

sige Phasen aus, die vorwiegend aus KAlCl_4 , bzw. $\text{LiCl}-\text{KCl}$ mit geringen Konzentrationen an AlCl_3 bestehen. Das Auftreten dieser Mischungslücke²³ kann damit erklärt werden, daß die über die stöchiometrische Zusammensetzung hinausgehenden Chlorionen aus dem Anionenteilgitter der AlCl_4^- -Tetraeder²⁴ verdrängt werden und eine gesonderte Phase aufbauen.

In Analogie zu den Erkenntnissen über den Aufbau der reinen Alkalichlorid-Aluminiumchlorid-Systeme kann man schließen, daß der hohe Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\text{AgCl}} = 82,3$ im KAlCl_4 -Elektrolyten durch die geringe Löslichkeit der Chlorionen im AlCl_4^- -Teilgitter, d. h. durch die hohe Einzelionen-Aktivität der Chlorionen, bestimmt wird.

²³ K. SCHULZE u. H. J. ENGELL, *Erzmetall* **22**, 87 [1969].

²⁴ N. C. BAENZIGER, *Acta Cryst.* **4**, 216 [1951].

Messung der Diffusion und des Isotopieeffektes von Silber in Blei *

CHR. HERZIG, TH. HEUMANN und D. WOLTER

Institut für Metallforschung der Universität Münster (Westfalen)

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1477—1484 [1971]; eingegangen am 28. Juni 1971)

Zur Klärung des Diffusionsmechanismus wurde die Diffusion und der Isotopieeffekt von Silber in Blei untersucht. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten stimmen sehr gut mit den Werten anderer Autoren überein.

Der Isotopieeffekt von Ag^{105} und Ag^{111} in Blei wurde nach dem üblichen Schichtentrennungsvorgang bestimmt. Die Trennung der Impulsraten der beiden Isotope erfolgte einmal auf Grund ihrer unterschiedlichen Halbwertszeit und zum anderen auf Grund ihrer unterschiedlichen Zerfalleigenschaften (β - γ -Trennung).

Für den Isotopieeffekt wurde der Wert $E \approx 1$ ermittelt. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Diffusion von Ag in Pb im wesentlichen über Zwischengitterplätze abläuft.

Einführung

Die Diffusion von Silber in Blei erfolgt dicht unterhalb der Schmelztemperatur etwa um den Faktor 500 schneller als die Blei-Selbstdiffusion. Die Aktivierungsenthalpie für die Fremddiffusion des Silbers beträgt ca. 14,4 kcal/mol und ist, verglichen mit derjenigen der Selbstdiffusion von 28 kcal/mol, sehr niedrig.

Es wird vielfach angenommen, daß Silber in Blei nicht über Leerstellen diffundiert, da die niedrige Aktivierungsenthalpie für diesen Mechanismus nur dann zu verstehen wäre, wenn durch den Einbau der Silberatome in die Bleimatrix vor allem die Bildungsenthalpie der Leerstellen außerordentlich stark erniedrigt würde. In diesem Fall fordert die Theorie, daß die Selbstdiffusion von Blei durch Zulegieren von Silber stark erhöht wird, was jedoch nicht beobachtet werden konnte. Die niedrige Aktivierungs-

enthalpie läßt vielmehr vermuten, daß Silber in Blei über Zwischengitterplätze diffundiert. Allerdings ist die aus dem Atomradius berechnete Oktaederlücke im kubisch-flächenzentrierten Blei viel zu klein, um ein Silberatom darin aufnehmen zu können. ANTHONY¹ vermutete daher, daß weniger die Größe der Atomradien als vielmehr die der Ionenradien ein Kriterium für die Löslichkeit auf Zwischengitterplätzen ist.

Bezieht man sich auf die Ionenradien von Silber und Blei, so ergibt sich keine Überlappung der Ionen.

Eine Möglichkeit, Aufschluß über die Platzwechselvorgänge zu erhalten, ergibt sich durch die Messung des von SCHOEN² definierten Isotopieeffektes E :

$$E = \frac{D_a/D_b - 1}{(m_b/m_a)^{1/2} - 1}, \quad (1)$$

wobei D_a , D_b die Diffusionskoeffizienten und m_a , m_b die Massen der beiden Isotope bedeuten. Für

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Münster v. 22.—24. 3. 1971. Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. TH. HEUMANN, Institut für Metallforschung, Westfäl. Wilhelms-Universität, D-4400 Münster (Westf.), Steinfurter Straße 107.

¹ T. ANTHONY, *Vacancies and Interstitials in Metals*, p. 935 ff., *Proceedings of the International Conference held at Jülich, Germany 1968*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1970.

² A. H. SCHOEN, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 524 [1958].



den einfachen Fall, daß das springende Atom in seiner Sattelpunktslage keine Bewegungsenergie an die umgebende Matrix abgibt, ist der Isotopieeffekt gleich dem Korrelationsfaktor f , dessen Wert eine direkte Aussage über den vorliegenden Platzwechselmechanismus zuläßt. Nach MULLEN³ und LE CLAIRE⁴ ist der Isotopieeffekt im allgemeinen kleiner als der Korrelationsfaktor, d. h. der Diffusionskoeffizient hängt nicht allein von der Masse des springenden Atoms ab, sondern auch von der der Matrixatome, die das springende Atom in seiner Sattelpunktslage umgeben und beim Sprung ebenfalls ihre Lage ändern können, etwa durch die Relaxation nach einem Platzwechsel mit einer Leerstelle. Diese Mitbewegung der Matrixatome wird durch den Faktor ΔK berücksichtigt, der nur dann den Wert 1 annimmt, wenn das springende Atom seine Energie in der Sattelpunktslage behält. Im anderen Fall ist ΔK kleiner als 1. Für den Isotopieeffekt E gilt dann:

$$E = f \Delta K. \quad (2)$$

Obwohl der Korrelationsfaktor f wegen der Unkenntnis der Größe ΔK im allgemeinen nach (2) nicht exakt ermittelt werden kann, läßt sich doch auf Grund der Isotopieeffektmessung die Zahl der möglichen Platzwechselmechanismen einschränken.

Der Meßeffect und damit die Meßgenauigkeit ist um so größer, je mehr sich die Isotope in ihrer Masse unterscheiden. Für die Isotopieeffektmessungen von Silber in Blei waren die Isotope Ag^{105} und Ag^{111} besonders günstig. Noch leichtere oder schwerere Isotope schieden aus, da sie für Diffusionsversuche ungeeignet sind.

Bringt man die radioaktive Substanz als dünne Schicht auf die Stirnfläche einer zylinderförmigen Probe, so ist nach der Diffusionsglühung die Konzentrationsverteilung in Abhängigkeit von der Eindringtiefe x und der Glühzeit t gegeben durch die Gleichung:

$$c(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left\{-x^2/(4 D t)\right\} \quad (3)$$

(A Gesamtmenge der aufgetragenen Substanz).

Trägt man den natürlichen Logarithmus der Konzentration gegen das Quadrat der Eindringtiefe x auf, so läßt sich aus dem Steigmaß der so erhaltenen Geraden der Diffusionskoeffizient errechnen.

Bei der Bestimmung des Isotopieeffekts lassen sich Fehler bei der Messung der Eindringtiefe, der Glühzeit und der Glühtemperatur eliminieren, wenn beide Isotope gleichzeitig eindiffundieren. Eine geeignete Gleichung für die Auswertung ergibt sich, wenn man die Gl. (3), angewandt auf das Isotop a , durch die analoge Gleichung für das Isotop b dividiert und den Quotienten logarithmiert:

$$\ln(c_b/c_a) = \text{const} + \ln c_a (D_a/D_b - 1). \quad (4)$$

Die Auftragung von $\ln(c_b/c_a)$ gegen $\ln c_a$ ergibt als Steigmaß den Ausdruck $(D_a/D_b - 1)$ und damit unmittelbar den Isotopieeffekt.

Experimentelle Durchführung

Aus 99,9995% reinem Blei wurden zylinderförmige Proben von 18 mm Durchmesser und 6 mm Länge hergestellt. Die Proben wurden zur Fixierung der Bezugsebene mit einem Mikrotom senkrecht zur Zylinderachse plan geschnitten und anschließend zur Rekristallisation und zur Kornvergrößerung bei 310 °C ca. 24 h getempert. Die Korngröße betrug an der Oberfläche ca. 3 bis 8 μm .

Da sich Blei an Luft sofort mit einer Oxidschicht überzieht, die das Eindringen der Traceratome in die Matrix hemmt, mußte beim Aufbringen des radioaktiven Silbers auf die Stirnfläche der Probe auf oxidfreien Kontakt zwischen der Silberschicht und der Bleimatrix geachtet werden.

Die besten Ergebnisse wurden durch ein chemisches Ätz- und Abscheideverfahren erreicht: Der Oxidfilm wurde in 0,67-proz. Salpetersäure abgeätzt, sodann die Probe in die Abscheidelösung getaucht, die aus 1-proz. Salpetersäure bestand und die entsprechenden Silberisotope in Form von Ag^+ -Ionen enthielt. Da Silber edler als Blei ist, erfolgte die Abscheidung durch Zementation. Anschließend wurde die Probe in Alkohol und in Aceton abgespült und in ein mit Argon gefülltes Glasrohr eingeführt, das sofort danach evakuiert werden mußte. Um zu gewährleisten, daß nach dem Ätzvorgang möglichst wenig Sauerstoff an die Probenoberfläche gelangte, erfolgte das Wechseln der einzelnen Lösungen schnell und derart, daß während des Tauschvorganges ein Tropfen der Lösung die Stirnfläche der Probe bedeckte. Nach Einbringen der Probe in das Glasrohr wurde dieses bis 10^{-5} Torr evakuiert und abgeschmolzen. Um später bei der Diffusionsglühung das Thermoelement zur Temperaturmessung nahe an die Probe heranschieben zu können, war am hinteren Ende des Rohres ein 5 mm starkes Röhrchen vakuumdicht und zentrisch eingesetzt. Die Diffusionsglühung dauerte ca. 4 h, die Temperatur des Ofens schwankte um etwa $\pm 0,5$ °C. Die Korrektur bezüglich der Aufheizzeit ließ sich nach dem von SHEWMON⁵ angegebenen Verfahren durchführen.

³ J. G. MULLEN, Phys. Rev. **121**, 1649 [1961].

⁴ A. D. LE CLAIRE, Phil. Mag. **14**, 1271 [1966].

⁵ P. G. SHEWMON, Diffusion in Solids, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1963.

Nach der Glühung wurde der Probendurchmesser mit einer Drehbank um 9 mm reduziert, um eine Verfälschung des Diffusionsprofils durch Oberflächendiffusionseffekte auszuschließen. Anschließend konnte die Probe mit Hilfe eines Mikrotoms in Schichten von 10 μm zerlegt werden. Die Schichtdicke wurde aus dem Gewicht der einzelnen Schichten und dem Probendurchmesser bestimmt. Um bei der radioaktiven Zählung gleiche Bedingungen bezüglich der Selbstabsorption und der Zählgeometrie zu erhalten, wurden die abgeschnittenen Scheibchen in heißer halbkonzentrierter Salpetersäure aufgelöst, nachdem zuvor inaktive Bleispäne zugegeben waren, so daß das Gesamtgewicht konstant blieb.

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurde die mit einem ($1\frac{1}{2} \times 2''$) NaJ(Tl)-Bohrlochkristall gemessene integrale γ -Aktivität der Schnitte ausgewertet. Um systematische Fehler auf Grund von Instabilitäten der Zählapparatur zu vermeiden, waren die Schnitte in unregelmäßiger Reihenfolge gezählt worden. Zur Messung des Isotopieeffekts ist es notwendig, die Konzentrationen der beiden Isotope getrennt zu messen. Bei den verwendeten Isotopen Ag^{105} und Ag^{111} ergeben sich zwei Möglichkeiten, die Impulsraten voneinander zu trennen: einmal auf Grund der unterschiedlichen Halbwertszeiten und zum anderen durch die β - γ -Spektroskopie.

Ag^{105} zerfällt unter K-Einfang und γ -Emission in das stabile Pd^{105} . Ag^{111} geht unter β -Emission in das stabile Cd^{111} über, wobei nur 7,3% der Zerfälle zu einer γ -Emission führen. Beide Präparate wurden mit einem hochauflösenden Halbleiterdetektor und einem Vielkanalanalysator auf ihre Reinheit geprüft. Dabei ergab sich bei dem Präparat Ag^{111} bezüglich der γ -Strahlung eine Verunreinigung durch das langlebige Isotop $\text{Ag}^{110\text{m}}$. Diese Verunreinigung machte eine Korrektur der Einzelimpulsraten notwendig.

Zur Bestimmung der Halbwertszeit des Isotops Ag^{105} wurde die Abklingkurve des Strahlers über einen Zeitraum von 6 Monaten gemessen. Es ergab sich für die Zerfallskonstante der Wert

$$\lambda_{105} = (1,174 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \cdot 10^{-7}) \text{ 1/min,}$$

was einer Halbwertszeit von 40,9 d entspricht. Der gemessene Wert stimmt bis auf 0,2% mit dem von PETERSON⁶ gemessenen Wert überein.

Wegen der Verunreinigung wurde darauf verzichtet, die Halbwertszeit des Isotops Ag^{111} selbst zu bestimmen. Statt dessen wurde der Wert von PETERSON⁶ übernommen:

$$\lambda_{111} = (6,3158 \cdot 10^{-5} \pm 0,6 \cdot 10^{-7}) \text{ 1/min.}$$

Bei der β - γ -Spektroskopie gibt die β -Strahlung des Isotopengemisches, die mit dem Methandurchflußzähler gemessen wurde, die Konzentration des Isotops Ag^{111} an. Die γ -Aktivität, die erst nach dem vollständigen Zerfall des kurzlebigen Isotops Ag^{111} gemessen wurde, ist repräsentativ für die Konzentration des Isotops Ag^{105} . Allerdings muß die γ -Impulsrate wegen der Verunreinigung durch das Isotop $\text{Ag}^{110\text{m}}$ korrigiert werden.

Bei der Halbwertszeitmethode wurde die γ -Aktivität des Isotopengemisches innerhalb eines Zeitraumes von 2 Monaten insgesamt 12-mal gemessen und an Hand der Abklingkurve die Einzelimpulsraten der Isotope bestimmt. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der β - γ -Spektroskopie ist dadurch gegeben, daß nur die γ -Aktivität gemessen wird, die weniger störanfällig ist als die Messung der β -Strahlung. Allerdings werden bei der Halbwertszeitmethode höhere Ansprüche an die Stabilität der Zählapparatur gestellt. Außerdem macht sich bei der Messung der γ -Aktivität die Verunreinigung stärker bemerkbar.

Zur Durchführung der Korrektur ist es notwendig, das Impulsratenverhältnis der Isotope Ag^{111} und $\text{Ag}^{110\text{m}}$ in dem verunreinigten Präparat Ag^{111} zu messen, was wegen der unterschiedlichen Halbwertszeit von $\text{Ag}^{110\text{m}}$ und Ag^{111} leicht möglich ist. Es wurde eine Diffusionsglühung durchgeführt, bei der nur das verunreinigte Präparat auf die Probe aufgebracht worden war. Die einzelnen Schnitte dieser Probe wurden sofort nach der Diffusionsglühung sowohl mit dem γ -Detektor als auch mit dem β -Detektor ausgewertet. Nach vollständigem Zerfall des Isotops Ag^{111} wurde die γ -Aktivität zum zweiten Mal gemessen. Die zweite Messung gibt die Impulsrate des Isotops $\text{Ag}^{110\text{m}}$ an. Die β -Messung ist repräsentativ für die Konzentration des Isotops Ag^{111} — die Verunreinigung bez. der β -Strahlung betrug nur 0,01% und ist vernachlässigbar. Das Verhältnis p_β der β -Impulsrate zur später gemessenen γ -Impulsrate, also zur Impulsrate des Isotops $\text{Ag}^{110\text{m}}$, wird zur Korrektur bei der β - γ -Spektrometrie benötigt. Bei der Halbwertszeitmethode ist das Verhältnis p_γ der γ -Intensität des Isotops Ag^{111} zur γ -Intensität des Isotops $\text{Ag}^{110\text{m}}$ zu verwenden. Die γ -Intensität des Isotops Ag^{111} ergibt sich durch Subtraktion der aus der zweiten γ -Messung ermittelten Impulsrate des $\text{Ag}^{110\text{m}}$ von der zuerst gemessenen Impulsrate. Die Zeitabhängigkeit der Impulsraten wird hierbei durch Multiplikation mit den entsprechenden Exponentialfunktionen berücksichtigt. Schließlich werden p_β und p_γ auf den für die Isotopieeffektmessung maßgeblichen Zeitpunkt umgerechnet. Wie zu erwarten, waren die Größen p_β und p_γ wegen der geringen Massendifferenz von $\text{Ag}^{110\text{m}}$ und Ag^{111} innerhalb der Meßgenauigkeit von der Eindringtiefe unabhängig. p_β und p_γ wurden daher über alle Schnitte der Probe gemittelt und zur Korrekturrechnung die gemittelten Größen \bar{p}_β und \bar{p}_γ verwendet.

Auswertung und Ergebnisse

1. Diffusionsmessungen

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurden insgesamt 8 Proben geglüht. Die gemessenen Impulsraten wurden bezüglich des Untergrundes und der Totzeit der Zählapparatur korrigiert und auf 1 mg Blei bezogen. Die Diffusionsprofile der Proben sind in Abb. 1 dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, ergeben sich zu Beginn des Diffusions-

⁶ N. L. PETERSON u. L. W. BARR [1966], unveröffentlicht.

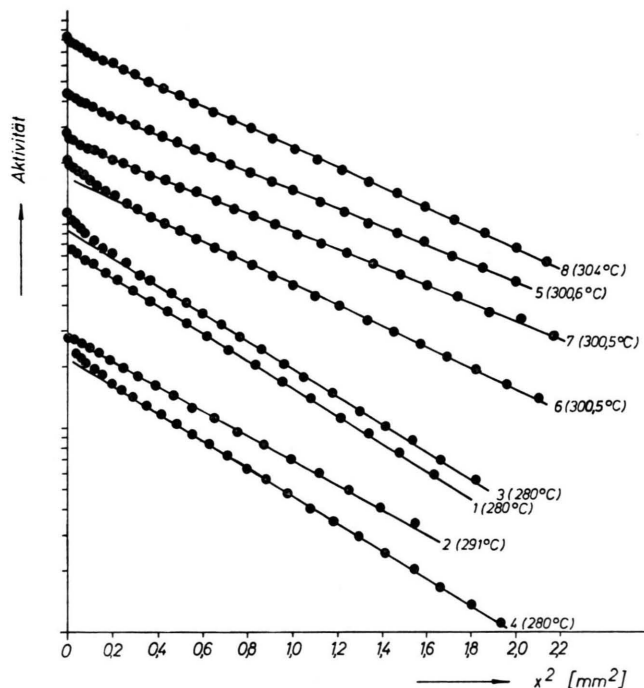


Abb. 1. Diffusionsprofile des Silbers in Blei für verschiedene Proben.

profils Abweichungen vom linearen Verlauf. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß trotz der genannten Vorsichtsmaßnahmen bei der Abscheidung der radioaktiven Substanz eine leichte Oxidation der Bleioberfläche eingetreten ist. In den meisten Fällen weichen aber nur die ersten ein bis drei Meßpunkte stark ab. Um eine Verfälschung des Meßergebnisses durch diesen Effekt zu vermeiden, wurden die Meßpunkte, die zu Beginn des Diffusionsprofils um mehr als 5% vom linearen Verlauf abwichen, bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt. Die mittlere quadratische Schwankung betrug abgesehen von den ersten Meßpunkten in den meisten Fällen weniger als 1%.

Tab. 1. Diffusion von Silber in Blei.

Probe Nr.	Temp. °C	Diff.-Koeff. $\text{cm}^2/\text{sec} \cdot 10^7$
1	280	$0,921 \pm 0,004$
2	292	$1,100 \pm 0,009$
3	280	$0,931 \pm 0,012$
4	280	$0,894 \pm 0,005$
5	301	$1,472 \pm 0,005$
6	301	$1,433 \pm 0,010$
7	301	$1,430 \pm 0,014$
8	302	$1,510 \pm 0,005$

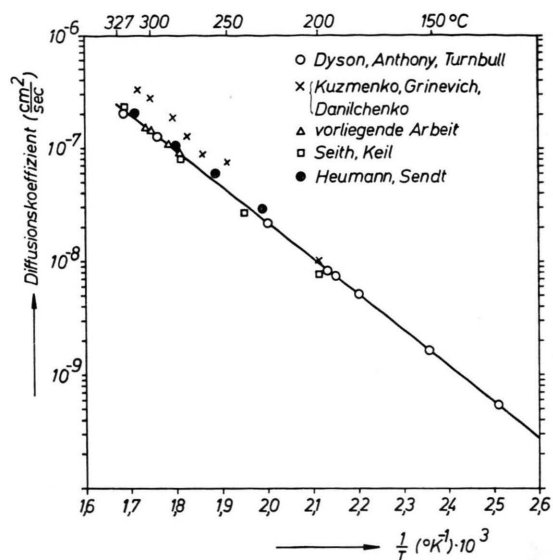


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

Tabelle 1 gibt die gemessenen Diffusionskoeffizienten an.

Zu der mittleren quadratischen Schwankung ergeben sich noch Fehler bei der Bestimmung der Glühtemperatur (2%), der Eindringtiefe (3%) und der Glühzeit (1%). Insgesamt ist daher bei der Messung des Diffusionskoeffizienten mit einem Fehler von 7% zu rechnen.

In Abb. 2 werden die von uns gemessenen Werte mit denen anderer Autoren verglichen⁷⁻¹⁰. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit Ausnahme der neuesten Messungen von KUZMENKO u. Mitarb.¹⁰. Die durchgezogene Arrhenius-Gerade ist von den Autoren DYSON, ANTHONY und TURNBULL⁹ übernommen.

2. Halbwertszeitmethode

Bei der Halbwertszeitmethode werden zur Messung des Isotopieeffekts die Einzelimpulsraten N_{111} und N_{105} der Isotope Ag^{111} und Ag^{105} in einer ge-

⁷ W. SEITH u. A. KEIL, Z. Phys. Chem. **22**, 350 [1933].

⁸ TH. HEUMANN u. A. SENDT [1959], unveröffentlicht.

⁹ B. F. DYSON, T. ANTHONY u. D. TURNBULL, J. Appl. Phys. **37**, 2370 [1966].

¹⁰ P. P. KUZMENKO, G. P. GRINEVICH u. B. A. DANILCHENKO, Fiz. Metal. Metaloved. **29**, 318 [1970].

sonderten Rechnung an Hand der Abklingkurve ermittelt. Die gemessene γ -Impulsrate setzt sich aus den Impulsraten N_{111} und N_{105} zusammen, die entsprechend der unterschiedlichen Halbwertszeiten abfallen. Nach der Zeit t gilt für die gemessene Gesamtimpulsrate $N_{\text{gem}}(t)$:

$$N_{\text{gem}}(t) = N_{105} e^{-\lambda_{105} t} + N_{111} e^{-\lambda_{111} t}. \quad (5)$$

Trägt man in einem Diagramm $N_{\text{gem}}(t) e^{+\lambda_{105} t}$ gegen die Zeitfunktion $\exp\{-(\lambda_{111} - \lambda_{105}) t\}$ auf, so erhält man als Steigmaß der Geraden N_{111} und als Ordinatenabschnitt N_{105} . Wegen der Verunreinigung durch $\text{Ag}^{110\text{m}}$ muß in Gl. (5) noch das Glied $N_{110} \exp\{-\lambda_{110} t\}$ hinzugefügt werden. Nach Umformung ergibt sich:

$$[N_{\text{gem}}(t) - N_{110} \exp\{-\lambda_{110} t\}] \exp\{+\lambda_{105} t\} = N_{105} + N_{111} \exp\{-(\lambda_{111} - \lambda_{105}) t\}. \quad (6)$$

Die Abscheidelösung wurde so angesetzt, daß N_{gem} zu Beginn der Messung etwa zu 90% aus Impulsen des Isotops Ag^{111} besteht. Näherungsweise errechnet sich daher N_{110} aus der ersten gemessenen Impulsrate $N_{\text{gem}}(t_1)$ und \bar{p}_γ . Durch Auftragung der linken Seite der Gl. (6) gegen die Zeitfunktion erhält man in guter Näherung die Impulsrate N'_{111} als Steigmaß der Geraden. Aus N'_{111} und \bar{p}_γ ergibt sich dann die zweite Näherung für N_{110} . Mit Hilfe dieses Wertes werden dann die endgültigen Werte N_{111} und N_{105} bestimmt. Eine zweite Iteration erwies sich als unnötig, da sich die Werte N_{105} und N_{111} bereits bei der ersten nur wenig änderten. Abbildung 3 zeigt einige dieser Auftragungen.

Um den einwandfreien Diffusionsverlauf zu prüfen, wurden die Einzelimpulsraten logarithmisch gegen das Quadrat der Eindringtiefe aufgetragen. Abbildung 4 zeigt diese Auftragung.

Für die Diffusionskoeffizienten ergeben sich die Werte:

$$\text{Ag}^{105}: D = (1,424 \pm 0,009) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$\text{Ag}^{111}: D = (1,389 \pm 0,005) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Die Meßtemperatur betrug 300 °C.

Zur Berechnung des Isotopieeffektes ist in Abb. 5 $\ln(N_{105}/N_{111})$ gegen $\ln N_{111}$ gemäß Gl. (4) aufgetragen. Die in Abb. 5 angegebenen Fehlerbreiten der einzelnen Meßpunkte berechnen sich aus dem mittleren quadratischen Fehler der Einzelimpulsraten N_{105} und N_{111} . Die Zahlen neben den Meßpunkten geben die Schnittnummern an.

Für den Isotopieeffekt ergibt sich der Wert:

$$E = 0,91 \pm 0,15.$$

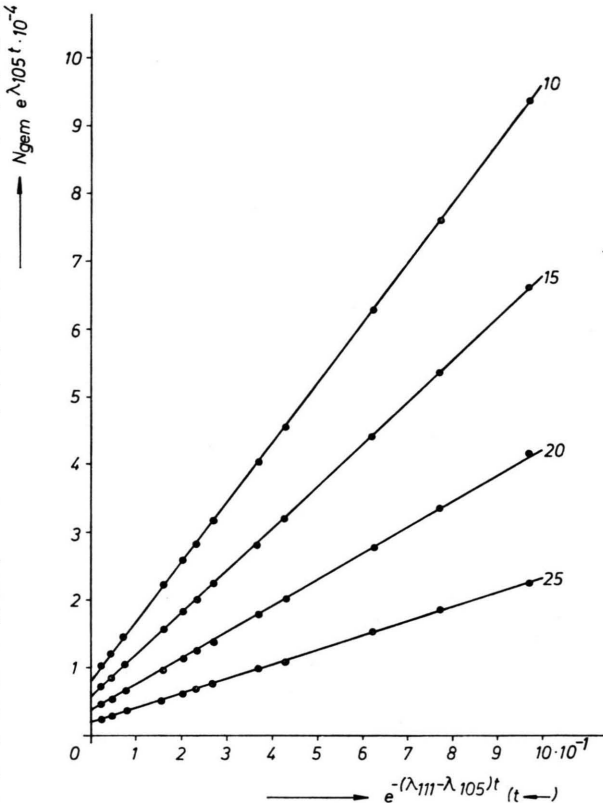


Abb. 3. Bestimmung der Einzelimpulsraten N_{105} und N_{111} nach der Halbwertszeitmethode für einige Schnitte.

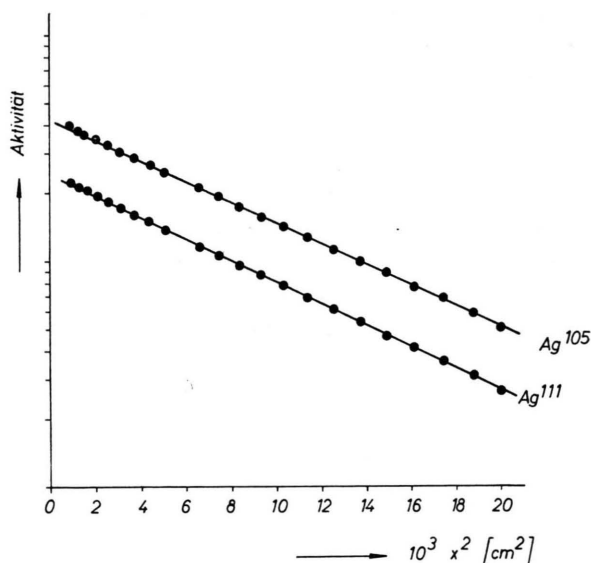


Abb. 4. Diffusionsprofile der Isotope Ag^{105} und Ag^{111} (Isotopentrennung nach der Halbwertszeitmethode).

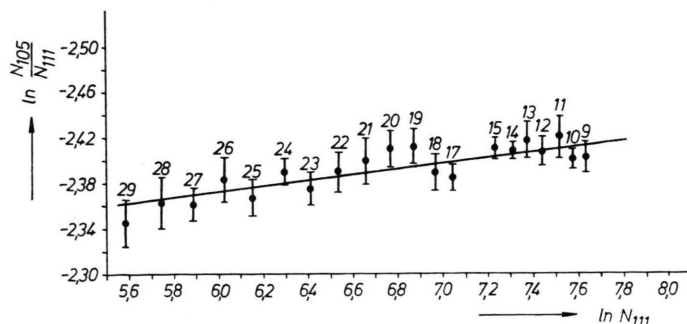


Abb. 5. Zur Bestimmung des Isotopieeffektes von Silber in Blei (Isotopentrennung nach der Halbwertszeitmethode).

Der Fehler bei der Messung des Isotopieeffektes hängt im Gegensatz zur Messung des Diffusionskoeffizienten allein von der richtigen Bestimmung des Impulsratenverhältnisses N_{105}/N_{111} ab. Die Schwankung auf Grund der Zählstatistik betrug für N_{gem} 0,3%, da stets 100 000 Imp. gezählt wurden. Innerhalb eines Zählthroughs wurden die einzelnen Schnitte der Probe in unregelmäßiger Reihenfolge gezählt, so daß hier die Zählerdrift keinen systematischen Fehler bewirken kann. Zu Beginn und am Ende einer Zählreihe wurde ein Co-Standard-Präparat mitgezählt, um sicher zu sein, daß die Zählapparatur über den langen Zeitraum der gesamten Messung keine systematische Drift aufwies. Systematische Fehler sind jedoch möglich durch die Unsicherheiten, mit denen die Größen λ_{105} , λ_{111} , \bar{p}_γ und die Totzeit der Zählapparatur behaftet sind. Nimmt man bei allen soeben genannten Werten den größtmöglichen Fehler an, so ergibt sich im Isotopieeffekt nur eine Unsicherheit von 2%, die relativ klein gegenüber dem mittleren quadratischen Fehler des Isotopieeffektes von 15% ist.

3. β - γ -Spektroskopie

Bei der β - γ -Spektroskopie erhält man die Konzentration des Isotops Ag^{111} direkt aus der gemessenen β -Impulsrate. Die Impulsrate des Isotops N_{105} berechnet sich wie oben vermerkt aus der gemessenen γ -Impulsrate N_γ , die erst nach dem vollständigen Zerfall des Isotops Ag^{111} gemessen wurde. Von dieser Meßgröße ist jedoch der von dem Isotop $\text{Ag}^{110\text{m}}$ stammende Anteil abzuziehen: $N_{105} = N_\gamma - N_{110}$.

N_{110} berechnet sich aus \bar{p}_β und der β -Impulsrate. In Abb. 6 sind die Einzelimpulsraten N_{105} und N_{111} logarithmisch gegen das Quadrat der Eindringtiefe aufgetragen. Für die Diffusionskoeffizienten ergeben

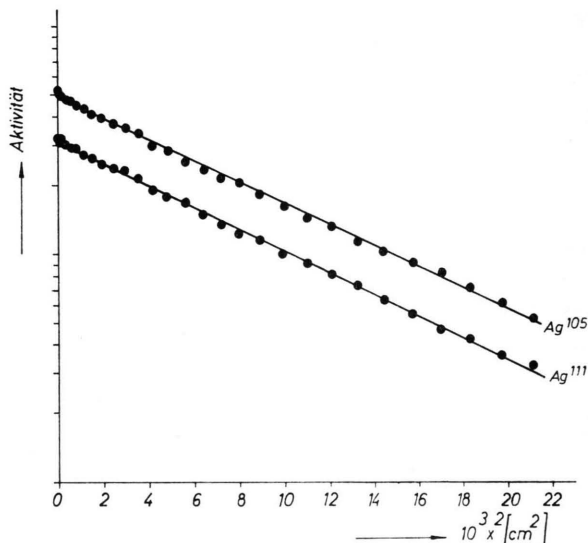


Abb. 6. Diffusionsprofile der Isotope Ag^{105} und Ag^{111} (Isotopentrennung durch β - γ -Spektroskopie).

sich die Werte:

$$\text{Ag}^{105}: D = (1,435 \pm 0,014) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$\text{Ag}^{111}: D = (1,387 \pm 0,039) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Die Meßtemperatur betrug 300 °C.

In Abb. 7 ist der Logarithmus des Impulsratenverhältnisses gegen den Logarithmus der Impulsrate N_{105} aufgetragen. Für den Isotopieeffekt ergibt sich der Wert:

$$E = 1,22 \pm 0,26.$$

Die größere Streuung bei der β - γ -Spektroskopie ist sicher auf die größere Störanfälligkeit der β -Zählung zurückzuführen. Außerdem waren die Zählraten recht gering. Um die gesamte Zählrate nicht zu lange dauern zu lassen, wurden von den einzelnen Schnitten Impulse nur bis zu 10 000 bei der β -Zählung und bis zu 20 000 bei der γ -Zählung gezählt. Die statistische Schwankung beträgt somit 1% bei der β -Impulsrate und 0,7% bei der γ -Impulsrate. Hin-

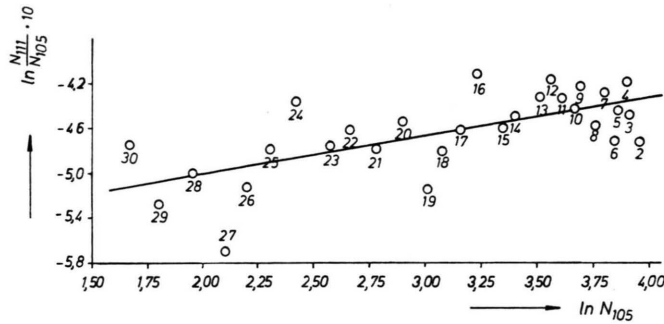


Abb. 7. Zur Bestimmung des Isotopieeffekts von Silber in Blei (Isotopentrennung durch β - γ -Spektroskopie).

zu kommen noch Fehler, die durch die Instabilität der Zählapparatur hervorgerufen wurden. Da die Schnitte in unregelmäßiger Reihenfolge gezählt wurden, macht sich dieser Fehler ebenfalls durch eine Schwankung in der Impulsrate bemerkbar. Berücksichtigt man die Fehlermöglichkeiten, die sich durch die hohe Selbstabsorption der β -Strahlung ergeben, so muß sicher bei dem Impulsratenverhältnis mit einem Fehler von 3% gerechnet werden. Dem entspricht die große Streuung in Abb. 7.

Der hohe Wert von 1,22 ist theoretisch nicht möglich, doch liegt der maximal mögliche Wert $E=1$ noch innerhalb der Fehlergrenzen.

Dem Wert der Halbwertszeitmethode ist wegen des kleineren Fehlers sicher ein größeres Gewicht beizumessen. Doch ergeben beide Messungen zusammengekommen einen Wert sehr nahe eins.

Diskussion

Die Messung ergibt für den Isotopieeffekt $E=1$. Entsprechend Gl. (2) muß daher sowohl f als auch ΔK einen Wert nahe eins annehmen, d. h. der Platzwechsel erfolgt unkorreliert und das springende Atom gibt in seiner Sattelpunktslage keine Bewegungsenergie an die umgebende Matrix ab. Dieses Meßergebnis ist inkonsistent mit jedem Platzwechselmechanismus, bei dem zwei oder mehrere Atome ihren Platz gleichzeitig wechseln, da in diesen Fällen der Isotopieeffekt kleiner als 0,5 werden würde, wie LE CLAIRE⁴ zeigen konnte. Der indirekte Zwischengittermechanismus, der Ringtausch und auch der direkte Platzwechsel sind daher auszuschließen. Im Falle des Leerstellenmechanismus erwarten wir wegen der hohen Diffusionsgeschwindigkeit des Silbers eine starke Korrelation zwischen dem Fremdatom und der Leerstelle. Der Korrelationsfaktor sollte in diesem Fall also klein sein, zumindest deut-

lich kleiner als der der Selbstdiffusion im kfz. Gitter. Außerdem fordert die Theorie, daß die Bildungsenthalpie der Leerstellen beim Einbau von Silberatomen erniedrigt und somit die Selbstdiffusion von Blei erhöht wird. LIDIARD¹¹ zeigte, daß für kleine Konzentrationen der Anstieg des Selbstdiffusionskoeffizienten linear von der Konzentration des Fremdmetalls abhängt. Bei Anwendung der Theorie Lidiards auf das System Ag–Pb ergibt sich:

$$D_{\text{Pb}}(X_{\text{Ag}})/D_{\text{Pb}}(0) = 1 + b \cdot X_{\text{Ag}}, \quad (7)$$

$D_{\text{Pb}}(X_{\text{Ag}})$ Selbstdiffusionskoeffizient des Bleis in der Legierung,
 $D_{\text{Pb}}(0)$ Selbstdiffusionskoeffizient im Reinetall,
 X_{Ag} Molenbruch des Silbers.

Der lineare Anstiegsfaktor ist gegeben durch:

$$b = -18 + \frac{4f_0}{1-f_2} \cdot \frac{D_{\text{Ag}}(0)}{D_{\text{Pb}}(0)}, \quad (8)$$

$D_{\text{Ag}}(0)$ Diffusionskoeffizient des Silbers im reinen Blei bei unendlicher Verdünnung,
 f_0 Korrelationsfaktor der Selbstdiffusion ($f_0=0,78$ für das kfz. Gitter),
 f_2 Korrelationsfaktor der Fremddiffusion.

Da $D_{\text{Ag}}(0)$ etwa um den Faktor 500 größer ist als $D_{\text{Pb}}(0)$, ergibt sich mit dem kleinstmöglichen Wert des Korrelationsfaktors $f_2=0$ aus Gl. (8) für b als minimaler Wert $b_{\text{min}}=1,8 \cdot 10^3$. Nach Gl. (7) sollte also der Selbstdiffusionskoeffizient in einer Ag-Legierung mit nur 0,05 At.-% Ag bereits um den Faktor 1,9 größer sein als im reinen Metall.

SEITH und KEIL⁷ sowie HEUMANN und SENDT⁸ konnten keinen Anstieg der Selbstdiffusion bis zur Grenzlöslichkeit von 0,1 At.-% Ag feststellen. Der Leerstellenmechanismus ist daher auszuschließen.

¹¹ A. B. LIDIARD, Phil. Mag. 5, 1171 [1960].

MILLER¹²⁻¹⁴ hat für die Diffusion von Cd in Blei den Mechanismus der gebundenen Zwischengitteratom-Leerstellen-Paare nachweisen können. Nach Millers Theorie ist es aus thermodynamischen Gründen möglich, daß einige auf Gitterplätzen sitzende Cd-Atome vorübergehend einen Zwischengitterplatz einnehmen. Diese Cd-Atome bleiben aber auf Grund der elektrostatischen Anziehungskraft mit der neu entstandenen Leerstelle verbunden. Ein realer Diffusionsschritt findet aber erst dann statt, wenn die Leerstelle mit einem Bleiatom ihren Platz wechselt, d. h. die Diffusionsgeschwindigkeit ist durch den Platzwechsel Leerstelle – Matrixatom bestimmt und sollte nicht oder nur zu einem geringen Teil von der Masse des Fremdatoms abhängen. Im Einklang mit dieser Theorie fand Miller für die Diffusion von Cd in Blei einen sehr kleinen Isotopieeffekt.

Dieser von Miller gefundene Mechanismus ist jedoch mit dem von uns gemessenen Isotopieeffekt für die Diffusion von Silber in Blei unvereinbar. Das Meßergebnis stimmt dagegen mit dem Zwischengittermechanismus überein. Auch die Tatsache, daß beim Zulegieren von Silber keine Erhöhung der Selbstdiffusion von Blei eintritt, ist konsistent mit dem Platzwechsel der freien Zwischengitteratome, da die Diffusion unabhängig von der Wanderung der Bleiatome verläuft.

Der hohe Wert für ΔK erklärt sich vielleicht durch die recht große Massendifferenz der Silber- und Bleiatome. Andererseits ist es möglich, daß im Falle des Zwischengittermechanismus der Energiefaktor grundsätzlich den Wert $\Delta K = 1$ annimmt. Die Dilatation der Matrix in der Nachbarschaft des Zwischengitter-

atoms würde in diesem Fall keinen Energieverlust des springenden Atoms in der Sattelpunktslage bewirken, während die Relaxation nach einem Platzwechsel der Leerstelle sehr wohl zu einer Erniedrigung des Faktors ΔK führt, wie bei der Selbstdiffusion von Ag, Fe und Na experimentell festgestellt wurde^{6, 15, 16}.

Weitere Isotopieeffektmessungen an Systemen, bei denen die Diffusion über Zwischengitterplätze abläuft, könnten Aufschluß darüber geben, ob in diesen Fällen der Energiefaktor ΔK grundsätzlich den Wert eins annimmt.

Das Meßergebnis ist aber nur ein Beweis dafür, daß die Diffusion von Silber in Blei durch den Zwischengittermechanismus bestimmt ist, d. h., es ist durchaus möglich, daß ein großer Teil der Silberatome auf Gitterplätzen gelöst ist. In diesem Fall muß gelten: $D_{\text{gem}} = D_s X_s + D_i X_i$ (D_s , D_i Diffusionskoeffizienten der Gitter- und Zwischengitteratome, X_s , X_i die entsprechenden Molenbrüche).

Da jedoch D_s in der Regel sehr viel kleiner als D_i ist, wird das Diffusionsverhalten durch den Zwischengittermechanismus bestimmt, selbst wenn X_s erheblich größer als X_i ist.

Einen Beweis für die Löslichkeit von Silber auf Substitutionsplätzen könnte die Messung der stationären Konzentrationsverteilung im Zentrifugalfeld erbringen, wie sie BARR und SMITH¹⁷ für das System Gold in Kalium durchgeführt haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Bereitstellung von Forschungsmitteln gedankt.

¹² J. W. MILLER, Phys. Rev. **181**, 1095 [1969].

¹³ J. W. MILLER, Phys. Rev. **188**, 1074 [1970].

¹⁴ J. W. MILLER, Phys. Rev. **188**, 1081 [1970].

¹⁵ TH. HEUMANN u. R. IMM, J. Phys. Solids **29**, 1613 [1968].

¹⁶ J. N. MUNDY, L. W. BARR u. F. A. SMITH, Phil. Mag. **14**, 785 [1966].

¹⁷ L. W. BARR u. F. A. SMITH, Phil. Mag. **20**, 1293 [1969].