

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, *Anal. 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].



den Probenhalter des Spektrographen gelegt und gemessen. Der Untergrund wurde mit frischen Filterpapierscheiben in sonst gleicher Anordnung und unter denselben Glanzwinkeln gemessen und von der bei den Eichproben gemessenen Gesamtintensität abgezogen. Dadurch wurde neben dem eigentlichen Untergrund auch die von Verunreinigungen der Unterlage, des Filterpapiers und des Probenhalters mit den zu analysierenden Elementen herrührende zusätzliche Strahlung und der in der anregenden Strahlung enthaltene charakteristische Anteil gleicher Wellenlänge exakt erfaßt. Eine geringfügige Beeinflussung der Fluoreszenzstrahlung durch Absorption im Filterpapier konnte durch die am Ende dieser Notiz angegebenen Korrektur berücksichtigt werden. Die Verwendung von Lösungen verschiedenen Verdünnungsgrades gestattete eine Kontrolle der Linearität der Beziehungen (2) und (3).

Die Intensitäten wurden durch Zählen von jeweils 256 000 Impulsen bei den Eichproben gemessen. Im System Eisen–Nickel konnte α mit einer Genauigkeit von 0,6% bestimmt werden. Dies ermöglichte die Analyse von Eisen–Nickel-Schichten einer Dicke von ca. 1000 Å und einer Größe von etwa 1 cm² in etwa 10 Minuten und mit einer Genauigkeit

$$\Delta C \approx C(1-C) \cdot 0,015; \quad C = C_1 = 1 - C_2. \quad (4)$$

Wegen der Linearität von (2) kann das Verfahren auch auf ternäre und höhere Legierungen angewandt werden. Bei einer ternären Legierungsschicht erhält man für die C_i die Bestimmungsgleichungen

$$C_1 = N_1/S, \quad C_2 = \alpha_{12} N_2/S, \quad C_3 = \alpha_{13} N_3/S, \quad (5) \\ S = N_1 + \alpha_{12} N_2 + \alpha_{13} N_3 = G_1 \varrho D.$$

Die Kalibrierungskonstanten werden wie oben beschrieben in zwei der drei binären Randsysteme bestimmt. Die im dritten Randsystem bestimmte Konstante

dient wegen

$$\alpha_{12} \cdot \alpha_{23} = \alpha_{13} \quad (6)$$

der Kontrolle der Messungen.

Eine andere Möglichkeit, aus Gl. (1) eine einfache lineare Beziehung zu erhalten, ist die stark verdünnte Lösung der zu analysierenden Legierung in einem Lösungsmittel. Der „pauschale“ Absorptionskoeffizient $\bar{\mu}(\lambda, \lambda_i)$ ist dann praktisch allein durch das Lösungsmittel bestimmt und die Sekundäranregung wird ebenfalls vermieden. Ist nämlich

$$(\mu/\varrho)_L \gg C_i(\mu/\varrho)_i, \quad (7)$$

wo $(\mu/\varrho)_L$ der Massenabsorptionskoeffizient des Lösungsmittels und C_i die Konzentration der i -ten Komponente im Lösungsmittel ist, so hängt der Integrand in (1) ebenfalls nicht mehr von den Konzentrationen C_i ab und man erhält

$$N_i = G_i^* C_i \varrho$$

mit

$$G_i^* = A_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{ki}} \mu_i(\lambda) N(\lambda) [1 - \exp(-\bar{\mu}_L D)] \cdot (1/\bar{\mu}_L) d\lambda. \quad (8)$$

Bei Analyse wäßriger Lösungen macht man zweckmäßigerweise $\bar{\mu}_L D \gg 1$ und erhält dann in guter Näherung

$$N_i = G_i C_i \varrho (1/\bar{\mu}_L). \quad (9)$$

Bei Verwendung von Filterpapier als „Lösungsmittel“ erhält man dagegen

$$N_i = G_i C_i \varrho D [1 - \exp(-\bar{\mu}_P D)] / (\bar{\mu}_P D). \quad (10)$$

Die Absorption im Filterpapier, $1 - \exp(-\bar{\mu}_P D)$, kann mit einer beliebigen Probe und einem darunter gelegten Filterpapier leicht für die verschiedenen charakteristischen Wellenlängen bestimmt werden.

Für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten danken wir Herrn R. MEILI und Herrn M. SCHÖNBÄCHLER.

Ein Beitrag zur Auswertung der kontinuierlichen Röntgen-Kleinwinkelstreuung monodisperser verdünnter Systeme

Von O. BRÜMMER und P. KLIMANEK *

Institut für experimentelle Physik der Universität Halle
(Z. Naturforsch. 16 a, 1098–1100 [1961]; eingeg. am 13. März 1961)

Es werden die mathematischen Grundlagen einer rechnerischen Methode zur Partikelformbestimmung aus der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung monodisperser, verdünnter Systeme angegeben. Das Verfahren kann auf einen Vergleich der experimentellen Intensitätsverteilung mit theoretisch berechneten Streukurven verzichten und stützt sich allein auf gewisse Streukurvenparameter, wie Streumassenradius für Volumen-

oder Querschnittsstreuung (Stäbchen), Teilchenvolumen oder -querschnitt usw. Ihre Gewinnung kann nach dem gegenwärtigen Stand der Kleinwinkeltechnik als hinreichend genau angesehen werden. Das Verfahren wird für Rotationsellipsoide und elliptische Zylinder durchgeführt. Zum Beleg für die Berechtigung der Methode dient ein Vergleich der von KRATKY und Mitarbeitern am γ -Globulin gewonnenen Ergebnisse mit dem Resultat, das die rechnerische Methode liefert. Dabei ergibt sich praktisch vollständige Übereinstimmung.

Eine der Hauptaufgaben der Auswertung von Kleinwinkelstreuungsdiagrammen monodisperser verdünnter Systeme besteht darin, aus der experimentell ermittelten Winkelabhängigkeit der Streuintensität die geometrische Form der streuenden Partikeln abzuleiten. Ohne auf die in der Literatur¹ ausführlich behandelte Problematik die-

* P. KLIMANEK jetzt am Institut für Metallkunde und Materialprüfung der Bergakademie Freiberg.

¹ R. HOSEMAN, Erg. exakt. Naturw. 24, 142 [1951]. — R. HOSEMAN u. F. MOTZKUS, Makromol. Chem. 39, 79 [1960]. — A. GUINIER u. G. FOURNET, Small-Angle Scattering of X-

Rays, J. Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall Ltd., London 1955. — W. W. BEEMAN, P. KAESBERG, J. J. ANDEREGG u. M. B. WEBB, in Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin 1957, Bd. 22. — O. KRATKY, Angew. Chem. 72, 467 [1960]; Makromol. Chem. 35 A, 12 [1960].