

aus dem Quotienten des Ionenstromes und des Quantenstromes für jede einzelne Wellenlänge erhalten. Dabei betrug das Intensitätsverhältnis der schwächsten und stärksten verwendeten Linien rund 1 : 20. Im Bereich von der ersten Ionisierungsgrenze bis etwa 480 Å ändert sich σ_i nur wenig, im Gegensatz zu den Annahmen und Messungen von WEISSLER^{3, 4}. Inwieweit sich mit den aufgetretenen Streuungen Mehrfachanregungen, die zur Autoionisation führen, andeuten, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

⁴ G. L. WEISSLER, J. A. R. SAMSON, M. OGAWA u. G. R. COOK, J. Opt. Soc. Amer. **49**, 338 [1959].

Diffusion drei- und vierwertiger Spaltprodukt-Ionen in UO_2

Von F. SCHMITZ und R. LINDNER

Kernchemisches Institut der Technischen Hochschule, Göteborg, Schweden

(Z. Naturforsch. **16 a**, 1096—1097 [1961]; eingeg. am 24. Juli 1961)

Die Diffusion der Spaltedelgase in UO_2 ist mehrfach untersucht worden¹; über die Diffusion der nichtflüchtigen Spaltprodukte dagegen existieren nur wenige Angaben. Auch ihr Verhalten könnte von praktischer Bedeutung sein, nämlich wenn z. B. an Begrenzungen der Brennstoffzone Reaktionen eintreten, bei denen die Diffusion innerhalb des Oxydes der zeitbestimmende Faktor ist.

In vorliegender vorläufiger Notiz wird die Messung der Diffusion von Y-91, Zr-95 und Pm-147 im Temperaturbereich 1120—1450 °C beschrieben. Hierdurch sollte einerseits indirekt Aufschluß über das Verhalten des „Neutronengiftes“ Sm-149 erhalten werden, andererseits der Einfluß von Ionenradius und -ladung auf die Aktivierungsenergie der Diffusion untersucht werden.

Als Probekörper wurden UO_2 -Sintertabletten der AB Atomenergi, Stockholm, von 10 mm Durchmesser und 2 mm Dicke benutzt; ihre Dichte betrug bei den Versuchen mit Y-91 10,55 g/cm³; bei den Versuchen mit Zr-95 und Pm-147 10,66 g/cm³. Nach Planschleifen wurden diese Tabletten in üblicher Weise² mit dem von Radiochemical Centre, Amersham, praktisch trägerfrei bezogenen Leitisotop bedampft entsprechend einer Zählrate von etwa 50 000 ipm. (Zr-95 war vorher von Nb-95 mittels Ionenaustausch³ befreit worden.)

Nach dem Diffusionsversuch (in strömendem reinem Wasserstoff) wurde der Konzentrationsverlauf des Leitisotopes nach fraktionierter Abschleifung mittels einer geeigneten Apparatur⁴ bestimmt.

Danach kann der Konzentrationsverlauf nach Messungen der einzelnen Fraktionen (mit der Entfernung x

Aus gesonderten Messungen, die mit gleichen Monochromator-Spaltweiten und ebenfalls in der 1. Ordnung durchgeführt wurden, ergab sich für das 1. Ionisierungspotential (Grundzustand des Argonions) der Wert $(15,75 \pm 0,04)$ eV aus der Grenzwellenlänge (787 ± 2) Å in Übereinstimmung mit dem bekannten, spektroskopisch ermittelten Wert. Das bei 420 Å (29,5 eV) liegende, der Abtrennung eines s-Elektrons entsprechende Ionisierungspotential ($^2\text{S}_{1/2}$ -Zustand des Argonions, RÖNTGEN-Term M_1) konnte nicht beobachtet werden, da in diesem Bereich nur wenige hinreichend starke Spektrallinien verfügbar waren.

von der ursprünglichen Stirnfläche) direkt dargestellt werden und gemäß

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

der Diffusionskoeffizient D berechnet werden. Alternativ kann die jeweils auf der Tablette verbleibende Restaktivität A_x aufgetragen werden und — falls keine meßbare Strahlungsabsorption im Diffusionsmedium vorliegt — die Auswertung gemäß: $A_x/A_0 = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right)$ erfolgen.

Der theoretisch geforderte Konzentrationsverlauf war bei Sintertabletten innerhalb der ersten 1–3 μ annähernd erfüllt und der Koeffizient der Gitterdiffusion konnte berechnet werden; bei größeren Eindringtiefen dagegen war $\ln C$ nicht mehr proportional x^2 , sondern proportional x , was die ungefähre Abschätzung der Korngränzendiffusionskoeffizienten nach FISHER⁵ ermöglichte.

Y-91		Pm-147		Zr-95	
t (°C)	$D(10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1})$	t (°C)	$D(10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1})$	t (°C)	$D(10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1})$
1150	0,47	1120	0,36	1120	0,31
1200	1,03	1200	0,89	1200	1,07
1315	2,49	1298	3,94	1305	3,42
1420	8,15	1419	12,2	1410	13,2
1450	7,74				

Tab. 1. Gitter-Diffusion von Spaltprodukten in UO_2 -Sintertabletten.

Aus diesen Werten lassen sich die präexponentiellen Faktoren (D_0) und die Aktivierungsenergien (Q) der Temperaturfunktion $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ berechnen, die zusammen mit den Ionenradien⁶ in Tab. 2 wiedergegeben sind.

¹ Vgl. z. B. R. LINDNER, HJ. MATZKE u. F. SCHMITZ, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1042 [1960].

² R. LINDNER u. G. D. PARFITT, J. Chem. Phys. **26**, 182 [1957].

³ H. SANO u. R. SHIOMI, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 251 [1958].

⁴ R. LINDNER u. F. SCHMITZ, Z. Naturforsch., im Druck.

⁵ J. C. FISHER, J. Appl. Phys. **22**, 74 [1951].

⁶ W. H. ZACHARIASEN, Nat. Nucl. Energy Ser. Div. IV, Vol. **14 A**, S. 775.



Ionenradius (Å)	D_0 (cm ² sec ⁻¹)	Q (kcal Mol ⁻¹)
Y ³⁺ 0,88	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$46,4 \pm 2,3$
Pm ³⁺ 0,98	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$56,8 \pm 1,8$
Zr ⁴⁺ 0,77	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$59,2 \pm 1,2$
[U ⁴⁺ 0,93	0,23	$104,6 \pm 7,0^4]$

Tab. 2. Aktivierungsenergien der Diffusion in UO₂.

Die Abschätzung der Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion ergab bei Pm: 53 kcal Mol⁻¹, bei Zr: ~ 60 kcal Mol⁻¹.

Zur Röntgen-Fluoreszenz-Analyse dünner Legierungsschichten

Von J. CHARLES LLOYD und ARMIN SEGMÜLLER

IBM Research Center Yorktown Heights, N.Y.
und IBM Forschungslaboratorium Zürich

(Z. Naturforsch. 16 a, 1097—1098 [1961]; eingeg. am 17. August 1961)

Versucht man bei der RÖNTGEN-Fluoreszenz-Analyse von festen Legierungen eine einfache Beziehung zwischen der Konzentration C_i der i -ten Komponente und der Intensität N_i ihrer angeregten charakteristischen Strahlung zu finden, so stößt man auf das Problem der Absorption und Sekundäranregung. Eine theoretische Behandlung ist dabei nur unter starken Vereinfachungen möglich. Dagegen kann in hinreichend dünnen Schichten der Einfluß von Absorption und Sekundäranregung vernachlässigt werden^{1,2}, so daß dann ein einfacher Zusammenhang zwischen Intensität N_i einerseits und Konzentration C_i , Dichte ρ und Dicke D der Schicht andererseits besteht. Führt man nämlich in der von WEYL², SEEMANN, SCHMIDT und STAVENOW³ angegebenen Gleichung für die Intensität N_i (RÖNTGEN-Quanten/sec) der charakteristischen Strahlung der Wellenlänge λ_i

$$N_i = A_i C_i \rho \int_{\lambda_0}^{\lambda_{ki}} \mu_i(\lambda) N(\lambda) [1 - \exp(-\bar{\mu}(\lambda, \lambda_i) D)] \cdot (1/\bar{\mu}(\lambda, \lambda_i)) d\lambda \quad (1)$$

den Grenzübergang $D \rightarrow 0$ durch, so erhält man

$$N_i = G_i C_i \rho D$$

$$\text{mit} \quad G_i = A_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{ki}} \mu_i(\lambda) N(\lambda) d\lambda. \quad (2)$$

Hierbei ist A_i eine Geometrie- und Materialkonstante, $\mu_i(\lambda)$ der Absorptionskoeffizient der i -ten Komponente, $N(\lambda)$ die Zahl der in der Zeiteinheit einfallenden, anregenden RÖNTGEN-Quanten der Wellenlänge λ , λ_0 die kurzwellige Grenze und λ_{ki} die Absorptionskonstante; $\bar{\mu}(\lambda, \lambda_i)$ ist der die Konzentrationen und Absorptions-

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien bei den untersuchten Spaltprodukten mit den bei Spaltgasen erhaltenen Werten vergleichbar sind und daß die Aktivierungsenergien erwartungsgemäß mit Ionenradius und Ionenladung zunehmen. In den Aktivierungsenergien sind keine größeren Unterschiede zwischen Gitter- und Korngrenzendiffusion festzustellen.

Wir danken dem Schwedischen Rat für Atomforschung für Unterstützung, der AB Atomenergi (U. Runefors) für die Überlassung der Sintertabletten.

koeffizienten für λ und λ_i aller Komponenten, sowie Winkelfunktionen enthaltende „pauschale“ Absorptionskoeffizient der Probe. Da über $\bar{\mu}(\lambda, \lambda_i)$ der Integrand in Gl. (1) alle Konzentrationen enthält, ist eine strenge Auflösung von Gl. (1) nach der Konzentration C_i nicht möglich. Bei dem zu Gl. (2) führenden Grenzübergang fällt jedoch $\bar{\mu}$ heraus, so daß das Integral zu einer Materialkonstanten des Stoffes i wird, die nur von der spektralen Verteilung der anregenden Strahlung abhängt.

Um nach Gl. (2) aus der gemessenen Intensität N_i die Massenbelegung $C_i \rho D$ der i -ten Komponente einer dünnen Legierungsschicht zu bestimmen, muß G_i bekannt sein. G_i kann auf folgende Weise ermittelt werden:

1. An einer dünnen Schicht des reinen Stoffes wird die Intensität N_i gemessen und die Massenbelegung durch Wägung ermittelt, was einigen Aufwand erfordert.

2. G_i kann nach WEYL² durch Messung der Intensität N_i einer sehr dicken Probe des reinen Stoffes und numerische Auswertung der beiden Integrale in Gl. (1) für $C_i=1$, $D \rightarrow \infty$, und in Gl. (2) bestimmt werden. Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist durch die Unsicherheit der nach VICTOREEN⁴ berechneten Absorptionskoeffizienten und der gemessenen Intensitätsverteilung $N(\lambda)$ begrenzt.

Begnügt man sich mit einer Bestimmung der Konzentrationen C_i der Komponenten einer dünnen Schicht, so reicht die Kenntnis der Verhältnisse $G_i/G_k = \alpha_{ik}$ aus. Die Kalibrierungskonstanten α_{ik} können mit binären Eichschichten bekannter Zusammensetzung leicht ermittelt werden. Aus Gl. (2) folgt für 2 Komponenten 1, 2

$$N_1/N_2 = \alpha_{12} \cdot C_1/C_2 \quad \text{oder} \quad C_1 = N_1/(N_1 + \alpha_{12} N_2). \quad (3)$$

Für die Kalibrierung wurde die im folgenden beschriebene Methode erfolgreich angewandt. Zwei Metalle wurden im Verhältnis 1 : 1 abgewogen und chemisch gelöst. In die Lösung wurden kleine Filterpapierscheiben getaucht und anschließend getrocknet. Die so präparierten Eichproben wurden mit untergelegtem Glas von derselben Sorte wie die Schichtunterlagen in

¹ T. N. RHODIN, *Analyt. Chem.* **27**, 1857 [1955].

² R. WEYL, *Physikertagung*, Wiesbaden 1960; *Z. angew. Phys.* **13**, 283 [1961].

³ H. J. SEEMANN, G. SCHMIDT u. F. STAVENOW, *Z. Naturforsch.* **16 a**, 25 [1961].

⁴ J. A. VICTOREEN, *J. Appl. Phys.* **20**, 1141 [1949].