

# Reaktionskinetische Untersuchungen an neutronenbestrahlten Alkalihalogenid-Einkristallen

F. W. Felix \*, K. Meier +, and M. Müller \*

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1299–1305 [1974]; eingegangen am 7. Mai 1974)

*Reaction Kinetic Investigations in Neutronirradiated Alkali Halide Single Crystals*

It is often observed that the isothermal degassing of the systems KCl/Ar, CsBr/Xe, and CsJ/Xe cannot be described by Fick's law. According to the diffusion model of Hurst and Gaus one can interpretate such deviations by assuming a reaction of first order between rare gas atoms and lattice defects. This model explains qualitatively several experimentally observed phenomena very well.

A quantitative interpretation of the obtained results, however, leads to contradictions.

## 1. Einleitung

Bei der Untersuchung der Beweglichkeit von Gasen in Festkörpern ergab sich oft (vgl. Felix<sup>1</sup> und die dort zitierte Literatur bis 1970), daß, bei stetigem Übergang, oberhalb  $2/3$  der absoluten Schmelztemperatur eine kleinere Aktivierungsenthalpie als unterhalb vorlag. Eine befriedigende Interpretation dieses Diffusionsverhaltens gelang mit dem Fallen-diffusionsmodell (vgl. Gaus<sup>2</sup>, Norgett und Lidiard<sup>3</sup>, Felix und Müller<sup>4</sup>), in dem eine quasichemische Reaktion der diffundierenden Gasatome mit Gitterdefekten (Fallen) angenommen wurde. Theoretisch berechnete Bindungsenergien und Wanderungsenergien der Gasatome zeigten dabei im Vergleich zu den experimentell ermittelten Aktivierungsenthalpien eine gute Bestätigung des angenommenen Modells.

Nach der energetischen Deutung sollen nun auch die vielfach beobachteten Abweichungen der Entgasungsisothermen vom idealen Diffusionsverhalten (zweites Ficksches Gesetz) geklärt werden. Zur Auswertung der gemessenen Entgasungsfunktionen werden die theoretischen Arbeiten von Hurst<sup>5</sup> und Gaus<sup>2</sup> herangezogen. Diese nehmen an, daß die Gitterdefekte störend auf die freie Diffusion der Gasatome wirken, indem sie diese verzögert emittieren bzw. absorbieren. Gegenüber dem idealen Diffusionsverhalten wird im ersten Fall eine anfangs verlangsamte (Anlaufkinetik) und im zweiten Fall eine beschleunigte Gasabgabe („burst“- oder Stoßkinetik) vorliegen.

Unsere Untersuchungen beschränken sich auf die Systeme KCl/Ar und CsBr/Xe bzw. CsJ/Xe, weil diese besonders deutlich die für alle Alkalihalogenidsysteme typischen Eigenschaften der Anlauf- bzw. Stoßkinetik zeigen.

## 2. Theoretisches

Nach Gaus<sup>2</sup> und Hurst<sup>5</sup> wird der Einfluß der Fallen auf die Diffusion des Gases durch Hinzufügen von Absorptions- und Quelltermen zur Diffusionsgleichung mitberücksichtigt: Wenn  $c(\mathbf{r}, t)$  die Dichte der diffundierenden und  $m(\mathbf{r}, t)$  die der in Fallen eingefangenen Gasatome ist, ergibt sich folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dc(\mathbf{r}, t)}{dt} = D \Delta c - \mu c(\mathbf{r}, t) + b m(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

$$\frac{dm(\mathbf{r}, t)}{dt} = \mu c(\mathbf{r}, t) - b m(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

$D$  = Diffusionskoeffizient ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),

$\mu (\text{s}^{-1})$  = Wahrscheinlichkeit je Sekunde für ein diffundierendes Teilchen, in einer Falle eingefangen zu werden (Absorptionswahrscheinlichkeit).

$b (\text{s}^{-1})$  = Wahrscheinlichkeit je Sekunde für ein eingefangenes Teilchen, die Falle zu verlassen (Emissionswahrscheinlichkeit).

Das bedeutet, von der reaktionskinetischen Seite her gesehen, daß eine Reaktion erster Ordnung zwischen Gasatomen E und Gitterdefekten T angenommen wird, wobei  $b$  und  $\mu$  als Geschwindigkeitskonstanten und  $\bar{\mu} = \mu/b$  als Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



zu verstehen sind.

\* Sonderdruckanforderungen an Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, D-1000 Berlin 39, Bereich Kernchemie und Reaktor.

+ Bundesanstalt für Materialprüfung, D-1000 Berlin 45.



Mit der Randbedingung  $c_{\text{Oberfl.}}(t) = m_{\text{Oberfl.}}(t) = 0$  und homogener Anfangsverteilung der Gasatome auf Diffusions- bzw. Fallenplätzen, die durch den relativen Anteil  $p$  und  $q$  charakterisiert wird (mit  $p + q = 1$ ), ergeben sich dann unter der Annahme einer zeitlich konstanten und homogenen Fallenkonzentration für kleine Diffusionstiefen

$$Dt/a^2 \ll 1 \quad (a = \text{kleinste Probenabmessung}) \quad (4)$$

nach Gaus für den relativen Anteil  $F$  herausdiffundierten Gases folgende analytischen Ausdrücke:

$$1) \quad \mu t < 1, \quad b t < 1,$$

$$F(t) = \frac{S}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} [p + q \frac{2}{3} b t] \quad (5)$$

( $S, V$  = Oberfläche bzw. Volumen der Probe),

$$2) \quad \mu t > 1, \quad b t < 1,$$

$$F(t) = \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D}{b + \mu}} [p(1 + \frac{1}{2} b t) + q b t] \quad (6)$$

$$3) \quad b t > 1,$$

$$F^2(t) = \frac{4}{\pi} \left( \frac{S}{V} \right)^2 D_{\text{eff}} (t - t_1) \quad (7)$$

$$\text{mit} \quad t_1 = \frac{1}{b} \left( q - \frac{\bar{\mu}}{2(1 + \bar{\mu})} \right)$$

$$\text{und} \quad D_{\text{eff}} = D / (1 + \bar{\mu}). \quad (8)$$

Für größere Diffusionstiefen werden zur Auswertung auch noch die von Hurst<sup>5</sup> in tabellarischer Form für verschiedene Spezialfälle angegebenen Lösungen herangezogen.

### 3. Auswertung

Die untersuchten Systeme KCl/Ar, CsBr/Xe und CsJ/Xe scheinen zwei Grenzfälle bezüglich der Anfangsbedingungen des Differentialgleichungssystems (1), (2) darzustellen. Aus den Meßergebnissen läßt sich abschätzen, daß für die Cs-Systeme  $p \approx 1$ , während für KCl  $q \approx 1$  angenommen werden darf. Die quantitative Auswertung ergibt sich aus den Lösungen (5), (6) und (7).

#### a) Stoßkinetik an CsBr/Xe und CsJ/Xe

In Abb. 1 ist eine typische Entgasungskurve dargestellt, die sich in drei Zeitbereiche aufteilen läßt: Der erste Zeitbereich  $\mu t < 1, b t < 1$  gestattet bei Auftragung von  $F^2 - t$  nach (5) bei bekanntem  $p$  die Ermittlung von  $D$  und beschreibt somit die Dif-

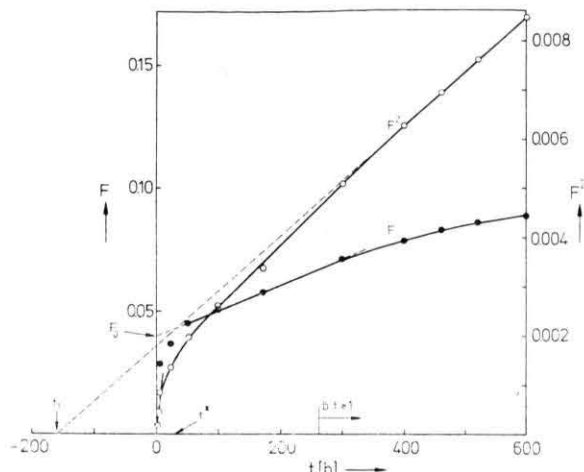


Abb. 1. Auswertung einer nicht-idealen Abgabekinetik am System CsBr/Xe nach dem in Abschnitt 3 a angegebenen Schema.

Meßtemperatur:  $322^\circ\text{C}$ ; Bestrahlungsdosis:  $3,09 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ;  $b = 8,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ;  $b_m = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $\mu = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $D = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $D_{\text{eff}} = 4,75 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $F_0 = 0,041$ ;  $p \geq 0,9$ .

fusion des frei beweglichen Anteils. Der zweite Zeitbereich  $\mu t > 1, b t < 1$  ist durch eine  $F - t$ -Gerade charakterisiert, aus deren Steigung  $m$  sich die Emissionswahrscheinlichkeit  $b_m$  zu

$$b_m = 4 m^2 / (S/V)^2 D_{\text{eff}} \quad (9)$$

bestimmen läßt. Weiterhin ergibt sich aus dem Achsenabschnitt der Geraden bei  $t = 0$

$$F_0 = p \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{b}}, \quad (10)$$

so daß auch eine Ermittlung von  $p$  möglich ist.

Zusätzlich läßt sich aus der Zeit  $t^*$ , bei der die Kurvenäste  $F^2 - t$  und  $F - t$  ineinander übergehen,  $\mu$  abschätzen zu:

$$\mu = 1/t^*. \quad (11)$$

Der dritte Zeitbereich ( $b t > 1$ ) ist durch das schon eingestellte Fließgleichgewicht ausgezeichnet, bei dem die Konzentrationsänderung des Edelgases in den Fallen proportional zu der aus den Diffusionsplätzen ist ( $\dot{m} = \bar{\mu} \bar{c}$ ). Entsprechend der Beziehung (7) ergibt sich aus der  $F^2 - t$ -Geraden  $D_{\text{eff}}$  und aus dem Zeitachsenabschnitt  $t_1$  die Emissionswahrscheinlichkeit zu

$$b = -1/2 t_1. \quad (12)$$

Die Auswertung ist dabei für  $b_m$  nur dann korrekt, wenn  $b$  aus (12) und  $b_m$  aus (9) annähernd gleiche

Werte zeigen und wenn Konsistenz zwischen  $D_{\text{eff}}$ ,  $D$ ,  $\mu$ ,  $b$  entsprechend (8) besteht.

### b) Anlaufkinetik an KCl/Ar

Eine an diesem System durchgeführte Auswertung ist in Abb. 2 dargestellt und zeigt, daß eine Aufteilung in nur 2 Zeitbereiche möglich ist, da der

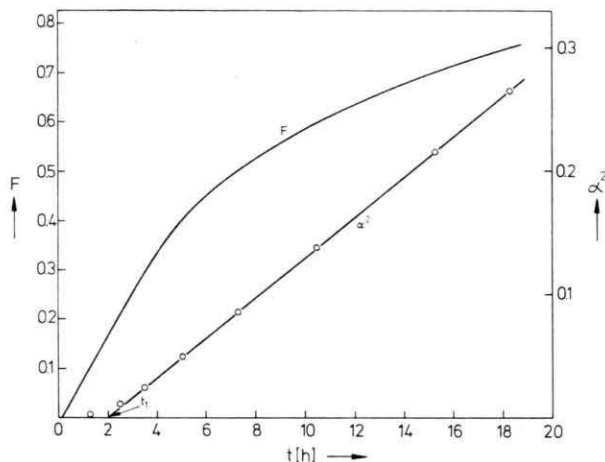


Abb. 2. Auswertung einer an dem System KCl/Ar aufgenommenen nicht-idealen Entgasungsisotherme entsprechend dem in Abschnitt 3 b beschriebenen Auswertungsverfahren. Meßtemperatur: 383 °C; Bestrahlungsdosis:  $3,09 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ;  $b = 6,93 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;  $b_m = 3,95 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;  $D_{\text{eff}} = 4,40 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $F_0 \leq 0,001$ ;  $p \leq 0,005$ .

Zeitbereich  $\mu t < 1$  nicht beobachtbar ist. In diesem Fall können  $D$  und  $\mu$  nicht bestimmt werden. Weiterhin ergibt sich wegen  $p \approx 0$

$$b \approx 1/2 t_1. \quad (13)$$

$D_{\text{eff}}$  und  $b_m$  werden entsprechend den Beziehungen (7) und (9) erhalten \*\*. Wenn die Bedingung (4) nicht mehr erfüllt ist, kann mit der Hilfsfunktion  $\alpha^2(F)$  für ideale Diffusion von Lagerwall und Zimen<sup>7</sup> ausgewertet werden. Es ergibt sich dann für  $t > t_1$  eine  $\alpha^2 - t$ -Gerade:

$$\alpha^2 = D_{\text{eff}}(t - t_1)/a^2 \quad (14)$$

( $a$  = längste Kante des Kristalls), aus deren Steigung und Zeitachsenabschnitt  $D_{\text{eff}}$  und  $t_1$  resultiert. Die Zulässigkeit dieses Verfahrens wurde an den theoretischen Lösungen von Hurst<sup>5</sup> für  $p = 0$  bis zu  $D_{\text{eff}}/b < 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$  überprüft.

## 4. Experimentelles

Als Versuchsmaterial wurden Einkristalle der Firma Dr. K. Korth (Kiel) verwendet, die nach

dem Kyropoulos-Verfahren an Luft aus Merk „suprapur“-Material hergestellt wurden. Aus dem Material wurden Würfel durch Spalten bei KCl (Kantenlänge 0,31 cm) oder durch Sägen mit einem diamantimprägnierten Sägedraht bei CsBr und CsJ (Kantenlänge 0,5 und 0,25 cm) präpariert. Zur Erzeugung von radioaktivem Ar-41, Ar-39 und Xe-133, das durch (n, p)-Reaktion aus K bzw. Cs entsteht, wurden die Proben anschließend im Zentralkanal des Berliner Experimentier-Reaktors (BER I) in der Position ZOW 3 oder im Kern des FRM bestrahlt (vgl. Felix<sup>1</sup>). Um den Einfluß der Neutronendosis auf das Diffusionsverhalten der Edelgase zu prüfen, wurde die Bestrahlungszeit bis zu 100 h ( $\Phi t = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) variiert.

Die Entgasungsisothermen  $F(t)$  wurden im Falle von KCl/Ar kontinuierlich (vgl. <sup>8</sup>), im Falle der Cs-Halogenide/Xe diskontinuierlich (vgl. Felix<sup>9</sup>) aufgenommen.

## 5. Ergebnisse

### a) Ausschluß von Oberflächeneffekten

Durch Vorversuche wurden zunächst für das spaltbare KCl geklärt, daß die beobachteten Abweichungen nicht auf einen reinen Oberflächeneffekt zurückzuführen waren. In Frage kamen dafür Abweichungen im Gasprofil durch Selbstabschirmung und Rückstoßeffekte während der Bestrahlung, unterschiedliche Strahlenschädigung in Oberflächennähe und chemische Beeinflussung der Oberfläche durch die umgebende Atmosphäre. Zu diesem Zweck wurden einerseits von Proben nach der Bestrahlung die Randschichten abgespalten und andererseits die Bestrahlung sowie die Entgasungsversuche in verschiedenen Atmosphären durchgeführt ( $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf, trockene Luft, Sauerstoff, Inertgas). In keinem Fall wurde eine meßbare Veränderung gegenüber den normalen Versuchen beobachtet.

Auch die Oberflächenrauigkeit der gesägten Cs-Halogenid-Kristalle vermochte nicht die beobachtete Stoßkinetik zu erklären, da bei hohen Temperaturen sowie in  $\text{Ba}^{2+}$  dotierten Proben ideales Diffusionsverhalten gemessen wurde.

### b) Untersuchung der Gleichgewichtseinstellung durch Variation der Anfangsbedingung für p

Bei isothermer Versuchsdurchführung sind nur die beiden vom System abhängigen Extremfälle

\*\* Eine derartige Auswertung wurde auch schon an dem System AgLi/T durchgeführt <sup>6</sup>.

$p=0$  bzw.  $p=1$  realisierbar, so daß die Gleichgewichtseinstellung der Reaktion zwischen Edelgas und Gitterdefekt jeweils nur von einer Seite her beobachtet werden kann. Da nach erfolgter Einstellung des Fließ-Gleichgewichts ein für die Temperatur charakteristisches  $p$  vorliegt, sollte nach anschließender Temperaturänderung die Isotherme den durch den neuen  $p$ -Wert bestimmten Verlauf zeigen. Allerdings ist in solchen Temperaturstufenversuchen wegen der inhomogenen Anfangsverteilung der Gasatome [ $p=p(\mathbf{r})$ ] in der zweiten Stufe die in Abschnitt 3 dargestellte Auswertung nicht durchführbar. Es soll daher im folgenden die zu erwartende Kinetik der zweiten Stufe nur qualitativ beschrieben werden.

1. An dem System KCl/Ar läßt sich bei hohen Temperaturen das gesamte Gas auf Diffusionsplätze bringen. Nach anschließender Temperaturniedrigung sollte eine stetige Abnahme der Beweglichkeit des Gases infolge zunehmenden Einfangs in Fallen beobachtbar sein. Bei dieser Versuchsdurchführung ist daher eine „Stoß“-Kinetik zu erwarten.

2. An den Cs-Systemen wird bei niedriger Temperatur die Einstellung des Gleichgewichts abgewartet, so daß sich nun die Gasatome zum größten Teil in Fallen befinden. Die dann bei höherer Temperatur gemessene Isotherme sollte entsprechend einer Anlaufkinetik eine anfangs verzögerte Gasabgabe zeigen.

Als Maß zur Beurteilung der Gasbeweglichkeit aus der Gasabgabefunktion  $F$  wird die Hilfsfunktion  $\alpha^2(F)$  aus den Tabellen von Lagerwall und Zimen<sup>7</sup> herangezogen, aus deren Verlauf sich bei Auftragung gegen die Meßzeit der Diffusionskoeffizient ablesen läßt. In Abb. 3 ist eine derartige Auswertung durchgeführt. Das Ergebnis stellt eine gute Bestätigung des angenommenen Diffusionsmodells dar.

### c) Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten

In fast allen Diffusionsversuchen hat sich gezeigt, daß eine Interpretation der Entgasungsisothermen nach dem in Abschnitt 3 angegebenen Schema möglich war. Bei jedem einzelnen Versuch wurde zusätzlich noch auf die Konsistenz zwischen  $b$  und  $b_m$  und soweit möglich zwischen  $D_{\text{eff}}$  und  $D/(1+\bar{\mu})$  geprüft, wobei sich gute Übereinstimmung feststellen ließ. Weiterhin wurden auch die verwendeten Anfangsbedingungen  $p=0$  bzw.  $p=1$  mit den aus den

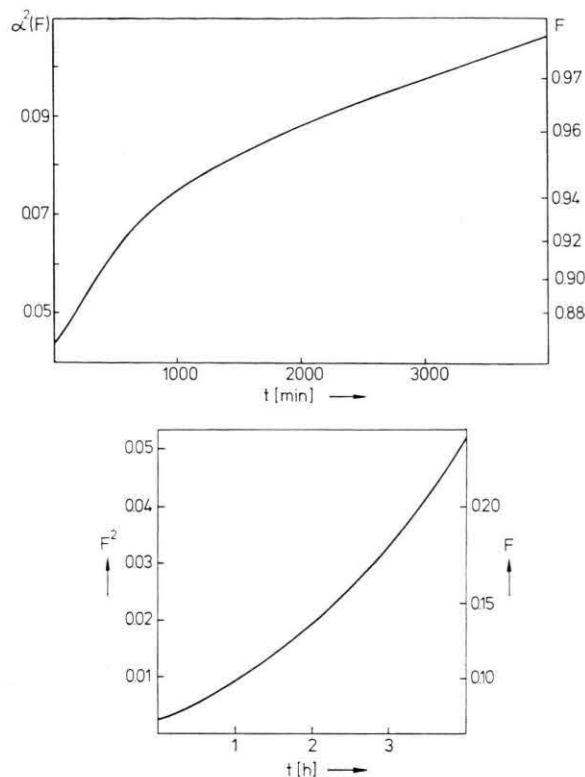


Abb. 3. Typische Diffusionskinetik der zweiten Temperaturstufe von KCl/Ar und CsBr/Xe. a) KCl/Ar nach Temperaturniedrigung von 500 °C auf 332 °C. Die Probe wurde in der ersten Stufe zu 85% entgast. b) CsBr/Xe nach Temperaturerhöhung von 320 °C auf 505 °C. Die Entgasung der ersten Stufe wurde bis zur Einstellung des Fließgleichgewichts gemäß Gl. (7) abgewartet.

Isothermen ermittelten Daten und dem Achsenabschnitt  $F_0(t=0)$  nach (10) berechnet. Ihre Werte lagen für KCl/Ar bei  $p \leq 0,005$  und für CsBr/Xe bzw. CsI/Xe bei  $p \geq 0,9$ . Die temperaturabhängigen  $D$ -,  $D_{\text{eff}}$ -,  $b$ - und  $\mu$ -Werte wurden jeweils durch Arrheniusgleichungen

$$D = D_0 \exp \{ -\Delta H_0 / kT \}, \quad (15)$$

$$b = b_0 \exp \{ -\Delta H_b / kT \}, \quad (16)$$

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{eff}}^0 \exp \{ -\Delta H / kT \}, \quad (17)$$

$$\mu = \mu_0 \exp \{ -\Delta H_\mu / kT \} \quad (18)$$

beschrieben und in Tab. 1 zusammengestellt.  $\mu$  war nur zum Teil experimentell zugänglich. Es läßt sich aber aus dem dosis- und temperaturabhängigen Quotienten  $D_{\text{eff}}/b$  herleiten, da die ermittelten  $b$ - und  $b_m$ -Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmen. Nach Gl. (8) kann für  $\bar{\mu} \gg 1$  geschrieben werden:



Tab. 1. Reaktionskinetische Parameter und Diffusionskoeffizienten für die Systeme KCl/Ar, CsBr/Xe und CsJ/Xe bei verschiedenen Bestrahlungsdosen.

System	Neutronen- dosis $\Phi t$ [cm <sup>-2</sup> ]	$D_{\text{eff}}$ [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H$ [eV]	$b_0$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_b$ [eV]	$D_{\text{eff}}/b$ [cm <sup>2</sup> ]
KCl/Ar	$5,2 \cdot 10^{14}$ $3,1 \cdot 10^{17}$	$3,28 \cdot 10^7$ $2,5 \cdot 10^6$	$1,86 \pm 0,1$ $1,84 \pm 0,1$	$5,26 \cdot 10^{10}$ $7,4 \cdot 10^9$	$1,86 \pm 0,2$ $1,84 \pm 0,1$	$6,2 \cdot 10^{-4}$ $3,4 \cdot 10^{-4}$
CsBr/Xe	$3,1 \cdot 10^{15}$ $D_0 = 3 \cdot 10^{-1}$ [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] $\Delta H_0 = 0,98$ [eV] $\mu_0 = 2 \cdot 10^3$ [s <sup>-1</sup> ] $\Delta H_\mu = 0,98$ [eV]	$6,3 \cdot 10^3$ $1,8 \cdot 10^3$	$1,6 \pm 0,2$ $1,6 \pm 0,2$	$1,1 \cdot 10^8$ $2,8 \cdot 10^7$	$1,6 \pm 0,3$ $1,6 \pm 0,2$	$5,7 \cdot 10^{-5}$ $6,4 \cdot 10^{-5}$
CsJ/Xe	$3,1 \cdot 10^{15}$ $D_0 = 3 \cdot 10^{-1}$ [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] $\Delta H_0 = 0,98$ [eV]	$12,4$ $8,1$ $1,83$ $3,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \pm 0,1$ $1,2 \pm 0,1$ $1,2 \pm 0,1$ $1,20 \pm 0,1$	$4,5 \cdot 10^5$ $2,5 \cdot 10^5$ $4,5 \cdot 10^4$ $7,1 \cdot 10^3$	$1,2 \pm 0,2$ $1,2 \pm 0,1$ $1,2 \pm 0,1$ $1,2 \pm 0,1$	$2,76 \cdot 10^{-5}$ $3,24 \cdot 10^{-5}$ $4,1 \cdot 10^{-5}$ $1,9 \cdot 10^{-5}$

$$D_{\text{eff}}/b = D/\mu, \quad (19)$$

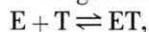
woraus wegen der Temperaturunabhängigkeit von  $D_{\text{eff}}/b$  für  $D$  und  $\mu$  die gleiche Aktivierungsenergie resultiert. Weiterhin ergibt sich ein dosisunabhängiges  $\mu$ , da für den Diffusionskoeffizienten  $D$ , der die ungestörte Diffusion beschreibt, Dosisunabhängigkeit angenommen werden darf.

#### d) Die Entgasungskinetik in mit zweiwertigen Kationen dotierten Proben

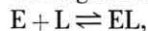
Durch Dotierung mit Sr<sup>2+</sup> wird in KCl eine Erhöhung der Konzentration an Kationenleerstellen verursacht, mit denen Edelgase ebenfalls wechselwirken<sup>8</sup>. Für den Diffusionskoeffizienten können wir nun anstatt (8) schreiben:

$$D_{\text{eff}} = D / (1 + \bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2) \quad (20)$$

$\bar{\mu}_1$  = Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



$\bar{\mu}_2$  = Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



woraus bei überwiegender Wechselwirkung mit Kationenleerstellen resultiert:

$$D_{\text{eff}} = D / \bar{\mu}_2. \quad (21)$$

Da der Anlaufvorgang in KCl/Ar dadurch verursacht wird, daß das Edelgas in Bestrahlungsdefekten eingefangen sein soll, müßte er auch in dotiertem KCl in der gleichen Weise beobachtbar sein. Dies konnte bestätigt werden und die hieraus nach Gl. (13) ermittelten  $b$ -Werte zeigten die gleiche Dosis- und Temperaturabhängigkeit wie die in den reinen Proben. Nach dem Anlauf konnte aus der Edelgas-Beweglichkeit ein dosisunabhängiger  $D_{\text{eff}}$

Wert bestimmt werden, der gemäß Gl. (21) nur durch die Kationendotierung beeinflussbar war.

## 6. Diskussion

Die Meßergebnisse zeigen, daß sich die Diffusionsisothermen im allgemeinen nach dem in Abschnitt 2 dargestellten Diffusionsmodell interpretieren lassen. Hierbei erfolgte die Auswertung der gemessenen Entgasungskurven durch formale Anpassung an eine durch die unabhängigen Parameter  $D_{\text{eff}}$ ,  $b$ ,  $\mu$ ,  $p$  bestimmte theoretische Kurve. Die Brauchbarkeit des verwendeten Modells kann allerdings nur geprüft werden, indem die aus den Parametern resultierenden Ergebnisse insbesondere über die Eigenschaften und die Konzentration der hypothetisch angenommenen Fallen auf ihren physikalischen Gehalt untersucht werden.

#### a) Folgerungen aus der Diffusionstheorie

Bei Annahme eines diffusionskontrollierten  $\mu^*$  ergibt sich nach Hurst<sup>5</sup>

$$D/\mu = N a^2 / 3 = \overline{\Delta x^2},$$

wobei  $\overline{\Delta x^2}$  = mittleres Verschiebungsquadrat der Gasatome bis zum Einfang in einer Falle,  $a$  = Sprungdistanz der Gasatome,  $N$  = Anzahl der Diffusionssprünge bis zum Einfang in einer Falle.

Aus Gl. (19) und (22) und durch Einsetzen eines mittleren experimentellen Wertes von  $D_{\text{eff}}/b \approx 10^{-4}$  cm<sup>2</sup> aus Tab. 1 erhält man für  $N$  etwa  $10^{12}$  Diffu-

\* In <sup>10</sup> wurde  $\mu$  an dem System AgLi/He über einen reaktionskontrollierten Schritt nach Waite<sup>11</sup> diskutiert.

sionssprünge. Unter der Annahme, daß es sich bei den Fallen um Punktdefekte handele, läßt sich jetzt eine maximale Fallenkonzentration  $c_T$  abschätzen:

$$c_T = c/N \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}, \quad (23)$$

$c$  = Konzentration der Diffusionsplätze  
( $\approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ).

Bei ausgedehnten Defekten wird  $c_T$  um den Anteil der auf deren Oberfläche angrenzenden Diffusionsplätze verringert.

Da  $D_{\text{eff}}/b$  dosis- und temperaturunabhängig ist, muß dies auch für  $c_T$  gelten. Damit folgt für die Defekte selbst, daß es sich nicht um strahlungsinduzierte oder thermisch gebildete Defekte handeln kann. Die Dosisabhängigkeit der  $b$ -Werte allein läßt sich dann nur noch mit der Annahme erklären, daß die wirksamen Defekte ihre innere Struktur durch die Bestrahlung ändern müssen.

#### b) Vergleich der Aktivierungsenergien mit theoretischen Werten

Weiterhin ist es auch möglich, über die Aktivierungsenergie  $\Delta H$  der  $D_{\text{eff}}$  bzw.  $b$ -Werte Informationen über die Art der Fallen zu erhalten. Sie setzt sich nach gittertheoretischen Rechnungen von Norgett und Lidiard<sup>3</sup> für die NaCl-Struktur der Alkalihalogenide aus der Zwischengitterwanderungsenergie  $\Delta H_m^i$  und der Bindungsenergie  $\Delta H_b^i$  des Edelgases an die Falle zusammen, wenn eine temperaturunabhängige Defektkonzentration vorliegt.

$$\Delta H_{\text{theor}} = \Delta H_m^i + \Delta H_b^i. \quad (24)$$

Für das System KCl/Ar kann die beste Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten erreicht werden, wenn für  $\Delta H_b$  die Lösungsenthalpie des Gases eingesetzt wird, d. h.  $\Delta H_{\text{theor}} = 1,78 \text{ eV}$ . Aus diesem Ergebnis kann daher geschlossen werden, daß es sich bei den Fallen um kleine Hohlräume (Blasen) handelt, die das Gas einfangen und aus denen es über seine Löslichkeit ins Gitter emittiert wird.

Hierbei muß allerdings wegen der dosisabhängigen  $b$ -Werte angenommen werden, daß die Löslichkeit des Gases von der Strahlungsdosis abhängt.

Für das System CsJ/Xe konnte mit den theoretischen Daten (vgl. <sup>12</sup>) bisher keine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Aktivierungsenergie erreicht werden.

#### c) Einfluß der Gaskonzentration

Eine weitere Information über die Art der Fallen kann man gewinnen, wenn die durch die Bestrah-

lung gebildete Gaskonzentration  $c_g$  berücksichtigt wird. Sie beträgt bei maximaler Bestrahlungszeit  $t = 100 \text{ h}$

$$c_g^{\text{max}} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

und ist somit erheblich höher als die unter 6 b abgeschätzte maximale Konzentration der wirksamen Defekte  $c_T$ . Andererseits führt die Interpretation der Entgasungsisothermen am System KCl/Ar zum Ergebnis, daß praktisch die gesamte Gasmenge bei Versuchsbeginn an die Fallen gebunden sein muß. Jede Falle müßte deshalb mehr als  $10^5$  Gasatome binden und damit eine größere Ausdehnung haben.

#### d) Zur Einstellung der Anfangsbedingung $q = 1$

Zuletzt muß noch geklärt werden, wie am System KCl/Ar die Anfangsbedingung  $q = 1$  zustande kommen kann, d. h. wie das gesamte durch Bestrahlung erzeugte Gas noch vor Meßbeginn in die Fallen gelangen soll. Während der Erzeugung des Gases kann dies wegen der geringen Reichweite der Gasatome und der geringen Fallenkonzentration nicht erfolgen, da sich die Trefferwahrscheinlichkeit eines Gasatoms auf eine Falle mit den üblichen Reichweiten zu  $q < 10^{-9}$  abschätzen läßt. Das Gas muß daher auf thermischem Wege während der Bestrahlungs-, Lagerungs- und Aufheizzeit in die Fallen gelangen. Das bedeutet aber auch, daß das Gas in diesem Zeitbereich als frei beweglich anzusehen ist, und einem Teil  $F_1$  des Gases müßte es in dieser Zeit gelingen, aus dem Einkristall herauszutreten.

$F_1$  ergibt sich aus der Differentialgleichung (1) unter Vernachlässigung des Emissionsterms bei zeitabhängigem  $D(t)$  und  $\mu(t) = D(t)/\Delta x^2$  nach Gauss<sup>2</sup> zu

$$F_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{S}{V} \right) \int_0^{\xi} \frac{\exp \{ -\xi / \sqrt{\Delta x^2} \}}{\sqrt{\xi}} d\xi, \quad (25)$$

wobei  $\xi = \int_0^t D(t) dt$ .

Mit der für zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten modifizierten Einsteinschen Gleichung

$$\overline{\Delta x^2} = 2 \int_0^t D(t) dt = 2 \xi$$

folgt dann

$$F_1 = (S/V) \sqrt{\overline{\Delta x^2}} \cdot \text{erf}(1/2). \quad (26)$$

Für das experimentell ermittelte  $\overline{\Delta x^2} \approx 10^{-4} \text{ cm}^2$  und den verwendeten Probenabmessungen ( $S/V =$

$19 \text{ cm}^{-1}$ ), ergibt sich  $F_1$  zu 0,13. Dagegen steht das experimentelle Ergebnis, demzufolge die zwischen Bestrahlung und Versuchsbeginn abgegebene Gasmenge unterhalb der Nachweisgrenze ( $F_1^{\text{exp}} < 10^{-3}$ ) liegt.

Dieser auffallende Widerspruch spricht quantitativ gegen eine reaktionskinetische Interpretation der beobachteten nicht-idealen Entgasungsisothermen, nachdem bereits die in 6 b und 6 c abgeleiteten Ergebnisse (dosisabhängige Löslichkeit der Edelgase, extrem niedrige Konzentration der Defekte bei gleichzeitig extrem hoher Aufnahmefähigkeit für Gasatome) qualitativ schwer vorstellbar sind.

## 7. Schlußfolgerungen

Trotz weitgehender qualitativer Bestätigung der Voraussagen aus der reaktionskinetischen Deutung ergeben sich letztlich schwer vorstellbare Konsequenzen für die Eigenschaften der Fallen. In erster Linie scheint die Annahme einer unveränderlichen Fallenverteilung zu idealisiert zu sein. Die Deutung ist daher eher darin zu suchen, daß die Fallenverteilung sowohl räumlich als auch zeitlich (durch Abwandern der Defekte an innere und äußere Oberflächen, durch Ausheilen) veränderlich ist und damit auch für die Edelgasdiffusion zu einem zeit- und ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten führt. Untersuchungen in dieser Richtung werden demnächst in einer weiteren Arbeit mitgeteilt.

<sup>1</sup> F. W. Felix, HMI-B 93, 1970, 130 p. J. Phys. C 9 **34**, 149 [1973].

<sup>2</sup> H. Gaus, Z. Naturforsch. **20 a**, 1298 [1965].

<sup>3</sup> M. J. Norgett u. A. B. Lidiard, IAEA-SM-120/A-4, Wien 1969.

<sup>4</sup> F. W. Felix u. M. Müller, Phys. Stat. Sol. (b) **46**, 265 [1971].

<sup>5</sup> D. G. Hurst, AECL-1550, 1962, 40 p.

<sup>6</sup> H. Migge, Phys. Stat. Sol. **35**, 673 [1969].

<sup>7</sup> T. Lagerwall u. K. E. Zimen, EUR 1372 e, 1964, 40 p.

<sup>8</sup> M. Müller u. F. W. Felix, Z. Naturforsch. **25 a**, 1892 [1970].

<sup>9</sup> F. W. Felix, Phys. Stat. Sol. **27**, 529 [1968].

<sup>10</sup> H. Migge, H. Gaus u. K.-D. Mirus, in Vorbereitung.

<sup>11</sup> T. R. Waite, J. Chem. Phys. **32**, 121 [1960].

<sup>12</sup> M. Müller u. M. J. Norgett, J. Phys. C.; Sol. State Phys. **5**, L 256 [1972].