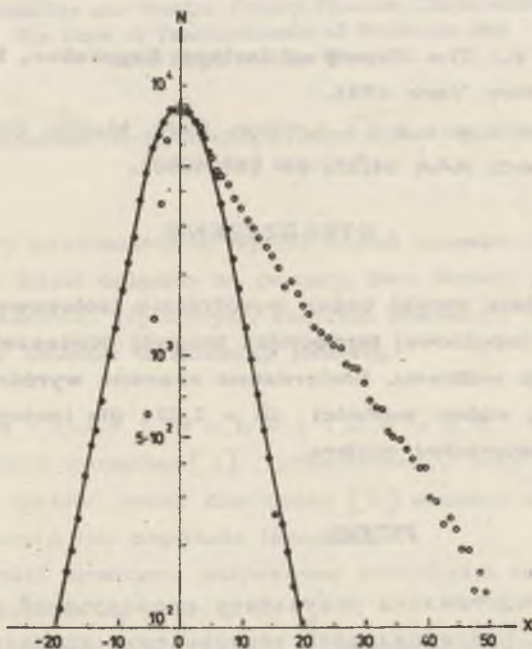


Fig. 3. Amplitude distribution of impulsive ionic thermoemission of potassium impurities (○), and gaussian distribution of instantaneous amplitudes of the ion thermoemission noise for a sample placed on the surface of the emitter (●), X-number of the analyser channel, N-number of the collected pulses in individual channel. The zero channel was arbitrarily assumed at the maximum of the distribution.

REFERENCES

1. Minturn R. E., Datz S., Taylor E. H.: J. Appl. Phys. 31, 876 (1960).
2. Winters H. F., Denison D. R., Bills D. G., Donaldson E. K.: J. Appl. Phys. 34, 1810 (1963).
3. Gładyszewski L.: Surface Research, Proceedings of the Third Seminar on Surface Physics, Wrocław-Kudowa 1978, No 471 (1979) 121.
4. Gładyszewski L., Nagnajewicz A.: Isotopenpraxis 15, H. 4, 104 (1979).
5. Jackson M. C., Young W. A.: Rev. Sci. Instr. 44, 32 (1973).
6. Cohen K.: The Theory of Isotope Separation, Mc Graw-Hill Book Comp., New York 1951.
7. Gładyszewski L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sect. AAA 34/35, 55 (1979/80).

STRESZCZENIE

Praca zawiera wyniki badań wyróżnienia izotopowego występującego podczas impulsowej termoemisji jonowej domieszek potasu z polikrystalicznego wольфрам. Stwierdzono znaczne wyróżnienie izotopów: $\alpha = 1.038$, wobec wartości $\alpha = 1.021$ dla izotopów potasu parujących z powierzchni emitera.

РЕЗЮМЕ

В работе представлены результаты исследований фракционирования изотопов при импульсной термоэмиссии примесей калия из поликристаллического вольфрама. Обнаружен большой коэффициент фракционирования изотопов калия $\alpha = 1,038$ в отношении к $\alpha = 1,021$ для поверхностного образца.

This work was supported by Scientific Research Program MR 1.5

Złożono w Redakcji 18 IV 1983 roku.

Institut Fizyki UMCS
Zakład Fizyki Jądrowej
Kierownik: doc. dr hab. Tomasz Goworek

Longin GŁADYSZEWSKI

**Badanie termicznych zależności parametrów funkcji statystycznych
opisujących szumy termoemisji jonowej potasu**

Probability and Spectral Density Function Characterizing
the Noise of Thermoemission of Potassium Ions
from Polycrystalline Tungsten

Исследование статистических функций шумов термоэмиссии
ионов калия

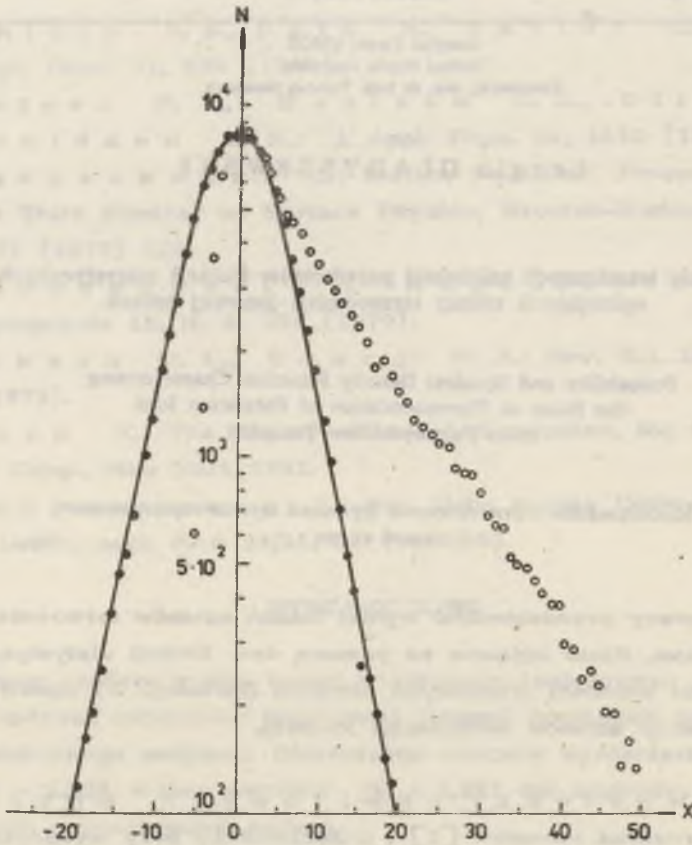
W pracy przedstawiono wyniki badań szumów termoemisji jonowej potasu. Szum opisano za pomocą dwu funkcji statystycznych: 1) rozkładu wartości chwilowych amplitud fluktuacji; 2) spektralnej gęstości mocy szumów termoemisji jonowej.

1. Wartości chwilowych amplitud stanowiły rozkład normalny [1], przechodzący przy wyższych temperaturach w rozkład emisji domieszek [2] postaci: e^{-Hx} (x - numer kanału analizatora lub amplituda impulsu).

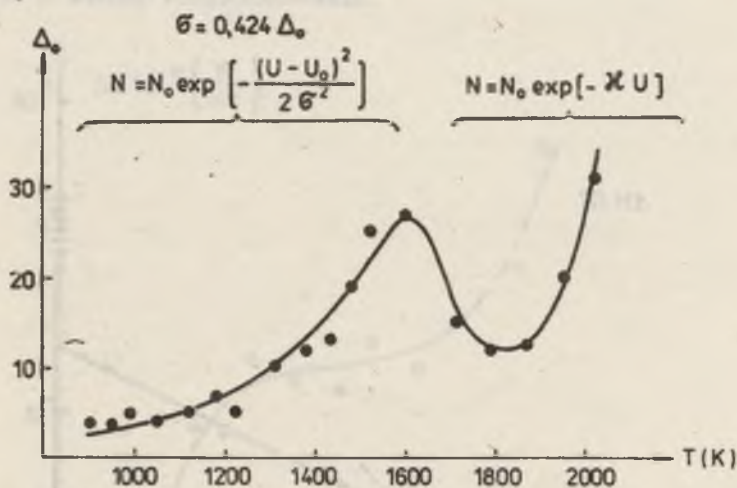
Zależności termiczne połówkowej szerokości rozkładu normalnego przedstawione są na ryc. 2.

Wyniki pomiarów wykreślone w układzie współrzędnych $\log(\Delta_c)^2$ jako funkcja odwrotności temperatury układały się wzdłuż linii prostych o nachyleniu równym $0,32 \pm 0,02$ eV. Ostatnią wielkość można traktować jako swoistą "energię aktywacji procesów generujących szumy":

$$\Delta_0^2 = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad \Delta_0 = 2,358 \delta \quad (1)$$



Ryc. 1. Rozkład chwilowych wartości amplitud szumu termoisji jonowej z powierzchni emitera (●) oraz rozkład niegaussowski amplitud (○) impulsowej termoisji domieszek potasu. X - numer kanału analizatora amplitud, N - liczba zebranych impulsów [2]



Ryc. 2. Zależność szerokości połówkowej rozkładu amplitud od temperatury. Wzory zapisane przy poszczególnych częściach opisują rozkłady amplitudowe. Rozkład niegaussowski pojawia się przy $T \gg 1600$ K. Jednostką Δ_0 jest liczba kanałów analizatora. Przy $T = 1500$ K, $\Delta_0 = 20$, co odpowiada fluktuacji rzędu 10^{-10} A

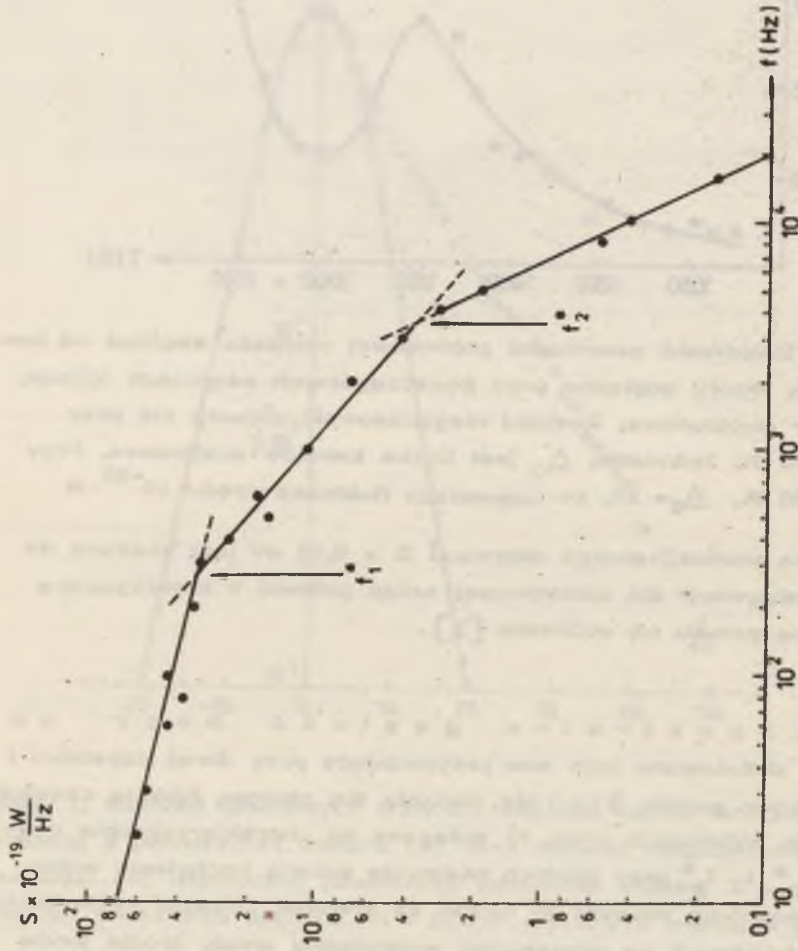
Uzyskana wartość energii aktywacji $E = 0,32$ eV jest zbliżona do energii aktywacji dla elektronowej emisji połowej z towarzyszącą adsorpcją potasu na wolframie [3].

2. Spektralna gęstość mocy szumów, definiowana jako moc przypadająca przy danej częstotliwości f na jednostkowe pasmo $\Delta f = 1$ Hz, okazała się złożoną funkcją częstotliwości.

Na wykresach (ryc. 3) widoczne są charakterystyczne częstotliwości f_1^* i f_2^* , przy których następuje zmiana nachylenia widma. Prawdopodobnie związać je można ze średnimi czasami życia atomów zaadsorbowanych na powierzchni wolframowej anody źródła jonów (aparatura, metody pomiarów i warunki eksperymentalne opisane są szczegółowo w publikacji autora [1]).

Podobne zależności uzyskiwano dla elektronowej emisji połowej [4].

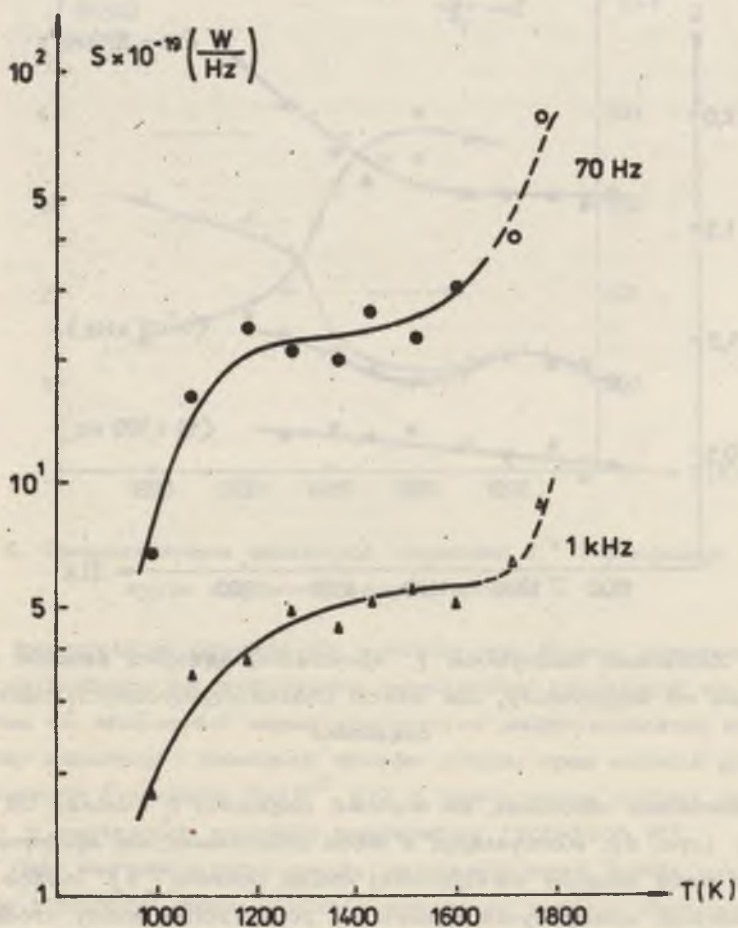
Moc szumów rejestrowanych na poszczególnych częstotliwościach jest rosnącą funkcją temperatury (ryc. 4).



Ryc. 3. Spektralna gęstość mocy szumu termoemisji jonowej potasu przy temperaturze

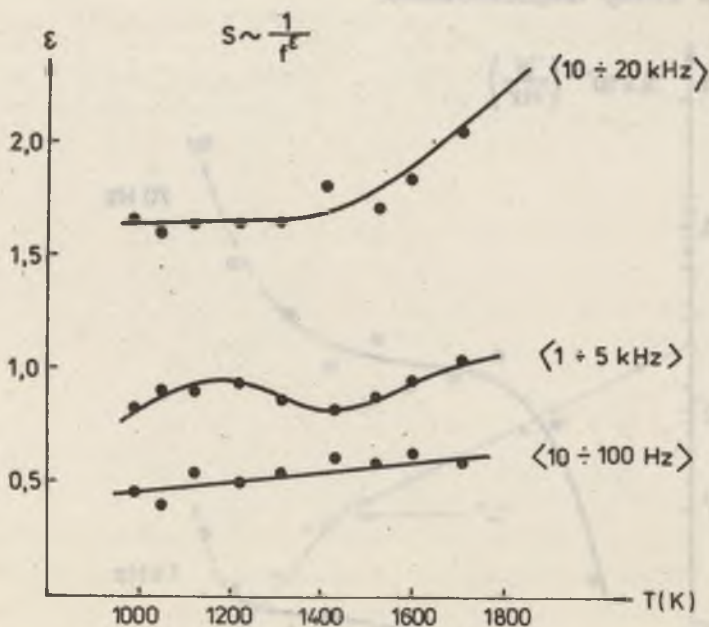
$T = 1520, \text{ K}$

Linia przerywana zaznaczono przebieg mocy szumów „przechodzących” w szumy niegaussowskie.



Ryc. 4. Zależność spektralnej gęstości mocy szumów termoisjii jonowej od temperatury wolframowego emitera jonów

Z przeprowadzonych badań wynika, że nachylenie poszczególnych części widma (\mathcal{E} na ryc. 5) nie zmienia się zbytnio wraz z temperaturą, jest ono charakterystyczne raczej dla poszczególnych fragmentów widma.

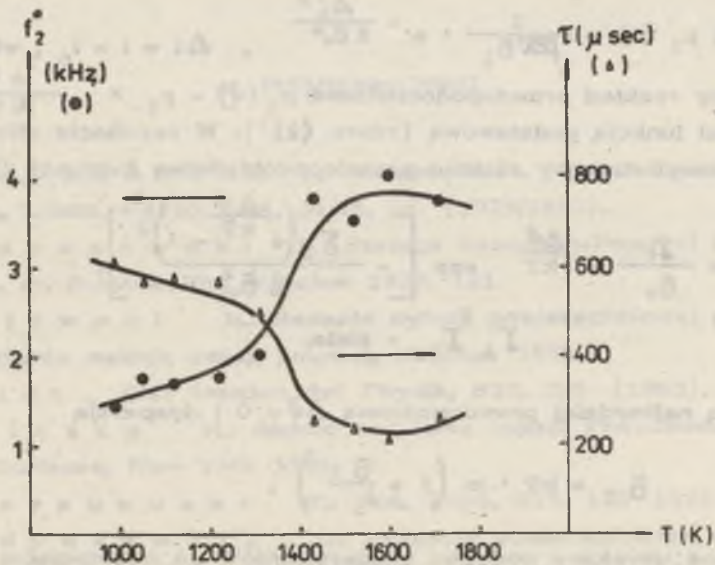


Ryc. 5. Zależność nachylenia ε spektralnej gęstości szumów emisji potasu od temperatury, dla trzech charakterystycznych zakresów częstości

Zauważono natomiast, że wartość częstości f_1 zależy od temperatury (ryc. 6). Korzystając z teorii stosowanej dla spektralnej gęstości mocy szumów elektronowej emisji polowej [3] można wyliczyć średnie czasy życia atomów na powierzchni anody źródła jonów: $f_1 = \frac{1}{2\pi\tau_1}$. Istnienie kilku częstości charakterystycznych f_i^* wskazuje na wieloskładnikową adsorpcję wpływającą na warunki emisyjne panujące na powierzchni emitera jonów.

Otrzymane z pomiarów średnie czasy życia atomów wskazują, że za załamania widma (ryc. 3) przy częstości f_2^* odpowiedzialne są zaadsorbowane atomy potasu (por. średnie τ w pracy [5]).

Natomiast niższa częstość graniczna f_1^* najprawdopodobniej związana jest z silnie adsorbowanymi atomami tlenu (por. energię adsorpcji tlenu na wolframie w pracy [6]).



Ryc. 6. Temperaturowa zależność częstości f_2^* i średniego czasu życia zaadsorbowanych atomów τ

Interpretacja uzyskanych wyników jest trudna, ponieważ procesy zachodzące na wolframowej powierzchni jonizującej są bardzo złożone: do złożoności samej powierzchni polikrystalicznej dochodzą procesy adsorpcji i desorpcji atomów potasu oraz molekuł gazów resztkowych (ciśnienie 2×10^{-7} Tr) z jednoczesną dyfuzją powierzchniową w warunkach wysokiej temperatury (900–2000 K).

Gdy na powierzchni anody termoemisyjnego źródła jonów następuje adsorpcja atomu obniżającego pracę wyjścia elektronu - następuje krótkotrwałe zmniejszenie natężenia prądu jonowego. Adsorpcja atomów tlenu powodująca lokalny wzrost pracy wyjścia prowadzi do chwilowego zwiększenia natężenia prądu jonowego. Stwierdzony gaussowski rozkład prawdopodobieństwa $p_1(i)$ wielkości fluktuacji może rodzić pytanie: jak zatem fluktuuje praca wyjścia powierzchni emitującej jony, jeśli wiadomo, że natężenie prądu jonów dodatnich zależy od pracy wyjścia zgodnie z zależnością Saha-Langmuira [7]:

$$i^+ = a \exp\left(\frac{e\psi}{kT}\right), \quad a = A e^{-\frac{eV}{kT}} \quad (2)$$

Zagadnienie można rozwiązać stosując aparat matematyczny dotyczący badania funkcji wielkości fluktuujących [8].

Jeśli $p_1(i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\bar{\sigma}_1} \cdot e^{-\frac{\Delta i^2}{2\bar{\sigma}_1^2}}$, $\Delta i = i - i_0$, wtedy poszukiwany rozkład prawdopodobieństwa $p_2(\psi) = p_1 \times \frac{d\psi}{d\psi}$, gdzie ψ jest funkcją podstawową (równ. (2)). W rezultacie otrzymuje się niesymetryczny rozkład prawdopodobieństwa fluktuacji $\Delta\psi$:

$$p_2(\psi) = \frac{\gamma_1}{\bar{\sigma}_1} e^{\frac{\Delta\psi}{kT}} \exp \left[-\frac{\gamma_2 \left(e^{\frac{\Delta\psi}{kT}} - 1 \right)^2}{2\bar{\sigma}_1^2} \right],$$

γ_1, γ_2 - stałe.

z wartością najbardziej prawdopodobną $\Delta\psi = 0$ i dyspersją

$$\bar{\sigma}_2 = kT \cdot \ln \left(1 + \frac{\bar{\sigma}_1}{i_0} \right).$$

Typowe dane uzyskane podczas eksperymentów są następujące: $i_0 = 10^{-8}$ A, $\bar{\sigma}_1 = 10^{-10}$ A, a w temperaturze $T = 1500$ K, $kT = 0,14$ eV, stąd wielkość $\bar{\sigma}_2$, która reprezentuje "kontrastowość" powierzchni (ze względu na różnice pracy wyjścia z różnych miejsc powierzchni) wynosi: $\bar{\sigma}_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ eV. Z publikacji poświęconych zmianie pracy wyjścia elektronów spowodowanej adsorpcją atomów wynika, że niejednorodność powierzchni może sięgać wartości kilku elektronowoltów w przypadku zlokalizowanej adsorpcji np. tlenu i atomów metali alkalicznych na powierzchni wolframu. W opisywanym przypadku mamy do czynienia z adsorpcją mobilną z powodu wysokich temperatur emitera jonów. Intensywna dyfuzja powierzchniowa zaadsorbowanych atomów sprawia, że praca wyjścia z różnych miejsc emitera ulega uśrednieniu.

Przedstawione wyniki pomiarów zostały ostatnio uzyskane przez autora na drodze badania rozkładów chwilowych wartości amplitud i spektralnej gęstości mocy szumów termoemisji jonowej potasu oraz badania zależności parametrów tych dwu funkcji statystycznych od temperatury (wg posiadanych informacji, pomiary tego typu nie były dotychczas nigdzie przeprowadzone i publikowane).

PIŚMIENNICTWO

1. G ł a d y s z e w s k i L.: Annales Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AAA, 34/35, 55 (1979/1980).
2. G ł a d y s z e w s k i L.: Surface Research-Proc. of the III Sem. on Surface Ph., Wrocław 1979, 121.
3. M ę c l e w s k i R.: Badanie dyfuzji powierzchniowej potasu na wolfrامية metodą emisji polowej, Wrocław 1971.
4. K l e i n t Ch.: Annalen der Physik, B10, 295 (1963).
5. K a m i n s k y M.: Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces, New York 1965.
6. W e i e r s h a u s e n W.: Ann. Phys. B15, 150 (1965).
7. G ł a d y s z e w s k i L.: Jonizacja powierzchniowa, w: Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów, pod red. W. Żuka, PWN, Warszawa 1980.
8. D a v e n p o r t W. B., R o o t W. L.: Introduction to the Theory of Random Signals and Noise, New York 1958.

SUMMARY

Distribution of the probability density function and spectral density function of the ion thermoemission noise were investigated.

It was found that the probability density function can be approximate by the Gaussian curve whereas the spectral density function - by the Lorentzian function with two characteristic frequencies which correspond to the presence of potassium and oxygen on the hot surface of tungsten filament. The activation energy of noise generation $E = 0,32$ eV has been determined.

РЕЗЮМЕ

Исследованы статистические функции шумов термоэмиссии ионов калия: амплитудное распределение и частотный спектр шумов.

Гауссовское амплитудное распределение вырождалось при больших температурах в спектр десорпции примесей. Спектральная плотность вида $S \sim \varphi^{-E}$ имела две характеристические частоты изменяющиеся при изменении температуры. Измерена энергия активации шумов $E = 0,32$ эв.

Praca finansowana z funduszy problemu MR 1,5

Złożono w Redakcji 18 IV 1983 roku.