

## NOTIZEN

### Reversed Isotope Dependence for Hydrogen Diffusion in Palladium

J. VÖLKL, G. WOLLENWEBER, K.-H. KLATT,  
and G. ALEFELD

Institut für Festkörperforschung, Kernforschungsanlage Jülich

(Z. Naturforsch. **26 a**, 922–923 [1971]; received 9 February 1971)

*Herrn Prof. Dr. N. Riehl, der wesentliche Beiträge  
zur Protonendiffusion im Eis geleistet hat,  
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Gorsky-effect measurements applied to H and D in Pd show that D diffuses faster than H in the temperature range from about  $-60^{\circ}\text{C}$  to  $200^{\circ}\text{C}$ . The diagonal components of the dipolemoment tensor has been estimated as 3.5 eV.

Classical rate theory predicts<sup>1,2</sup> that light isotopes diffuse faster than the heavier ones. This prediction is quite generally observed for heavy isotopes. Also for light isotopes like H and D in V, Nb and Ta this prediction is valid, although classical rate theory can not explain the experimental data otherwise<sup>3</sup>. In contrast to these observations BOMHOLDT and WICKE<sup>4</sup> and HOLLECK and WICKE<sup>5</sup> report diffusion measurements of H and D in Palladium which show the reversed isotope dependence. It therefore was of particular interest to apply the recently developed method for diffusion measurements, based on the Gorsky effect<sup>3,6</sup>, to Pd.

The samples were coiled polycrystalline springs with wire diameter 0.5 mm. They were copperplated in order to slow down the hydrogen loss, subsequently outgassed at  $450^{\circ}\text{C}$  and charged by exposure to clean hydrogen gas. The concentrations ranged from 0.2 to 0.6 atom-%. More experimental details are given in Ref.<sup>3</sup>.

The results are plotted in Fig. 1 showing the reversed isotope dependence for the temperature range investigated. The diffusion coefficients can be represented by the relations

$$D_{\text{H}} = (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \exp[-(0.226 \pm 0.006)/kT]$$

$$D_{\text{D}} = (1.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \exp[-(0.206 \pm 0.007)/kT]$$

where  $D$  is measured in  $\text{cm}^2/\text{sec}$  and  $kT$  in eV.

Reprints request to Dr. J. VÖLKL, Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

<sup>1</sup> C. Wert and C. ZENER, Phys. Rev. **76**, 1169 [1949].

<sup>2</sup> G. H. VINEYARD, J. Phys. Chem. Solids **3**, 121 [1957].

<sup>3</sup> G. SCHAUMANN, J. VÖLKL, and G. ALEFELD, Phys. Stat. Sol. **42**, 401 [1970].

<sup>4</sup> G. BOMHOLDT and E. WICKE, Z. Physik. Chem. N. F. **56**, 133 [1967].

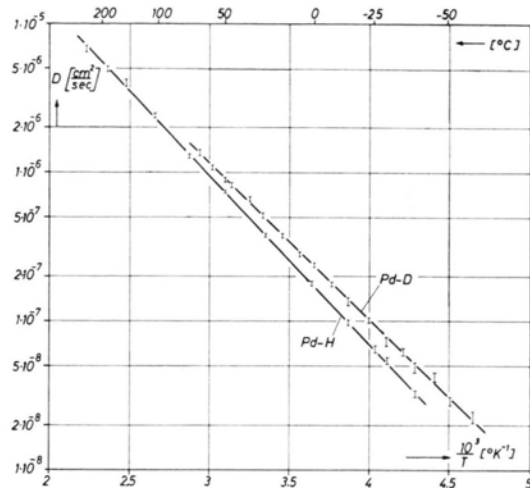


Fig. 1. Logarithm of the diffusion coefficient of H and D in Pd as a function of the reciprocal temperature.

The diffusion coefficient for hydrogen agrees very well with that determined by HOLLECK<sup>7</sup> at higher temperatures ( $245^{\circ}\text{C}$ – $615^{\circ}\text{C}$ ) by means of a permeation method. In this reference and Ref. 7a a collection of data of other authors is given. Qualitatively the data of BOMHOLDT and WICKE<sup>4</sup> and HOLLECK and WICKE<sup>5</sup> agree with ours, although differences can be noted in the absolute values of the preexponential factor  $D_0$  and the activation energy  $U$ .

The ratio of the preexponential factors is within the errors given by the classical value  $1/2$ , thus leading to the common isotope dependence for  $T \rightarrow \infty$ . The reversed isotope dependence below  $600^{\circ}\text{K}$  is caused by the observation that  $U_{\text{H}} > U_{\text{D}}$ . Assuming equally high activation barriers for both isotopes one would expect the opposite relation, since the zero point energy for D is lower than for H. Yet JOST and WIDMANN<sup>8,9</sup> and HOLLECK and WICKE<sup>5</sup> have pointed out that this assumption may not be fulfilled, if, in a semiclassical picture, a zero point energy for the degree of freedom transverse to the reaction coordinate must be taken into account. Depending on the curvatures of the potentials

<sup>5</sup> G. HOLLECK and E. WICKE, Z. Physik. Chem. N. F. **56**, 155 [1967].

<sup>6</sup> G. SCHAUMANN, J. VÖLKL, and G. ALEFELD, Phys. Rev. Letters **21**, 891 [1968].

<sup>7</sup> G. L. HOLLECK, J. Phys. Chem. **74**, 503 [1970].

<sup>7a</sup> H. ZÜCHNER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1490 [1970].

<sup>8</sup> W. JOST and A. WIDMANN, Z. Physik. Chem., Abt. B **29**, 247 [1935].

<sup>9</sup> W. JOST and A. WIDMANN, Z. Physik. Chem., Abt. B **45**, 285 [1940].

in the equilibrium position and the saddle point both relations  $U_H \approx U_D$  are possible. Similar ideas are explicitly or implicitly contained in semiclassical treatments by LE CLAIRE<sup>10</sup> and EBISUZAKI et al.<sup>11, 12</sup>

From the experimental value of the Gorsky relaxation strength  $\Delta E = 2\%/at.\% H (\pm 10\%)$  at 298 °K the dipolemoment tensor  $P_{ij} = P \delta_{ij}$  can be determined<sup>13</sup> if the proper value for the orientation dependent factor  $\Omega$  is known [Eq. (19) in Ref. <sup>13</sup>]. For this, actually

a complicated averaging procedure, taking into account the spectrum of grain orientation distributions would be required. Since the exact averaging procedure has not yet been worked out, we used  $\Omega = 1.8$ , which is the average between the two extreme values, yielding  $P = 3.5$  eV. This value of the dipolemoment tensor may be compared with  $P \approx 4$  eV, as calculated from the critical temperature of H in Pd<sup>14</sup>.

<sup>10</sup> A. D. LeCLAIRE, Phil. Mag. **14**, 1271 [1966].

<sup>11</sup> Y. EBISUZAKI, W. J. KASS, and M. O'KEEFE, J. Chem. Phys. **46**, 1373 [1967].

<sup>12</sup> Y. EBISUZAKI, W. J. KASS, and M. O'KEEFE, Phil. Mag. **15**, 1071 [1967].

<sup>13</sup> G. ALEFELD, J. VÖLKL, and G. SCHAUMANN, Phys. Stat. Sol. **37**, 337 [1970].

<sup>14</sup> G. ALEFELD, Jül-Bericht Jül-699-FF (1970) and Proc. Battelle Colloquium, Geneva and Gstaad 1970, in Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, in print.

## The Pyroelectric Effect in Lithium doped Cadmium Sulfide

W. DEEG, H. GOBRECHT, and H. NELKOWSKI

II. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

Herrn Prof. Dr. Nikolaus Riehl zum 70. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **26 a**, 923—925 [1971]; received 9 February 1971)

CdS crystals highly doped with Li, showing the tap-effect<sup>1</sup> have pyroelectric constants considerably higher than those reported by MINKUS<sup>2</sup> for pure CdS crystals. The differences of the surface charges during cooling and heating can be explained by considering the exponential temperature dependence of the electric conductivity of the crystals.

In 1968 PARK and LITTON<sup>1</sup> reportet that Li-doped CdS crystals, after cooling in darkness to the temperature of liquid nitrogen, emit flashes of light when tapped with a pointed metal object. They therefore called this phenomenon tap-effect. As preliminary experiments showed, the mechanical vibration caused by tapping is not a prerequisite for the emission of light. Even lightly touching certain surfaces of the crystal with the pointed metal object suffices. This results in an electric discharge followed by luminescence. It was assumed that the cooling leads to high surface charges. Therefore the pyroelectric properties of these Li-doped CdS crystals were investigated.

To measure the surface charge, the crystal is insulated by mica foil placed between the electrodes of a capacitor. One electrode is the copper block of the cryostat to be heated and cooled. The other electrode is made of quartz glass which is coated with a layer of transparent conductive  $SnO_2$ . The CdS crystals are so orientated that the planes which are orthogonal to the *c*-axis are parallel to the electrodes. The charge induced in the electrodes is measured with an electro-

meter (Keithley 610 C) and registered on a pen recorder. The charge measured by the electrometer as a function of the temperature when the crystal is in darkness is shown in Fig. 1. Cooling is represented by the continuous line, heating by the dotted line.

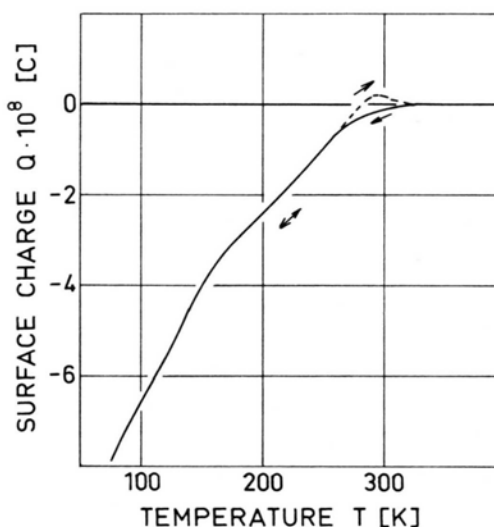


Fig. 1. Measured surface charge as a function of temperature, ——— cooling, - - - heating.

Above 320 K no charge is registered. Below 260 K the cooling curve is identical to the heating curve. In the intermediate range there are differences between both curves. It can be shown that the conductivity which increases exponentially with temperature is the reason for the difference. At temperatures rising above 260 K the conductivity leads during the time of measurement to a rapidly increasing compensation of the surface charge caused by the pyroelectric effect.

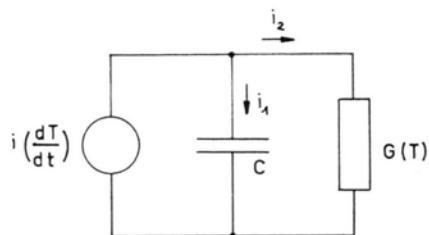


Fig. 2. Equivalent circuit of the crystal.

Figure 2 shows the presumed equivalent circuit of the crystal. Here

$$i(dT/dt) = p(T) A (dT/dt)$$

represents the pyroelectric effect, i. e., the change of the surface charge owing to the temporal change of temperature.  $p(T)$  is the pyroelectric constant, i. e. the differential change of the surface charge with temperature per square unit, and  $A$  is the area on which the charge appears. The current  $i$  divides into  $i_1$  charging the capacitor  $C$ , which represents the polar faces of the crystal, and into  $i_2$  flowing through the conductance  $G(T)$ , which represents the temperature-dependent conductivity of the crystal. On the simplified assumption of a temperature-independent pyroelectric constant and a linear heating and cooling velocity  $T = T_0 + a T$  ( $T_0$  = starting temperature) we obtain the following differential equation for the charge  $Q$  of the capacitor  $C$ , i. e. the measurable charge.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{G_0}{C} \exp\left\{-\frac{E}{k T_0 + k a t}\right\} Q = p A a. \quad (1)$$

There, use is made of the above mentioned exponential temperature-dependence of the conductivity.

The solution of the differential equation is

$$Q = \exp\left\{-\int \frac{G_0}{C} \exp\left\{-\frac{E}{k T_0 + k a t}\right\} dt\right\} \left[\int p A \exp\left\{\int \frac{G_0}{C} \exp\left\{-\frac{E}{k T_0 + k a t}\right\} dt\right\} dt + H\right]. \quad (2)$$

$H$  is a constant regarding the initial conditions.

With the constants corresponding to the experimental results  $p = 5 \cdot 10^{-12}$  C/K $\cdot$ mm $^2$ ,  $a = 40$  K/min,  $A = 80$  mm $^2$ ,  $C = 200$  pF,  $G_0 = 2 \cdot 10^5$  S,  $E = 0.84$  eV, we obtain the curves for the cooling and heating process as shown in Fig. 3. Within the margins of the approximation good conformity with the experiment is obtained\*.

The correctness of this interpretation is confirmed by the ability of compensating the pyroelectric generated surface charge too, if a photo conduction is generated by stimulation of the crystal with light. A discussion of these investigations, however, shall not be carried out here.

\* We are very grateful to Mr. G. GSCHWIND for carrying out the calculations.

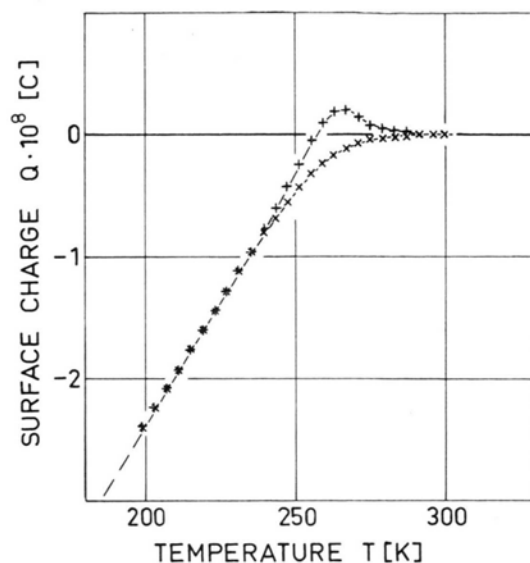


Fig. 3. Calculated surface charge as a function of temperature, —x—x— cooling, —+—+— heating.

To be able to compare different crystals with regard to their pyroelectric properties it is reasonable to specify the pyroelectric constant. This can be got, according to its definition, from the slope of the cooling or heating curve for that region of temperature in which the conductivity is negligible, i. e. for the region in which the cooling and heating curves are identical. This is for temperatures below 260 K. The result is given in Fig. 4. The values of the pyroelectric constant

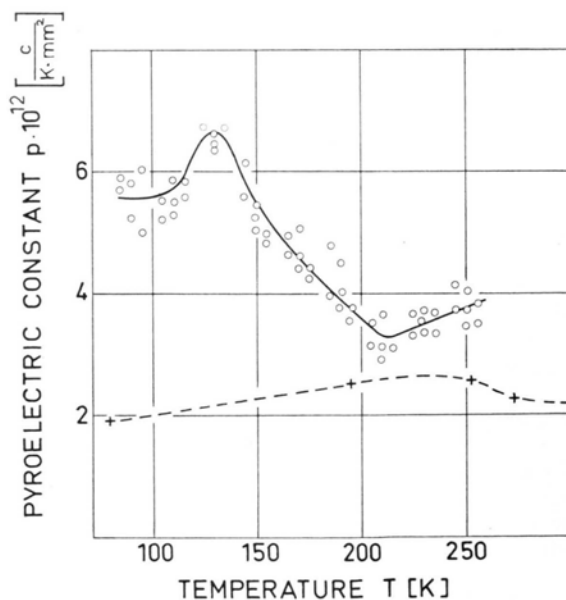


Fig. 4. Pyroelectric constant versus temperature, — CdS : Li, — — — undoped CdS (by Minkus).

are between 3 and  $7 \cdot 10^{-12}$  C/K $\cdot$ mm<sup>2</sup>. For comparison the result of MINKUS<sup>2</sup> for undoped CdS is also shown. Especially for low temperatures his values are considerably smaller than those of Li-doped CdS. Unfortunately, there are no measurement of Minkus in the region between 100 and 150 K, so that the question re-

<sup>2</sup> W. J. MINKUS, Phys. Rev. **138**, (4a) 1277 [1965].

## Über die Lumineszenz von ZnS-Ga-Kristallen

G. SZIGETI, M. HÁRSY und J. SCHANDA

Forschungsinstitut für Technische Physik  
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Herrn Prof. Dr. Nikolaus Riehl zum 70. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **26 a**, 925–927 [1971]; eingegangen am 9. Februar 1971)

Es wird gezeigt, daß das Verhalten der Lumineszenz- und Photoleitfähigkeit von ZnS-Kristallen, die aus einer Ga-Schmelze gezüchtet sind, mit dem Modell der Donor-Akzeptor-Paare beschrieben werden kann. Die grüne und rote Emission wird als Rekombination des angeregten bzw. Grundzustandes des Ga-Ions mit einer Zn-Lücke gedeutet. Auch der Einfluß der Stöchiometrie und Temperatur auf die Anregungs- und Emissionsspektren kann mit dem Donor-Akzeptor-Modell erklärt werden.

Die Zinksulfide gehören zu den am häufigsten untersuchten Luminophoren. Nach ersten Lumineszenz-Modellen<sup>1–3</sup> entstand vor 15 Jahren das Konzept des Donor-Akzeptor-Zentrums<sup>4</sup>, das Eigenschaften vereinigte, die bis dahin zu gegensätzlichen Modellen zu gehören schienen (Schön-Klasens und Lamb-Klick). Sowohl SHIONOYA und Mitarbb.<sup>5–7</sup> als auch RIEHL und Mitarbeiter<sup>8–10</sup> haben das Donor-Akzeptor-Paar-Modell erfolgreich für das ZnS:Cu,Koaktivator-System verwendet.

Auch das selbstaktivierte Leuchten von mit A<sup>III</sup>-Elementen koaktiviertem ZnS wurde mit Hilfe dieses Modells interpretiert (z. B.<sup>11</sup>). Auf Grund von optischen und photoelektrischen Messungen wurde jedoch die Meinung geäußert<sup>12</sup>, daß die A<sup>III</sup>-Elemente, hauptsächlich aber Ga und In, sowohl als einwertige als auch als dreiwertige Ionen in das ZnS-Gitter eingebaut werden können. Demnach erzeugen sie bei Proben mit Zinküberschuß grüne, bei solchen mit Schwefelüberschuß rote Lumineszenz.

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. SCHANDA, Forschungsinstitut für Technische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, Ujpest 1, Pf. 76.

<sup>1</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, Verlag Chemie, Weinheim 1957.

<sup>2</sup> M. SCHÖN, Z. Naturforsch. **6 a**, 287 [1951].

<sup>3</sup> H. A. KLASSENS, J. Elect. Chem. Soc. **100**, 72 [1953].

<sup>4</sup> J. S. PRENER u. F. E. WILLIAMS, Phys. Rev. **101**, 1427 [1956].

<sup>5</sup> S. SHIONOYA, Proc. Int. Conf. on Lum., Budapest 1966, ed. SZIGETI, Akad. Kiadó, Budapest 1968.

<sup>6</sup> K. ERA, S. SHIONOYA u. Y. WASHIZAWA, J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1827 [1968].

<sup>7</sup> S. SHIONOYA, J. Luminescence **1**, 2, 17 [1970].

<sup>8</sup> N. RIEHL, Proc. Int. Conf. on Luminescence, Budapest 1966, ed. SZIGETI, Akad. Kiadó, Budapest 1968.

mains, whether his crystals show there a maximum of the pyroelectric constant too. At present it is not yet possible to say if the very high pyroelectric constant found for the Li-doped CdS-crystals, is caused by the high concentration of Li in the crystal ( $\sim 1\%$ ). If future investigations should confirm this assumption, it would be evident why only these Li-doped CdS-crystals show the tap effect mentioned at the beginning.

In der vorliegenden Arbeit soll über Lumineszenz- und Photoleitfähigkeitsmessungen berichtet werden, die es ermöglichen, zwischen den beiden Vorstellungen zu Gunsten des Donor-Akzeptor-Modells zu entscheiden.

## Experimentelles

Für die Untersuchungen wurden aus der Ga-Schmelze gezüchtete stöchiometrische ZnS-Kristalle sowie solche mit Zink- und Schwefelüberschuß verwendet<sup>13, 14</sup>. Die Züchtung aus Ga-Schmelze hat den Vorteil, daß das

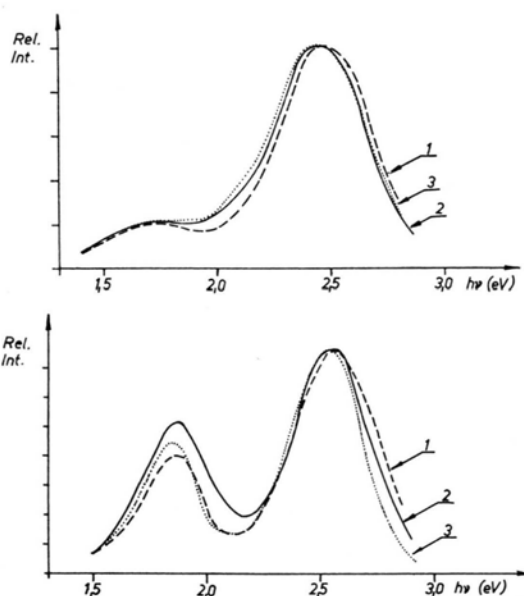


Abb. 1. Emissionsspektrum dreier ZnS:Ga-Proben: a) bei 300 K; b) bei 77 K. Kurve 1: Stöchiometrisch; Kurve 2: Zn-Überschuß; Kurve 3: S-Überschuß.

<sup>9</sup> N. RIEHL, G. BAUR u. L. MADER, Z. Naturforsch. **24 a**, 1296 [1969].

<sup>10</sup> N. RIEHL, J. Luminescence **1**, 2, 1 [1970].

<sup>11</sup> Y. OTOMO u. H. KUSUMOTO, Proc. Int. Conf. on Luminescence, Budapest 1966, ed. SZIGETI, Akad. Kiadó, Budapest 1968.

<sup>12</sup> Y. MITA, J. Phys. Soc. Japan **18** (11), 1739 [1963].

<sup>13</sup> M. HÁRSY, G. GERGELY, J. SCHANDA, M. SOMOGYI, P. SVISZT u. G. SZIGETI, Proc. Int. Conf. on II–VI Semicond. Comp. 1967, ed.: THOMAS, p. 413, Benjamin, New York, Amsterdam 1967.

<sup>14</sup> M. HÁRSY, Mat. Res. Bull. **3**, 483 [1968].

Produkt vollständig halogenfrei ist und stets einen „Koaktivator“-Überschuß besitzt.

Die Emissionsspektren und die Lumineszenz- und Photoleitfähigkeits-Anregungsspektren wurden bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes aufgenommen. Die Emissionsspektren sind aus den Abb. 1 a und 1 b, die Anregungsspektren aus den Abb. 2 a, 2 b und 2 c, die Photoleitfähigkeitsspektren aus Abb. 3 ersichtlich. Die Photonenenergie des Maximums der einzelnen Banden und das Intensitätsverhältnis der grünen und roten Bande sind in Tab. 1 zusammengestellt.

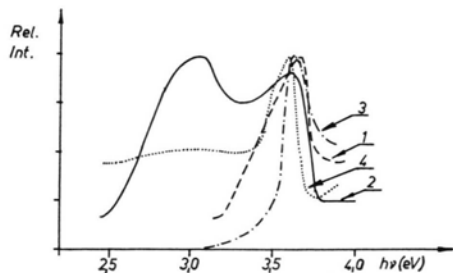


Abb. 2 a. Anregungsspektren der mit Zn-Überschuß hergestellten Kristalle: Kurve 1: grüne Lumineszenz, 100 K; Kurve 2: rote Lumineszenz, 100 K; Kurve 3: grüne Lumineszenz, 300 K; Kurve 4: rote Lumineszenz, 300 K.

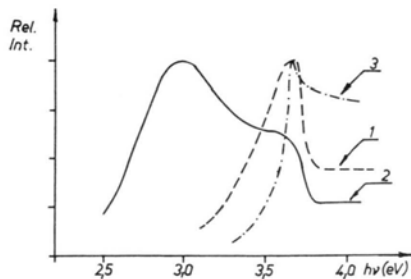


Abb. 2 b. Anregungsspektrum der stöchiometrischen Kristalle. Kurve 1: grüne Lumineszenz, 100 K; Kurve 2: rote Lumineszenz, 100 K; Kurve 3: grüne Lumineszenz, 300 K.

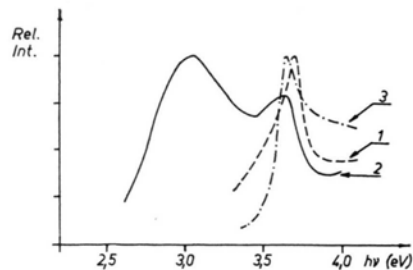


Abb. 2 c. Anregungsspektrum der mit S-Überschuß hergestellten Kristalle. Kurve 1: grüne Lumineszenz, 100 K; Kurve 2: rote Lumineszenz, 100 K; Kurve 3: grüne Lumineszenz, 300 K.

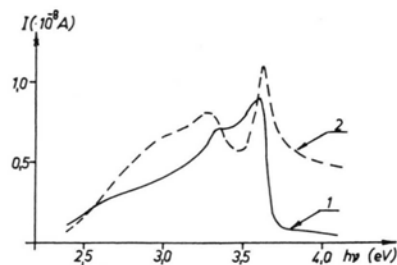


Abb. 3. Photoleitfähigkeitsanregungsspektren bei Zimmertemperatur. Kurve 1: Kristall mit Zn-Überschuß; Kurve 2: Kristall mit S-Überschuß.

### Diskussion

Die Meßergebnisse können an Hand der Abb. 4 gedeutet werden. Den in den Anregungsspektren vorhandenen Band-Band-Übergängen entspricht der mit 1 bezeichnete Übergang. Die in der Photoleitung starke, in der Lumineszenz von den benachbarten Banden überdeckte, nur schwache Bande bei 3,34 eV entspricht dem Übergang von der als Akzeptor betrachteten Zn-Lücke zum Leitfähigkeitsband (Übergang 2). Die nur in der Lumineszenz vorhandene langwellige Bande kann dem Term-Term-Übergang von der Zn-Lücke zu dem dreiwertigen Ga-Ion (Übergang 3) zugeordnet werden.

Tab. 1.

Proben		ZnS : Ga [Zn : S = 1 : 1]			ZnS : Ga [ZnS + 1% Zn]			ZnS : Ga [ZnS + 1% S]		
Lumineszenz	<i>T</i> [K]	300	77		300	77		300	77	
	<i>h</i> <sub>1</sub> [eV]	2,43	2,55		2,43	2,55		2,47	2,58	
	<i>h</i> <sub>2</sub> [eV]	1,74	1,84		1,74	1,86		1,72	1,86	
	<i>I</i> <sub>1</sub> / <i>I</i> <sub>2</sub>	4,8	1,7		4,2	1,5		5,3	1,9	
Anregung	<i>T</i> [K]	300	100		300	100		300	100	
	Emissions-Farbe	grün	grün	rot	grün	rot	grün	rot	grün	rot
	<i>hν</i> [eV]	3,67	3,67		3,64	3,58	3,67	3,63	3,67	3,64
	<i>hν</i> [eV]			2,98				3,06		3,06
Photoleitung	<i>hν</i> [eV]						3,58			3,64
	<i>hν</i> [eV]						3,34			3,30

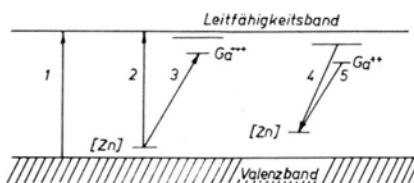


Abb. 4. Bändermodell: 1. Anregung: Band-Band; 2. Anregung: Term-Band; 3. Anregung: Term-Term; 4. Rekombination: Term-Band; 5. Rekombination: Term-Term.

Im Rekombinationsakt werden zwei Banden emittiert, die den Übergängen vom angeregten (Übergang 4) bzw. Grundzustand (Übergang 5) des Ga-Ions zur Zn-Lücke entsprechen.

Dieses Modell kann also ohne weitere Voraussetzungen das Fehlen einer Photoleitung in der 3,06 eV-Bande und den großen Energieunterschied zwischen Anregungs- und Rekombinationsbanden erklären. In einem Lamb-Klick-Modell würde die 3,06 eV-Anregung ein Elektron zu einem  $\text{Ga}^{3+}$ -Ion heben. Das Bandenmaximum der entsprechenden Rekombination liegt bei 1,86 eV, was für ein einzelnes, einwertiges Ion eine zu große

Relaxation bedeuten würde. Im vorgeführten Modell ist diese Relaxation durchaus möglich.

Nun muß noch das von der Zusammensetzung abhängige Intensitätsverhältnis der beiden Banden gedeutet werden. Da bei einem so großen Überschuß an  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen mit einer Bildung von Zn-Lücken immer zu rechnen ist und zwischen der Zn-Lücke und dem Ga-Ion eine Coulombsche Wechselwirkung besteht, wird bei relativer Abnahme der Anzahl der Zn-Lücken die Zahl der eng benachbarten  $[\text{Zn}]\text{-Ga}^{3+}$ -Assoziate langsamer abnehmen als die der weit voneinander entfernten Paare, so daß die Intensität der roten Bande relativ zunimmt. Dementsprechend wächst die Bedeutung der 3,3 eV-Photoleitfähigkeitsbande mit wachsender Anzahl der Zn-Lücken (S-Überschuß), da diese Bande einem Übergang von der Zn-Lücke zur Leitfähigkeitsbande entspricht.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur kann folgendes gesagt werden: Bei Kühlung wächst die Population im Grundzustand des Ga-Ions und damit auch das Rot/Grün-Verhältnis.

Die Autoren sind Frl. K. JOSEPOVITS für die sorgfältige Durchführung der Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

## Zur Anregung charakteristischer Röntgen-Strahlung durch Photoelektronen

HORST EBEL, FRANK LANDLER  
und HANSJÖRG DIRSCHMID

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien  
und I. Institut für Mathematik, Technische Hochschule Wien

(Z. Naturforsch. 26 a, 927—928 [1971]; eingegangen am 5. März 1971)

Wird eine Probe durch das kontinuierliche Spektrum einer Röntgen-Röhre zur Fluoreszenzstrahlung angeregt, so können Photoelektronen aus dem K-Niveau, die von primären Photonen mit mindestens der doppelten Anregungsenergie  $E_K$  herrühren, ihrerseits die charakteristische K-Strahlung anregen. Die Einschränkung auf das K-Niveau wird zur Vereinfachung der Überlegungen vorgenommen und ist zulässig, da beispielsweise bei Kupfer die Absorption zu etwa 90% in diesem Niveau erfolgt.

Beim Eindringen wird die auf die Probenoberfläche auftreffende primäre Photonenzahl  $N_0(\lambda) \cdot d\lambda$  aus dem Wellenlängenintervall  $\lambda$  bis  $\lambda + d\lambda$  bis zum Erreichen des Schichtelements  $\Delta x$  in der Tiefe  $x$  exponentiell geschwächt<sup>1</sup>. Die Photonenzahl  $N(\lambda, x) \cdot d\lambda$  in der Tiefe  $x$  beträgt

$$N(\lambda, x) d\lambda = N_0(\lambda) d\lambda \exp[-\mu(\lambda) x / \sin \varphi]. \quad (1)$$

$\varphi$  ist der Winkel zwischen der einfallenden Strahlung und der Probenoberfläche und  $\mu(\lambda)$  der lineare Ab-

sorptionskoeffizient der Probe für eine Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$ . Im Schichtstück  $\Delta x$  werden  $dN(\lambda, x)$  Photonen im K-Niveau absorbiert.

$$dN(\lambda, x) = N(\lambda, x) d\lambda \mu(\lambda) \cdot \frac{S_K - 1}{S_K} \cdot \frac{\Delta x}{\sin \varphi} \quad (2)$$

$S_K \dots$  Absorptionskantensprung.

Mit dem Faktor  $k$ , der die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß das Photoelektron sein Ursprungsatom ohne Energieverlust zu verlassen vermag, erhält man die Anzahl der Elektronen  $dN_e$  aus den Gln. (1) und (2) zu

$$dN_e = k \mu(\lambda) \frac{S_K - 1}{S_K} \cdot \frac{\Delta x}{\sin \varphi} N_0(\lambda) d\lambda \cdot \exp[-\mu(\lambda) x / \sin \varphi]. \quad (3)$$

Auf diese Elektronen können die Überlegungen von MOTT und MASSEY<sup>2</sup> angewandt werden.

Beträgt der K-Ionisationsquerschnitt des betrachteten Elementes  $Q(E, E_K)$ , so ist die Zahl  $dz$  der K-Ionisationen eines Elektrons der Energie  $E$ , das im Target den Weg  $dx$  zurücklegt, durch den Ausdruck

$$dz = \frac{Q}{A} Q(E, E_K) dx \quad (4)$$

gegeben ( $Q/A$  ist die Zahl der Atome je Volumeneinheit). Somit wird die Anzahl der erzeugten  $i$ -Photonen

$$dn_i = W p_i dz \quad (5)$$

$W \dots$  Auger-Faktor,  $p_i \dots$  Übergangswahrscheinlichkeit.

Sonderdruckanforderungen an Dozent Dr. HORST EBEL, Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien, A-1040 Wien, Karlsplatz 13.

\* Herrn Prof. Dr. F. REGLER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> R. O. MÜLLER, Spektrochemische Analysen mit Röntgen-Fluoreszenz, Oldenbourg, München 1967.

<sup>2</sup> N. F. MOTT u. H. S. MASSEY, The Theory of Atomic Collisions, Clarendon Press, Oxford 1949.

Der Energieverlust  $-dE$  des Elektrons entlang des Weges  $dx$  beträgt nach MOTT und MASSEY<sup>2</sup>

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4 Q L Z}{A E} \ln \frac{2E}{I} \quad (6)$$

und der Ionisationsquerschnitt  $Q(E, E_K)$  ist durch

$$Q(E, E_K) = \frac{Z_K \pi e^4}{E \cdot E_K} b \ln \frac{4E}{B} \quad (7)$$

gegeben [ $I$  mittleres Ionisationspotential ( $18,4 \cdot 10^{-12}$  erg),  $Z$  Ordnungszahl,  $Z_K=2$  (Anzahl der Elektronen in der K-Schale),  $b$  Zahlenfaktor (0,35 für das K-Niveau),  $B = [1,65 + 2,35 \cdot \exp(1-U)] E_K$ ,  $U = E/E_K$ ].

Für die Anzahl  $n_i$  der  $i$ -Photonen

$$n_i = W p_i \frac{Q L}{A} \int_{E_0}^{E_K} Q(E, E_K) \frac{dx}{dE} dE \quad (8)$$

folgt mit den Gln. (6) und (7) und ausgeführtem Integral

$$n_i = W p_i \frac{2b}{Z} \left\{ U_0 - 1 + \frac{I}{2E_K} [\text{Ei}(\alpha_0) - \text{Ei}(\alpha_K)] \ln \frac{2I}{B} \right\}, \quad (9)$$

wobei  $\alpha_0 = \ln(2E_0/I)$  und  $\alpha_K = \ln(2E_K/I)$  zu setzen sind.  $E_0$  ist die Anfangsenergie des Elektrons und errechnet sich aus der Wellenlänge  $\lambda$  des absorbierten Photons zu

$$E_0 = (hc/\lambda) - E_K. \quad (10)$$

Mit  $n_i$  ist die Anzahl der von einem Elektron erzeugten  $i$ -Photonen bekannt. Wenn Gl. (3) die Anzahl der möglichen Photoelektronen angibt, so erhält man zusammen mit Gl. (9) die Anzahl der durch K-Photoelektronen erzeugten  $i$ -Photonen

$$dN_i = n_i dN_e. \quad (11)$$

Es wird nun weiter angenommen, daß die Photoelektronen ihre Energie ausschließlich innerhalb der Probe abgeben. Der Prozentsatz der Photoelektronen, der die Probenoberfläche verläßt, ist vergleichsweise gering und wird vernachlässigt.

Die im Schichtelement  $\Delta x$  erzeugten  $i$ -Photonen werden quellenförmig in alle Raumrichtungen emittiert. Der Kollimator läßt davon nur den Bruchteil  $\Omega/4\pi$  zum Detektor gelangen. Bis zum Austritt aus der Probe wird die  $i$ -Strahlung der Wellenlänge  $\alpha$  um den Faktor

$$\exp[-\mu(\alpha) x / \sin \psi] \quad (12)$$

geschwächt, wobei  $\mu(\alpha)$  der lineare Absorptionskoeffizient der Probe für die  $i$ -Strahlung und  $\psi$  der auf die Probenoberfläche bezogene Beobachtungswinkel der Strahlung ist. Damit errechnet sich der Beitrag zur  $i$ -Intensität vom Schichtstück  $\Delta x$  in der Tiefe  $x$ . Da die Strahlung — zumindest theoretisch — in allen Tiefen der Probe entsteht, muß über  $x$  von Null bis Unendlich integriert werden. Aus den Gln. (11), (12) wird

nach Integration die von den Photoelektronen herrührende Fluoreszenzintensität erhalten.

$$dN_i = k \frac{\Omega}{4\pi} \frac{n_i}{\sin \varphi} N_0(\lambda) d\lambda \mu(\lambda) \cdot \frac{S_K - 1}{S_K} \frac{1}{\mu(\lambda)/\sin \varphi + \mu(\alpha)/\sin \psi}. \quad (13)$$

Zur numerischen Berechnung wurde für  $N_0(\lambda)$  die Kramerssche Näherung verwendet.

Da nur jener Anteil der Photonen interessiert, der mindestens die Energie  $2E_K$  besitzt, ist das Integral über  $dN_i$  von  $\lambda_0$  bis  $\lambda_K/2$  zu erstrecken. Daraus folgt der gesamte, durch K-Photoelektronen zusätzlich erzeugte Anteil an  $i$ -Strahlung.

$$N_i = k \frac{\Omega}{4\pi} \frac{S_K - 1}{S_K} \propto \int_{\lambda_0}^{\lambda_K/2} n_i \frac{\mu(\lambda) \cdot \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0 \lambda^2}}{\mu(\lambda) + \mu(\alpha) \cdot \frac{\sin \varphi}{\sin \psi}} d\lambda. \quad (14)$$

Wird  $N_i$  ins Verhältnis zur klassisch angeregten Fluoreszenzstrahlung  $N$  gesetzt, so erhält man Auskunft über die Größe des Beitrages zur gesamten  $i$ -Strahlung.

Die numerische Berechnung wurde mit dem Computer IBM 7040 der Technischen Hochschule Wien ausgeführt. Zufolge des Fehlens geeigneter Zahlenwerte in der Literatur war der Faktor  $k$  mit Eins anzunehmen.

Das Ergebnis der numerischen Bestimmung von  $N_i/N$  ist für das Element Kupfer aus Abb. 1 zu sehen. Da der Beitrag im behandelten Spannungsbereich unterhalb 3 Promille liegt, ist eine experimentelle Überprüfung unmöglich.

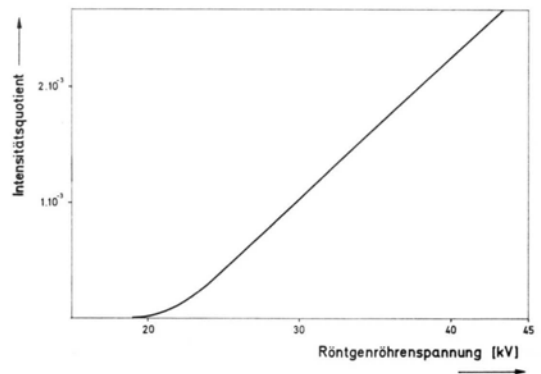


Abb. 1. In Promille angegebener Intensitätsquotient aus durch Photoelektronen und durch Primärquanten angeregter Fluoreszenzstrahlung von Kupfer in Abhängigkeit von der Röntgenröhrenspannung.

Die Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich — 775 — subventioniert.