

Gestörte Diffusion von Argon in neutronenbestrahltem Kaliumchlorid

M. MÜLLER und F. W. FELIX

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1892—1896 [1970]; eingegangen am 21. September 1970)

The influence of the neutron dose, the neutron spectrum and the sample preparation on Argon diffusion in neutron-irradiated KCl crystals was investigated. No effect of the concentration of the rare gas atoms none of any other aliovalent atoms produced by nuclear reactions was observed. However radiation damage introduced by the fission neutrons seemed to influence the diffusion behavior. This radiation-damage could be annealed in the presence of thermal or slow epithermal neutrons. Lattice defects which are developed by cleaving of the crystals influenced the gas diffusion too.

Einleitung

Die bisherigen Untersuchungen der Edelgasdiffusion in neutronenbestrahltem Kaliumchlorid haben ergeben, vgl. SCHMELING¹ und FELIX², daß die Beweglichkeit der Edelgase empfindlich von der Bestrahlungsdosis abhängt, wobei die Interpretation der meisten Entgasungsisothermen nicht mehr entsprechend dem zweiten Fickschen Gesetz möglich war (nichtideale Diffusion). Eine befriedigende Erklärung dieses anomalen Diffusionsverhaltens wie auch der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten (Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen größer als bei hohen Temperaturen) gelang GAUS³ durch die Annahme einer zusätzlichen Wechselwirkung des Edelgases mit Gitterdefekten, demzufolge unter bestimmten Voraussetzungen auch eine Abhängigkeit von der Edelgaskonzentration zu erwarten ist⁴.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Interpretation der Kinetiken z. B. nach dem zweiten Fickschen Gesetz nicht vorgenommen. Dagegen ließen sich durch Vergleiche verschiedener Isothermen Parameter isolieren, die einen Einfluß auf die Beweglichkeit des Edelgases hatten. Dabei konnte eine Abhängigkeit der Entgasung von der Neutronendosis und dem -spektrum sowie der thermischen Vorbehandlung der KCl-Einkristalle festgestellt werden.

Experimentelles

a) Versuchsmaterial und Bestrahlung

Als Versuchsmaterial dienten kommerziell erhältliche aus suprapurem Ausgangsmaterial hergestellte würfelförmige KCl-Einkristalle (Fa. Dr. K. Korth, Kiel) mit einer Kantenlänge von 1 cm, die aus einer Charge stammten. Nach längerer Temperung bei 600 °C wurden aus ihnen mittels einer Rasierklinge kleinere würfelförmige Proben (Kantenlänge 0,31 cm) abgespalten, die dann im Berliner Reaktor (BER) zur Bestrahlung kamen. Durch Verwendung von Neutronenabsorbieren bzw. durch Wechsel der Bestrahlungsposition ließ sich das Neutronenspektrum verändern. Die meisten Bestrahlungen erfolgten im Zentralkanal, ZOW 3, dessen Daten lauten:

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{th}} &= 8,7 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}, \\ \Phi_s &= 8,7 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}, \\ \Theta &= 0,95 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}, \\ D l_\gamma &= 1,25 \cdot 10^7 \text{ r/h}, \\ T &= 80 \text{ }^\circ\text{C}.\end{aligned}$$

Mittels einer 1 mm Cd-Abschirmung konnte der thermische Fluß um den Faktor 10^{-5} verringert werden. Zusätzlich ließ sich noch durch einen 1 mm B-Absorber eine Flußdepression von 10^{-1} für epithermische Neutronen (0,4–1 eV) erreichen.

Um auch einen zum Spaltneutronenfluß relativ hohen thermischen Neutronenfluß zu erhalten, wurde ein Teil der Bestrahlungen in der waagerechten thermischen Säule des BER durchgeführt. Für diese Position lauten die Daten:

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{th}} &= 2,1 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}, \\ \Theta &= 2 \cdot 10^{10} \text{ n/cm}^2 \text{ s}, \\ \Phi_s &\approx 10^{-3} \cdot \Phi_{\text{th}}, \\ D l_\gamma &= 2,5 \cdot 10^5 \text{ r/h}.\end{aligned}$$

Als Folge der Kernreaktionen $\text{K } 39 \text{ (n, p) Ar } 39$, $\text{K } 41 \text{ (n, p) Ar } 41$, $\text{Cl } 37 \text{ (n, } \gamma \text{) Cl } 38$ $\xrightarrow{\beta^-}$ $\text{Ar } 38$ besaßen die Proben nach der Bestrahlung Edelgaskonzentrationen bis zu 10^{-6} At.-Prozent.

² F. W. FELIX, Proc. Brit. Cer. Soc. **9**, 273 [1967]; HMI-B 93, Juni 1970, 78 ff.

³ H. GAUS, Z. Naturforsch. **20 a**, 1298 [1965].

⁴ H. GAUS, Z. Naturforsch. **23 a**, 985 [1968].

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. F. W. FELIX, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie, D-1000 Berlin 39, Glienicker Straße 100.

¹ P. SCHMELING, Phys. Stat. Sol. **11**, 175 [1965]; **20**, 597 [1967]; J. Phys. Chem. Sol. **28**, 1185 [1967].



b) Die Diffusionsapparatur

Um möglichst genaue Aussagen über den Verlauf der Diffusionskinetiken zu erhalten, erwies es sich als notwendig, eine kontinuierlich arbeitende Versuchsapparatur zu verwenden, deren schematischer Aufbau in Abb. 1 dargestellt ist.

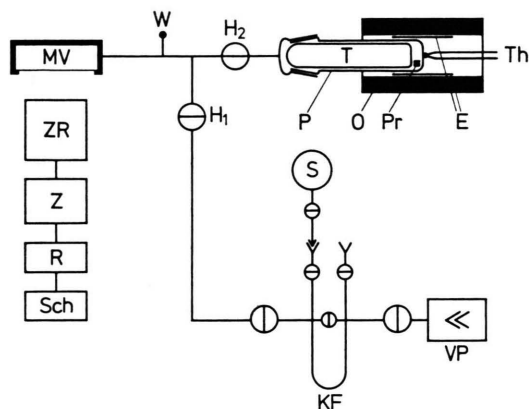


Abb. 1. Schema der Meßanordnung. MV=Meßvolumen mit Al-Folie, ZR=Zählrohr, Z=Zähler, R=Rate-meter, Sch=Schreiber, KF=Kohle-falle, VP=Vorvakuum-pumpe, P=Probenrohr mit einem Totvolumen T und Probe Pr, Th=Thermoelement, E=Eisenrohr im Roh-rofen O zur Glättung des Temperaturprofils, W=Wärmeleitungsmanometer, S=Standardmeßkammer.

In dem durch ein Totvolumen T besonders klein gehaltenen Raum des Probenrohrs P befand sich die bestrahlte Probe Pr, die mit dem Rohrofen O auf die Meßtemperatur gebracht werden konnte. Zur Temperaturmessung diente ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement, dessen Lötstelle direkt an das Probenrohrgeende gepreßt war und somit in unmittelbarer Nähe der Probe lag. An das Probenrohr schloß sich ein Meßvolumen MV mit einem 0,07 mm dicken Al-Fenster vakuumdicht an. Vor Meßbeginn wurde das gesamte System evakuiert (<1 Torr), dann die Verbindung zur Vorvakuum-pumpe VP unterbrochen. Bei diesem geringen Druck wurde beobachtet, daß das aus der Probe herausdiffundierte Edelgas innerhalb relativ kurzer Zeit (<1 Minute) stationär im Gefäßsystem verteilt war.

Die Aufnahme der Gasabgabekinetiken erfolgte mit einem vor dem Aluminiumfenster befindlichen Methan-durchflußzählrohr ZR durch Bestimmung der Aktivität des radioaktiven Edelgases in dem Meßvolumen. Die der Gasmenge proportionalen Zählraten wurden mit einem Ratemeter R gemittelt und kontinuierlich über einen Schreiber Sch registriert.

Nach Beendigung des Versuchs ließ sich das gesamte akkumulierte Gas mit einer Kohle-falle KF bei 80 °K (flüssige Luft) adsorbieren und durch Erhitzen der Kohle-falle in eine vorher evakuierte Standardmeßkammer S überführen. Durch anschließendes Aufschmelzen der Probe wurde die restliche Gasmenge herausgetrieben und ebenfalls in eine Standardmeßkammer gesaugt.

Die Messung der β -Aktivität beider Meßkammern erfolgte an einem Standardmeßplatz, voraus sich der bis zum Versuchsende aus dem Kristall herausdiffundierte Bruchteil F_1 an Gas ergab.

Mit F_1 und der aus der aufgenommenen Zählratenkurve ermittelten Zählrate Z_1 bei Versuchsende zur Zeit t_1 bzw. Z zum Zeitpunkt t ergibt sich die gesamte Gasabgabekinetik zu

$$F(t) = \frac{F_1 Z(t)}{Z_1} \cdot \exp\{-\lambda(t_1 - t)\}$$

λ = Zerfallskonstante des radioaktiven Gases.

Ergebnisse

a) Der Einfluß der Probenpräparation

Hierzu wurden an verschiedenen Proben unter Konstanzhaltung aller bekannten Parameter (Bestrahlungsdosis, Neutronenspektrum, Bestrahlungstemperatur, Meßtemperatur) miteinander vergleichbare Kinetiken aufgenommen, aus denen sich entnehmen läßt, vgl. Abb. 2, daß die thermische bzw.

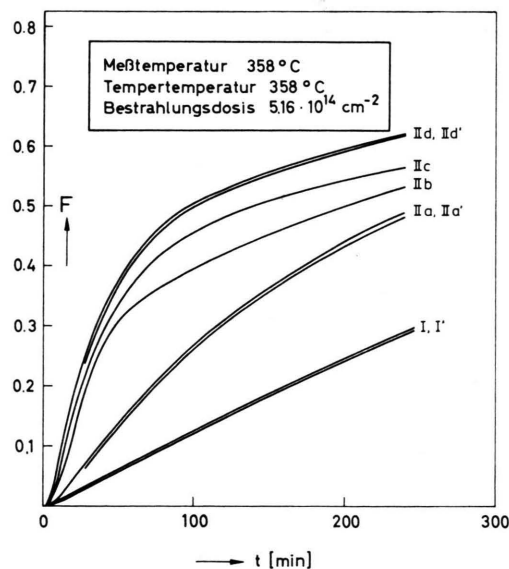


Abb. 2. Der Einfluß der Probenpräparation. Kinetiken von Proben, die aus dem Einkristall I bzw. II abgespalten wurden. I, I', IIa, IIa' ungetempert, IIb 5,5 h bei 358 °C getempert, IIc 16 h bei 358 °C getempert, II, IIb' 70 h bei 358 °C getempert.

mechanische Vorbehandlung der Kristalle von entscheidender Bedeutung für das Diffusionsverhalten des Edelgases ist. Obwohl die vermessenen Proben aus der gleichen Charge stammten, zeigte sich gute Übereinstimmung der Isothermen nur an solchen Proben, die jeweils aus dem gleichen größeren Ein-

kristall abgespalten wurden und anschließend die gleiche thermische Vorbehandlung erhalten hatten. Mit wachsender Temperzeit und Tempertemperatur oberhalb 300 °C konnte unabhängig von der Bestrahlungsdosis sowie der Abkühlungsgeschwindigkeit der getemperten Proben eine beschleunigte Entgasung beobachtet werden. Da der größere Einkristall ebenfalls getempert war, läßt sich die verzögerte Gasabgabe in den ungetemperten Meßproben nur auf die beim Spalten erzeugten strukturellen Veränderungen im Kristall zurückführen.

b) Der Einfluß der Bestrahlungsdosis und des Neutronenspektrums

Für diese Untersuchungen wurde eine Anzahl gleichartig vorbehandelter Proben, die aus einem größeren Einkristall stammten und demzufolge für vergleichende Messungen geeignet waren, entsprechend den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen im BER bestrahlt.

Anschließend erfolgte an diesen Kristallen bei gleicher Temperatur die Aufnahme der in Abb. 3 gezeigten Diffusionskinetiken. Es ist bezüglich der Dosis der schnellen Neutronen ein systematischer Gang zu erkennen, während eine Abhängigkeit von der Edelgaskonzentration und von der kernchemischen Dotierung (S^{2-} , Ca^{2+}) nicht vorzuliegen scheint.

In einer weiteren Meßreihe, vgl. Abb. 4, wurde beobachtet, daß auch die während der Bestrahlung vorhandenen thermischen und epithermischen Neu-

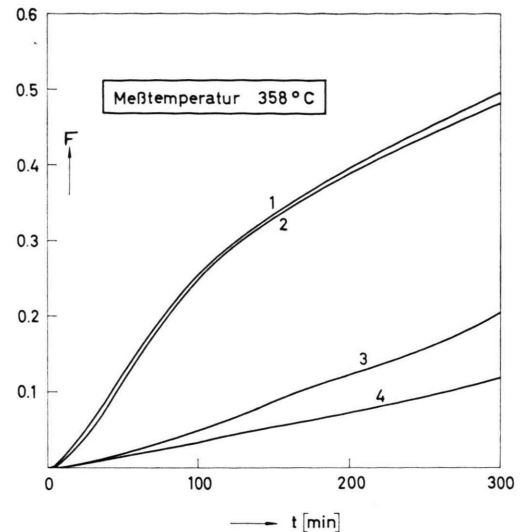


Abb. 3. Der Einschluß des Neutronenspektrums auf die Gasabgabekinetik (Bestrahlungsbedingungen in Tab. 1).

tronen die Diffusionsisotherme beeinflussen. Ihre Konzentration ließ sich jeweils bei konstantem Spaltneutronenfluß mit geeigneten Absorbern (Cd, B) verringern. Die Kinetiken zeigen deutlich mit wachsender thermischer bzw. epithermischer Neutronendosis eine beschleunigte Gasabgabe. Bemerkenswert ist hierbei, daß ein derartiger Effekt unter den in Tab. 1 angegebenen Versuchsbedingungen, bei denen ebenfalls eine erhöhte thermische Neutronendosis vorlag, nicht gemessen wurde, vgl. Kurve 1 und 2 in Abb. 3. Die Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens besteht darin, daß bei diesen Ver-

Nr.	Bestrahlungsbedingungen	Anzahl erzeugter Atome/l KCl * Ar	S	Ca	Spaltneutronendosis $\Phi_s t$ [cm ⁻²]	Gammadosis [r]
1	100 h in Pos. 4 der waagerechten thermischen Säule, anschl. 10 min in 1 mm Cd-Umhüllung im ZOW 3	$8,48 \cdot 10^{13}$	$8,44 \cdot 10^{13}$	$4,05 \cdot 10^{13}$	$8,35 \cdot 10^{14}$	$3,25 \cdot 10^7$
2	16 min im ZOW 3 in 1 mm Cd-Hülle	$4,45 \cdot 10^{12}$	$9,6 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^6$	$8,35 \cdot 10^{14}$	$3,3 \cdot 10^6$
3	24 h im ZOW 3	$1,62 \cdot 10^{14}$	$8,64 \cdot 10^{13}$	$4,15 \cdot 10^{13}$	$7,42 \cdot 10^{16}$	$2,88 \cdot 10^8$
4	50 h im ZOW 3 in 1 mm Cd	$8,32 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^9$	$8,6 \cdot 10^8$	$1,54 \cdot 10^{17}$	$6,25 \cdot 10^8$

Tab. 1. Daten der Diffusionskinetiken in Abb. 3.

* Die Konzentrationen wurden mit den über das Reaktorspektrum gemittelten Wirkungsquerschnitten errechnet.

Reaktionen mit Spaltneutronen: K 39 (n,p) Ar 39 $\sigma_s = 71$ mb⁵; K 41 (n,p) Ar 41 $\sigma_s = 2,73$ mb⁶.

Reaktionen mit therm. Neutronen: Cl 37 (n, γ) Cl 38 $\xrightarrow{\beta}$ Ar 38 $\sigma_{th} = 560$ mb; K 41 (n, γ) K 42 $\xrightarrow{\beta}$ Ca 42 $\sigma_{th} = 1000$ mb; Cl 35 (n,p) S 35 $\sigma_{th} = 190$ mb.

⁵ R. BASS, H. P. HAENNI, T. W. BONNER u. F. GABBARD, Nucl. Phys. **28**, 478 [1961]. — R. BASS, U. FANGER u. FATMA M. SALEH, Nucl. Phys. **56**, 569 [1964].

⁶ T. LAGERWALL, Z. Naturforsch. **20a**, 1583 [1965].

suchen die Kristalle eine hohe thermische Neutronendosis *vor* der Bestrahlung mit Spaltneutronen erhielten.

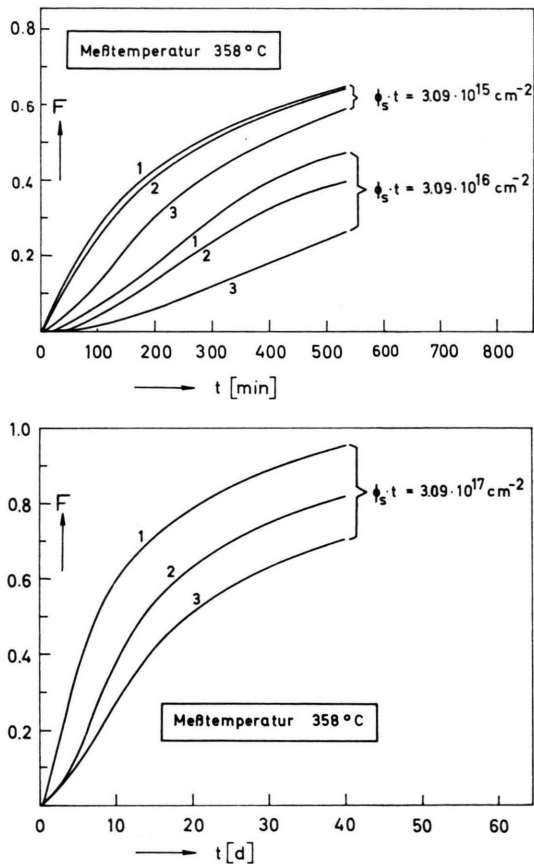


Abb. 4. Die Veränderung der Gasabgabekinetik 1 durch Verwendung eines Cd-Absorbers (Kurve 2) bzw. eines B-Absorbers (Kurve 3).

Schlußfolgerungen

1. Aus der Unabhängigkeit der Kinetik von der Argonkonzentration resultiert, daß das von Gaus diskutierte Fallenmodell⁴, nach dem Edelgasatome in Defekten Zweierassoziat bilden sollen, für die Deutung der dosisabhängigen Kinetiken nicht in Frage kommt. Vielmehr scheint das Diffusionsverhalten weiterhin mit dem einfachen Fallenmechanismus (GAUS³: Edelgasatom assoziiert mit Gitterdefekt ohne Zweierassoziatbildung) interpretierbar zu sein.

Danach soll bei Annahme einer Wechselwirkung mit punktförmigen Gitterdefekten deren Konzentration $[T]$ wesentlich größer als die Edelgaskonzentration $[E]$ sein (monomolekulare Reaktion)⁷. Erst bei vergleichbaren Konzentrationen wäre ein konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient zu erwarten (bimolekulare Reaktion):

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + ([T] - [E])/k},$$

k = temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante der Reaktion $E + T \rightleftharpoons ET$.

2. Eine durch die Bestrahlungsdotierung veränderte Argonbeweglichkeit ist wegen der wesentlich größeren im ppm-Bereich liegende natürlichen Verunreinigung an zweiwertigen Ionen nicht zu erwarten und wurde nicht gefunden. Dies konnte zumindest für die Kationendotierung mittels Leitfähigkeitsmessungen überprüft werden, da nach Reaktorbestrahlung und kurzzeitiger Temperung gegenüber unbestrahlten Proben keine Leitfähigkeitsänderungen vorlagen (vgl. hierzu auch KALBITZER⁸).

3. Aus der Abhängigkeit der Diffusionsisothermen von der Spaltneutronendosis folgt, daß der durch die schnellen Neutronen erzeugte Strahlenschaden die Beweglichkeit des Edelgases beeinflusst. Hochenergetische Atome, die ihre Energie von mehr als 50 keV in Form von Stoßkaskaden im Gitter dissipieren und dadurch Strahlenschäden hervorrufen, können über die (n, p) -Bildungsreaktionen des Argons sowie durch elastischen Stoß mit schnellen Neutronen erzeugt werden.

Nun wird auch das eigenartige Diffusionsverhalten gegenüber thermischen und langsamen epithermischen Neutronen verständlich. Ihre Anwesenheit verursacht eine beschleunigte Gasabgabe, woraus auf eine Ausheilung des Strahlenschadens geschlossen werden muß, die aber nicht durch elastischen Stoß der thermischen bzw. epithermischen Neutronen mit den Gitteratomen erfolgt (Gitteratome besitzen schon thermische Energie). Vielmehr scheinen hier die über (n, γ) -Reaktionen gebildeten Atome [im wesentlichen $\text{Cl } 35 (n, \gamma) \text{ Cl } 36$ $\sigma_{\text{th}} = 30 \text{ b}$], deren Rückstoßenergie etwa 1 keV beträgt, diese Ausheilung zu bewirken (irradiation annealing).

4. Die durch die Kristallsplattung erzeugten Gitterfehler scheinen ebenfalls die Edelgasdiffusion zu be-

⁷ Bei Wechselwirkung mit ausgedehnten Gitterdefekten muß deren Gesamtvolumen V bzw. -oberfläche F groß gegen das entsprechende V bzw. F aller Argonatome sein, wenn eine monomolekulare Reaktion vorliegen soll.

⁸ S. KALBITZER, Z. Naturforsch. **17 a**, 1071 [1962].

einflussen. In der Hauptsache entstehen dabei als Folge der mechanischen Deformation Leerstellenagglomerate⁹, die bei Temperung als Leerstellenquellen wirksam sind. Demzufolge konnte auch an ungetemperten eine höhere Leitfähigkeit als an ge-

temperten Proben beobachtet werden, woraus sich eine erhöhte Kationenleerstellenkonzentration in ungetemperten Kristallen ergibt, die eine verringerte Beweglichkeit der Edelmetallatome verursacht¹⁰.

⁹ F. FRÖHLICH u. P. GRAU, Phys. Stat. Sol. **8**, 917 [1965].

¹⁰ F. W. FELIX u. M. MÜLLER, wird veröffentlicht.

Untersuchung zur Keimbildung von Gold auf NaCl-Einkristallspaltflächen im Ultrahochvakuum

H. SCHMEISSER und M. HARSDORFF

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1896—1905 [1970]; eingegangen am 24. Juli 1970)

The present paper presents the results of an investigation of the nucleation process during the formation of evaporated gold films on UHV cleaved rocksalt single crystals. The dependence of the nucleation rate and the sticking coefficient on the substrate temperature and deposition rate has been studied in detail. The results are interpreted in terms of a kinetic nucleation model. It is shown that this interpretation based upon atomistic considerations is successful and allows to determine the main model parameters, such as the binding energy of the single atom to the substrate or the activation energy of surface diffusion. An upper limit can be given for the jump distance of the single atom.

Untersuchungen des Epitaxieverhaltens von Goldaufdampfschichten auf Alkalihalogeniden im UHV hatten u. a. das wesentliche Ergebnis, daß für die Ausbildung der Orientierungseigenschaften dem Keimbildungsprozeß eine entscheidende Bedeutung zukommt. Eine mittlere Schichtdicke von weniger als 20 Å reicht bereits aus, die Eigenschaften der Schicht vorzugeben und das Kondensat bei weiterer Bedampfung weitgehend unabhängig von den experimentellen Parametern eigengesetzlich weiterwachsen zu lassen¹. Um zu einem umfassenden Verständnis der an der Schichtentstehung beteiligten Prozesse zu gelangen, ist es daher notwendig, die Vorgänge während des frühesten Wachstumsstadiums zu untersuchen.

Die Bemühung um das Verständnis dieser Prozesse hat zur Formulierung verschiedener Theorien geführt, die sich in der Art der Beschreibung grundsätzlich unterscheiden: Einerseits wird eine phänomenologische Beschreibung auf Grund der Thermodynamik versucht^{2,3}, während andererseits rein

mikroskopisch-atomische Betrachtungen durchgeführt werden^{4,5,6,7}.

Auch die bisherigen experimentellen Ergebnisse auf diesem Gebiet unterscheiden sich erheblich. Während z. B. INUZUKA und UEDA⁸ praktisch überhaupt keine Abhängigkeit der Keimdichte von Zeit, Aufdampfrate und Unterlagetemperatur gefunden haben, berichtet POPPA von einer Variation über mehrere Größenordnungen⁹.

In der vorliegenden Arbeit wird das früheste Wachstumsstadium an der Substanzkombination Au/NaCl unter den sauberen Bedingungen des Ultrahochvakuums untersucht. Das gewonnene experimentelle Material wird anschließend mit den Aussagen der kinetischen Keimbildungstheorie verglichen.

I. Durchführung der Untersuchungen

Die Experimente wurden in derselben UHV-Aufdampfanlage durchgeführt wie die bereits zitierten Epitaxieexperimente von ADAM. Die Beschreibung

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. HARSDORFF, Institut für Angewandte Physik, D-2000 Hamburg 36, Jungiusstraße 11.

¹ R. W. ADAM, Z. Naturforsch. **23 a** 1526 [1968].

² R. BECKER u. W. DÖRING, Ann. Phys. **24**, 719 [1935].

³ J. P. HIRTH u. G. M. POUND, Condensation and Evaporation, Pergamon Press, London 1963.

⁴ J. FRENKEL, Z. Phys. **26**, 117 [1924].

⁵ G. ZINSMEISTER, Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1966.

⁶ G. ZINSMEISTER, Thin Solid Films **2**, 497 [1968].

⁷ M. HARSDORF, Z. Naturforsch. **23 a**, 1253 [1968].

⁸ T. INUZUKA u. R. UEDA, Surface Sci. **8**, 445 [1967].

⁹ H. POPPA, J. Appl. Phys. **38**, 3883 [1967].