Die Untersuchung von Oberflächenprozessen mit Radioaktivität

Autor(en): **Frauenfelder, Hans**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **23 (1950)**

Heft IV

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-112113

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Copyright 1950 by Schweizerische Physikalische Gesellschaft.
Société Suisse de Physique. – Società Fisica Svizzera.
Nachdruck verboten. – Tous droits réservés. – Printed in Switzerland.

Die Untersuchung von Oberflächenprozessen mit Radioaktivität

von **Hans Frauenfelder.**
Physikalisches Institut der ETH. Zürich.

14. III. 50.

Summary. A short survey on surface processes on solids is given. New methods for measuring desorption probabilities, sticking coefficients and surface diffusion coefficients by means of radioactive substances are described. Recoil atoms from K capture are recorded; this allows the measurement of the adsorption of thin gas layers at low pressures and of extremely small diffusion coefficients. Experimental results are given and compared to former investigations with other methods. Applications to nuclear physics are the rapid separation of radioactive elements and the preparation of very thin sources.

GRUNDLAGEN.

§ 1. Einleitung.

Viele physikalische und chemische Prozesse werden durch Vorgänge an Grenzflächen (Oberflächen) bestimmt. Wir denken zum Beispiel an den Energie- und Stoffaustausch zwischen zwei Phasen[1] [2]), an das Kristallwachstum[3]) und an katalytische Wirkungen[4])–[6]). Für das Verständnis solcher Vorgänge ist die Kenntnis des Verhaltens einzelner Atome an Oberflächen wesentlich. Weil aber der Einzelprozeß experimentell schwer zugänglich ist und schon Spuren von Verunreinigungen Grenzflächeneffekte tiefgreifend beeinflussen können, sind die heute bekannten Grundlagen noch unvollständig.

Um besseren Einblick in die Oberflächenerscheinungen zu erhalten, müssen entweder die bekannten Methoden verfeinert oder neue Methoden entwickelt werden. Der Gedanke, die künstlich radioaktiven Isotope systematisch dazu zu verwenden, ist naheliegend. Dabei können zwei Eigenschaften der *Radioaktivität* verwendet werden, nämlich die Strahlung und deren Wirkung auf das zerfallende Atom (Rückstoß).

Durch die *Strahlung* lassen sich schon kleinste Substanzmengen nachweisen. Damit können wir die Elementarprozesse an Oberflächen (Adsorption, Desorption, Oberflächendiffusion) direkt beobachten und messen.

Anderseits erhält das Atom bei einem Zerfall einen bestimmten Impuls (*Rückstoß*)[7][8]). Dies ermöglicht die Untersuchung weiterer Prozesse, wie etwa der Diffusion aus der Grenzfläche in das Innere oder die Beeinflussung des Potentialfeldes der Oberfläche durch adsorbierte Gasschichten.

§ 2. Übersicht und Definitionen.

Den einfachsten Zugang zu den Vorgängen an Oberflächen bildet die Untersuchung der *Elementarprozesse*, welche für das Verhalten der einzelnen Atome an Grenzflächen fester Körper gegen Vakuum maßgebend sind[1–3]), [9]): *Adsorption, Oberflächendiffusion, Diffusion* in den festen Körper und *Desorption*. Diese vier Prozesse sind in Figur 1 schematisch dargestellt.

Die Bezeichnung Kondensation benützen wir ausschließlich für den Zusammenschluß von adsorbierten Atomen und Molekülen zu größern Komplexen (Atom–„Zwillinge“[10]), Mikrokristallite[11])), nicht aber für die Adsorption. Wenn wir von Elementarprozessen sprechen, ersetzen wir auch den Begriff Verdampfung durch Desorp-

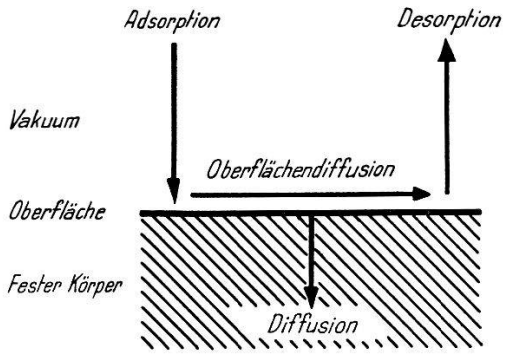

Fig. 1
Elementarprozesse an Oberflächen

tion und verwenden „Verdampfung“ nur bei der Beschreibung von Experimenten (z. B. Verdampfungsanlage).

Weitere Begriffe führen wir ein, indem wir den Weg eines einzelnen Teilchens verfolgen. Ein auftreffendes Teilchen wird zunächst adsorbiert, bleibt eine gewisse Zeit (Verweilzeit[12])[13]) an der Oberfläche haften und wird dann wieder desorbiert. Während der Verweilzeit gibt es seine Energie ganz oder teilweise an das Gitter des festen Körpers ab[1]). Der *Akkomodationskoeffizient a* [14])[15]) mißt den Bruchteil der abgegebenen Energie; der Bruchteil (1–a) wird vom Teilchen wieder weggeführt. Ist $a = 1$, so wird das Teilchen erst nach vollständigem Energieaustausch desorbiert; ist $a = 0$, so erfolgt elastische (spiegelnde oder diffuse) Reflexion.

Der *Haftkoeffizient* c ist definiert als die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen nach dem Auftreffen an der Oberfläche länger als eine Zeit τ haften bleibt; $(1-c)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß es reflektiert oder vor der Zeit τ wieder desorbiert wird*).

Die *Bindungsenergie* E (Ablösearbeit, Desorptionswärme) ist die Energie, die notwendig ist, um ein Teilchen aus seinem energetisch tiefsten Zustand an der Oberfläche in den freien Zustand überzuführen[16])–[18]). Meist wird E an verschiedenen Orten verschiedene Werte annehmen; die Bindung der adsorbierten Atome erfolgt vorwiegend an den Stellen größter Bindungsenergie (aktive Zentren). Die *Desorptionswahrscheinlichkeit* w ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen in der Zeiteinheit die Oberfläche verläßt.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den adsorbierten Teilchen bezeichnen wir als *Kondensationsenergie* L. Während die Bindungsenergie immer negativ ist, kann die Kondensationsenergie negativ oder positiv sein. Da in unseren Experimenten der mittlere Abstand zwischen zwei adsorbierten radioaktiven Atomen immer viel größer ist als der Atomdurchmesser, können wir die Kondensationsenergie vernachlässigen.

Bewegt sich ein Teilchen längs der Oberfläche, so überwindet es Potentialschwellen der Höhe A. Wir nennen A die *Aktivierungsenergie* für die Oberflächendiffusion. Im allgemeinen wird A von der Richtung der Bewegung abhängen.

Experimentell wurde gezeigt, daß die Bindungsenergie an verschiedenen Flächen desselben Kristalles ungleich ist[19])–[21]). Die Kristallstruktur der Oberfläche muß deshalb berücksichtigt und, wenn möglich, mit untersucht werden. Weiter ist der Einfluß von adsorbierten Gasschichten zu beachten. Solche Fremdschichten können das Potentialfeld der Oberfläche und damit den Verlauf aller Oberflächenprozesse stark verändern.

Die Elementarprozesse sind abhängig von der Art der an der Oberfläche wirkenden Kräfte. Wie im Innern fester Körper, so unterscheiden wir auch an der Oberfläche drei Krafttypen[22]): elektrostatische Kräfte, Van Der Waals-Kräfte und Austauschkräfte (overlap forces). Beschränken wir uns auf die Wechselwirkung von

*) Die Zeit τ läßt sich ohne Modellvorstellung nicht genau definieren. Sie kann jedoch innerhalb folgender Grenzen willkürlich festgelegt werden: $t_1 < \tau \ll t_2$. Dabei ist t_1 die Zeit, welche das adsorbierte Teilchen braucht, um das thermische Gleichgewicht mit der Oberfläche zu erreichen (10^{-12}–10^{-5} sec); t_2 bedeutet die mittlere Verweilzeit des Teilchens, wenn es das thermische Gleichgewicht erreicht hat (bei unsern Experimenten $> 1\ h$). Innerhalb dieser Grenzen wird der Haftkoeffizient c unabhängig von τ sein.

neutralen Atomen mit einer Oberfläche, so treten keine elektrostatischen Kräfte auf. Wird die Adsorption vorwiegend durch VAN DER WAALS-Kräfte bewirkt (VAN DER WAALS-*Adsorption*), so sind die Bindungsenergien klein (Größenordnung 0,1 eV). Bei Adsorption durch Austauschkräfte (*Austauschadsorption*) sind die Bindungsenergien bedeutend größer (Größenordnung 1 eV) *).

§ 3. Problemstellung.

Die vorliegende Arbeit bildet einen Versuch, die in Figur 1 skizzierten vier Elementarprozesse systematisch mit radioaktiven Isotopen zu erfassen. Dabei beschränken wir uns auf solche physikalische Größen, welche für die Prozesse bestimmend sind und welche nicht mit bekannten Methoden leichter zu messen sind.

Die Adsorption charakterisieren wir durch den Haftkoeffizienten; der Akkomodationskoeffizient ist andern Methoden (Hitzdrahtmethode[14])[15]), direkte Messung[23])) besser zugänglich. Die Untersuchung der Desorption liefert uns die Desorptionswahrscheinlichkeit und die Bindungsenergie der adsorbierten Teilchen. Aus den Diffusionsprozessen erhalten wir die Diffusionskoeffizienten.

Die Elemente, mit denen Experimente durchgeführt werden, gehören zwei Gruppen an. Die erste Gruppe wird gebildet durch die Metalle, deren Hülle durch zwei *s*-Elektronen abgeschlossen wird, also z. B. Zink, Cadmium und Quecksilber. Es ist bekannt, daß die Bindungsenergie dieser Elemente an allen Oberflächen außerordentlich gering und ihr Haftkoeffizient sehr klein ist (KNUDSEN, WOOD u. a., vergleiche § 12). Dagegen besitzen die Metalle der zweiten Gruppe, bei welchen in der äußersten Schale nur ein *s*-Elektron vorhanden ist (Kupfer, Silber, Gold) Haftkoeffizienten von der Größenordnung 1.

Diese beiden Gruppen sollen untersucht und die Ergebnisse einander gegenübergestellt werden.

---

*) In der Literatur wird die VAN DER WAALS'sche Adsorption meist als *physikalische* und die Austauschadsorption als *chemische* Adsorption bezeichnet. Die *aktivierte* Adsorption ist ein Spezialfall der Austauschadsorption, obwohl die Begriffe „chemische" und „aktivierte" (oder „gehemmte") Adsorption vielfach synonym verwendet werden. In beiden Fällen wird zwar die Bindung durch die gleichen Kräfte bewirkt. Bei der aktivierten Adsorption jedoch ist zur Einleitung des Prozesses eine Aktivierungsenergie notwendig, weil zuerst eine andere Bindung gelöst werden muß (Dissoziation eines Moleküls).

§ 4. Das Prinzip der Untersuchungsmethode.

Wie wir schon in der Einleitung ausgeführt haben, bestehen zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten zur Verwendung der Radioaktivität bei unsern Untersuchungen. Naheliegend ist der Nachweis kleinster Mengen durch die Strahlung eines radioaktiven Isotopes (Tracermethode). Die Ausnützung des Rückstoßes beim Betazerfall und beim K-Einfang ist experimentell schwieriger, ergänzt aber die Tracermethoden gut.

Im folgenden skizzieren wir kurz die Hauptgedanken unserer Untersuchungsmethode, die Einzelheiten sind in den späteren Paragraphen eingehend beschrieben. Die radioaktiven Isotope für die Experimente werden so hergestellt, daß ihnen möglichst wenig stabile Atome beigemischt sind (§ 7). Die Präparate werden in eine entsprechend konstruierte Vakuumanlage gebracht (§ 5). In dieser Apparatur wird unmittelbar vor dem Versuch die Auffängeroberfläche durch Aufdampfen eines Metalles hergestellt (§ 6). Auf diese frische Oberfläche wird das radioaktive Isotop aus einem kleinen Graphittiegel aufgedampft.

Mit Zählrohren, welche sich ebenfalls in der Apparatur befinden, läßt sich die Aktivität auf dem Auffänger messen. Damit kann der Haftkoeffizient ermittelt werden (§ 8). Verfolgen wir bei einer festen Oberflächentemperatur den zeitlichen Verlauf der Aktivität auf dem Auffänger, so erhalten wir die Desorptionswahrscheinlichkeit (§ 9). Messen wir dagegen die Verteilung der durch eine Schlitzblende aufgedampften radioaktiven Atome längs des Auffängers zu verschiedenen Zeiten, so gewinnen wir Aufschluß über die Diffusion längs der Oberfläche (§ 10). Die Bestimmung der Zahl der radioaktiven Atome, welche beim Zerfall durch den Rückstoß aus der Oberfläche in das Vakuum geschleudert werden, bietet eine Möglichkeit zur Erfassung der Diffusion aus der Oberfläche in das Innere (§ 11 und § 15).

Bei der Durchführung dieses Programmes war die Gewinnung neuer Resultate untrennbar verbunden mit der Weiterentwicklung der Methoden. Trotzdem trennen wir diese beiden Gebiete in die Abschnitte „*Untersuchungsmethoden*“ (§ 5–§ 11) und „*Eigene experimentelle Ergebnisse und Diskussion*“ (§ 12–§ 16). Wir hoffen dadurch beides klarer darstellen zu können.

UNTERSUCHUNGSMETHODEN.

§ 5. Die Apparatur.

Die in § 4 skizzierten und in den §§ 8–11 eingehend beschriebenen Untersuchungen werden in einem Metallgefäß durchgeführt, das von einer leistungsfähigen Öldiffusionspumpe durch eine große Ausfriertasche evakuiert wird. Metall weist gegenüber Glas große Nachteile auf: Undichtigkeiten, geringeres Endvakuum, nicht vollständig entgasbar. Trotzdem wurde für diese Untersuchungen Metall vorgezogen, da viele Einzelteile eingebaut werden können, die sich ständig den neuen Erfahrungen und Forderungen anpassen lassen.

Die prinzipielle Anordnung der Apparatur ist in Fig. 2 skizziert.

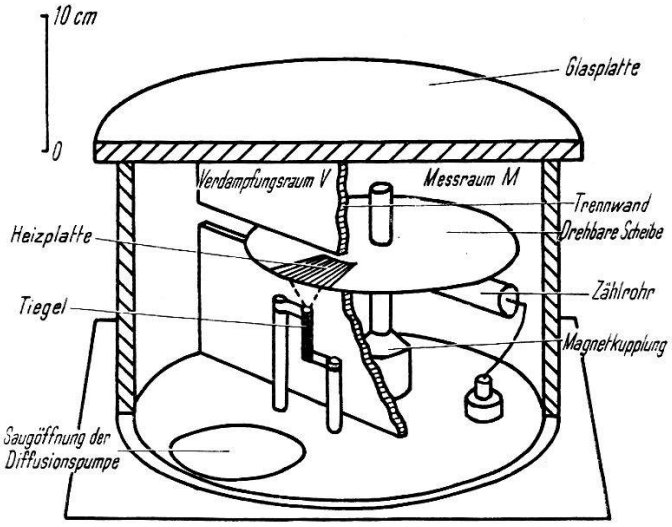

Fig. 2
Skizze der Vakuumapparatur
Diese Skizze ist stark vereinfacht, damit die wichtigen Einzelteile klar hervortreten. So ist nur ein Zählrohr und nur ein Graphittiegel eingezeichnet, die Abschirmungen um das Zählrohr fehlen.

Im Verdampfungsraum V befinden sich vier Graphittiegel, die zum Verdampfen der radioaktiven Stoffe dienen. Die Temperatur der elektrisch direkt geheizten Tiegel wird mit einem Mikropyrometer bestimmt. Eine Abschirmung trennt den Verdampfungsraum V vom Meßraum M und soll das Eindringen von radioaktiven Atomen verhindern. Durch einen Schlitz in der Trennwand greift eine Scheibe, die mit Hilfe einer magnetischen Kupplung von außen gedreht werden kann. Diese Scheibe trägt eine Heizplatte, auf welcher frische Glimmerspaltflächen befestigt werden. Deren Temperatur wird mit Thermoelementen kontrolliert. Zwei kleine Zählrohre mit

Glimmerfolien sind im Meßraum unterhalb der Auffängerscheibe angeordnet. Der Druck wird mit einem geeichten Philipsmanometer (PENNING-Typ) gemessen und beträgt bei den meisten Messungen $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

Von größtem Einfluß auf die Experimente ist die Konstruktion von Graphittiegel und Auffänger. Wir wollen deshalb auf diese Teile und auf einige vorbereitende Messungen näher eingehen.

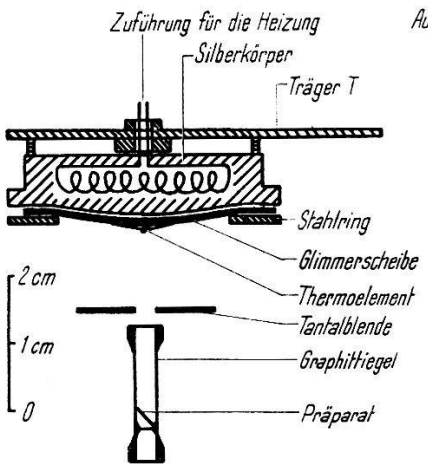

Fig. 3a
Tiegel und Auffänger

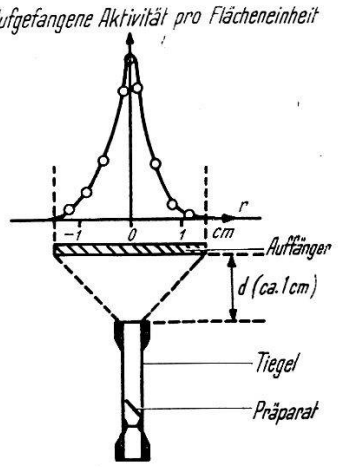

Fig. 3b
Bestimmung von ω

Bau und Anordnung von *Graphittiegel* und *Auffänger* sind aus Fig. 3a zu ersehen. Eine Tantalblende über der Tiegelöffnung reduziert die Erwärmung des Auffängers durch direkte Strahlung.

Erhitzen wir in einer bestimmten Anordnung ein Präparat im Graphittiegel, so verdampfen die radioaktiven Atome zusammen mit Spuren von immer vorhandenen stabilen Stoffen und bilden eine Art Molekularstrahl. Dabei trifft nur der *Bruchteil* ω aller Atome, welche den Tiegel verlassen, den Auffänger; der Bruchteil $(1-\omega)$ geht daran vorbei. Für die experimentelle Bestimmung von ω verwenden wir ein radioaktives Isotop mit möglichst großem Haftkoeffizienten, z. B. Kupfer (§ 12). Dies Präparat verdampfen wir in der zu untersuchenden Anordnung und messen anschließend die radiale Verteilung der Aktivität auf dem Auffänger. Das Ergebnis eines solchen Versuches ist in Fig. 3b dargestellt. Wir setzen zusätzlich voraus, daß der Haftkoeffizient unabhängig vom Auftreffwinkel sei, wenn dieser zwischen 45^0 und 90^0 variiert. Dann läßt sich aus dem Verlauf der gemessenen Kurve der gesuchte Wert von ω abschätzen. Es zeigt sich, daß bei kleinen Abständen d zwischen Tiegel und Auffänger ($d \leqq 1$ cm) praktisch alle verdampfenden Atome den Auffänger treffen.

Der *Auffänger* besteht aus einem runden Silberblock (Seitenansicht in Fig. 3a), der im Innern eine Heizwicklung trägt. Die Glimmerunterlage für die Aufdampfschicht wird durch einen Stahlring gegen den leicht gewölbten Silberkörper gepreßt. Die Wölbung bewirkt, daß die Glimmerscheibe gleichmäßig auf der Unterlage aufliegt und so überall gleich stark erhitzt wird. Der Träger T ist mit Keramikstützen an der drehbaren Scheibe befestigt.

Das *Thermoelement* für die Messung der Oberflächentemperatur (0,1 mm Kupfer-Konstantan) liegt flach auf der Glimmerunterlage. Die Zuleitungen zur Lötstelle berühren auf einer Strecke von mindestens 1 cm die Unterlage, wodurch die Verfälschung der Temperaturangabe infolge Wärmeableitung durch die Drähte vermindert wird. Ein zweites Thermoelement mißt die Temperatur des Silberblockes.

Die *Zählrohre* im Meßraum sind so abgeschirmt, daß sie nur die Aktivität auf der drehbaren Scheibe messen. Der Abstand zwischen Zählrohr und Scheibe variiert zwischen 1 cm und 5 cm. Durch die Strahlung des geheizten Auffängers erwärmen sich die Zählrohre. Da keine vollständig wirksame Abschirmung möglich ist und sich durch die Erwärmung das Zählrohrplateau stark verschiebt, wird die Zählrohrspannung so nachreguliert, daß die Stoßhöhe und damit auch die Stoßzahl dauernd gleich bleiben.

Die Glimmerfolie der Zählrohre besitzt eine Fläche von 1 cm^2 und eine Dicke von ca. 2 mg/cm^2. Für die folgende Überlegung nehmen wir an, daß ein radioaktives Präparat homogen auf der ganzen Zählrohrfolie verteilt sei. Für spätere Messungen (§ 11 und § 15) benötigen wir den Raumwinkel ω_2, unter welchem dieses Präparat das Zählrohr sieht. Der Winkel ω_2 ist schematisch in Figur 9b eingezeichnet. Zur experimentellen Bestimmung von ω_2 stellen wir durch Aufdampfen auf eine dünne Unterlage ein Hilfspräparat her, dessen Fläche gleich der Folienfläche ist. Wird das Hilfspräparat direkt auf die Zählrohrfolie gelegt, so messen wir die Stoßzahl N_0. Befindet es sich dagegen in einem Abstand d' ($d' = 4$ cm) von der Folie, so erhalten wir eine kleinere Stoßzahl N_1. Der Raumwinkel ω'_2 im Abstand d' läßt sich berechnen. Aus ω_2', N_0 und N_1 folgt $\omega_2 = 0{,}25 \pm 0{,}02$.

Bei der Darstellung der Untersuchungsmethoden in den folgenden Paragraphen wird angenommen, daß der Zerfall des radioaktiven Isotopes keine merkliche Abnahme der Aktivität verursache, die Halbwertszeit also sehr groß sei gegen die Meßdauer. Wenn die verwendeten Isotope während den Experimenten merklich zerfallen, was meist der Fall ist, werden die gemessenen Stoßzahlen mit Hilfe der bekannten Halbwertszeiten korrigiert.

§ 6. Die Auffängeroberflächen.

Besondere Sorgfalt wird auf die Auswahl und die Herstellung der Auffängeroberfläche gelegt, welche als Unterlage für die radioaktiven Isotope dient. Am besten eignen sich Kristallspaltflächen und aufgedampfte Metallschichten.

Bei *Kristallspaltflächen* (Glimmer, Steinsalz, Kalkspat) ist die geometrische Fläche von der gleichen Größenordnung wie die für die Oberflächenuntersuchung wirksame Fläche. Die Oberflächenstruktur läßt sich aus der Kristallstruktur erschließen; die Energieverhältnisse können prinzipiell theoretisch erfaßt werden[24]).

Metallschichten, welche durch Aufdampfen auf Kristallspaltflächen hergestellt worden sind[25]), besitzen in dicker Schicht (ca. 10^{-3} cm) ebenfalls eine glatte Oberfläche. Ein solcher Metallfilm besteht aus Mikrokristallen, deren Größe und Orientierung von mehreren Parametern abhängt: Struktur und Temperatur der Unterlage, Dicke des Films, Verdampfungsgeschwindigkeit und Vakuum. Durch geeignete Wahl dieser Parameter läßt sich erreichen, daß die Mikrokristalle sehr groß werden und gegenüber der Unterlage vollständig orientiert sind (vergleiche Fußnote § 15).

Damit bietet sich eine Möglichkeit, die Strukturabhängigkeit der Oberflächenprozesse zu untersuchen. Auf eine Spaltfläche wird ein Metall unter solchen Bedingungen aufgedampft, daß eine bekannte Orientierung entsteht. An dieser Schicht werden die in Frage kommenden Oberflächenprozesse gemessen. Anschließend läßt sich die Oberflächenstruktur noch mit Röntgenmethoden und Elektronenmikroskop kontrollieren.

Bei allen Untersuchungen verwenden wir auf Glimmer aufgedampfte Metallschichten. Diese werden jeweils direkt vor Beginn einer Messung im Hochvakuum aus zusätzlichen Graphittiegeln hergestellt[26]) [27]). Dabei sind folgende Punkte wesentlich: 1. Die Ausgangssubstanz muß rein sein. Verunreinigungen können als Störstellen an der Oberfläche auftreten und unerwünschte aktive Zentren bilden. Okkludierte Gase werden entfernt, indem man die Substanz vor dem Aufdampfen im Tiegel mehrere Male schmilzt. Erst wenn der Dampfstrahl vollständig ausgebildet ist, wird der Auffänger über den Tiegel gedreht. 2. Damit die Oberfläche möglichst reproduzierbar sei, wird als Unterlage eine frisch gespaltene Glimmerfläche verwendet. 3. Auf der Oberfläche sollen sich möglichst wenig Fremdschichten (Oberflächenoxyde[28]), adsorbierte Gas- und Fettschichten) anlagern. Deshalb wird die Temperatur des Auffängers während des ganzen Meßvorganges höher gehalten, als diejenige der Umgebung.

§ 7. Verwendung radioaktiver Isotope.

Für eine bestimmte Oberflächenuntersuchung eignen sich meist mehrere Elemente. Die Auswahl der radioaktiven Isotope dieser Elemente erfolgt dann nach vier Gesichtspunkten. 1. Das Zerfallsschema soll gut bekannt sein. Sonst besteht die Gefahr, daß durch eine ungenügende Angabe eine falsche Interpretation eines Oberflächenprozesses erfolgt. 2. Die Strahlung soll im Zählrohr gut nachweisbar sein. 3. Die Halbwertszeit darf nicht zu kurz und nicht zu lang sein. Ist sie kürzer, als etwa 3–5 Stunden, so reicht die Zeit nicht für die Präparatherstellung und die gewünschte Untersuchung. Ist sie aber zu lang, so kann die Apparatur dauernd verseucht werden. 4. Das Isotop soll sauber und trägerfrei in genügender Stärke hergestellt werden können.

Durch eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Isotope vereinfachen wir die Beschreibung der Untersuchungsmethoden und der Ergebnisse in allen folgenden Paragraphen.

Cadmium Cd^{107} [29])

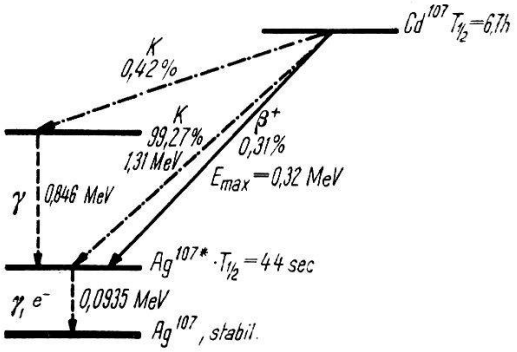

Fig. 4
Zerfallsschema von Cd^{107}

Herstellung: Bei Bestrahlen von Silber im Cyclotron mit Protonen entsteht hauptsächlich Cd^{107}. Silber und Cd^{107} werden durch HNO_3 von der Target gelöst, bis zur Trockene eingedampft und wieder in Wasser aufgenommen. In der Hitze wird das Silber mit HCl (1:10) gefällt. Nach mehrfachem Filtrieren wird $CdCl_2$ zur Trockene gedampft und in Wasser aufgenommen (pH 6–7) *). In einer kleinen Elektrolysenapparatur wird das restliche Silber auf eine Hilfselektrode abgeschieden. Die Präparate bestehen aus dünnen Molybdändrähten, auf welche Cd^{107} mit erhöhter Spannung elektrolysiert wird.

*) Herrn Dr. E. Jacobi danke ich herzlich für die sorgfältige Durchführung sämtlicher Trennungen.

Nachweis: Die Empfindlichkeit der Fensterzählrohre, welche bei dieser Messung verwendet werden, ist für die Röntgenstrahlung des K-Einfanges gering. Die Konversionselektronen von Ag^{107*} tragen deshalb zur gemessenen Stoßzahl mehr als 98% bei.

Quecksilber Hg^{197} [30] [31]

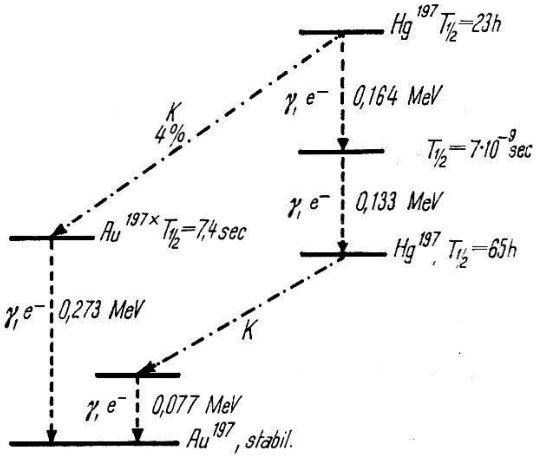

Fig. 5
Zerfallsschema von Hg^{197}

Herstellung: Gold wird im Cyclotron mit Protonen bestrahlt. Die oberste Schicht der Target wird abgekratzt und in einen Tiegel im Vakuumgefäß gelegt. Beim Erhitzen des Tiegels auf ca. 900°C diffundiert Hg^{197} in wenigen Sekunden an die Oberfläche, verdampft und kann aufgefangen werden.

Kupfer Cu^{64} [32]

Bei Bestrahlen von Nickel mit Protonen entstehen mehrere Kupferisotope mit verschiedenen Halbwertszeiten. Bei den Untersuchungen mit Kupfer wird jedoch immer nur die gesamte Strahlung als Nachweismittel benützt (Tracermethode), so daß die Existenz der verschiedenen Perioden auf unsere Überlegungen ohne Einfluß ist.

Herstellung: Die oberste Schicht der bestrahlten Ni-Target wird abgekratzt, in HNO_3 gelöst, zur Trockene gedampft und in H_2SO_4 (1:10) aufgenommen. Aus dieser sauren Lösung wird Cu trägerfrei auf einen Molybdändraht elektrolysiert.

§ 8. Bestimmung des Haftkoeffizienten.

Für die Bestimmung des Haftkoeffizienten c mit radioaktiven Stoffen verwenden wir die folgende Methode. Ein radioaktives Isotop des zu untersuchenden Elementes wird in einem Graphittiegel erhitzt und gegen einen bestimmten Auffänger gedampft. Aus der

Aktivität im Tiegel vor und nach dem Versuch, sowie aus der Aktivität auf dem Auffänger, läßt sich c berechnen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß nur der Bruchteil ω der verdampfenden Atome die Auffängeroberfläche trifft. Dieser Bruchteil ω läßt sich experimentell bestimmen (§ 5).

Im besonders aufschlußreichen Fall von Cadmium (vergleiche § 12) ermöglichen günstige Umstände eine verfeinerte und empfindlichere Bestimmung des Haftkoeffizienten c_{Cd}. Das radioaktive Cadmium Cd^{107} (Zerfallskonstante λ_{Cd}) zerfällt durch K-Einfang in Silber Ag^{107*} (Fig. 4). Im verwendeten Folienzählrohr werden fast

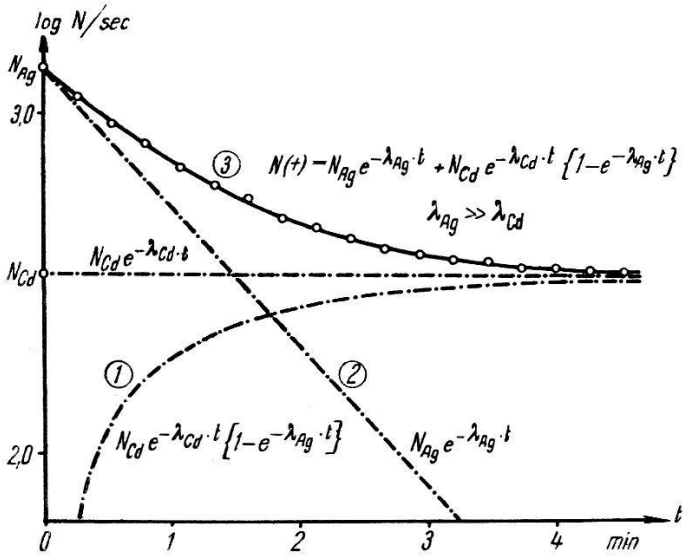

Fig. 6
Bestimmung des Haftkoeffizienten von Cadmium

nur die Konversionselektronen der Tochtersubstanz Ag^{107*} nachgewiesen. Zur Ermittlung des Haftkoeffizienten verdampfen wir das Cadmium (Anfangsaktivität N_0) aus einem Graphittiegel gegen den Auffänger.

Wird die Tiegeltemperatur so gewählt, daß das Cadmium allein verdampft, das Silber dagegen zurückbleibt, so messen wir auf dem Auffänger die Nachbildung der Tochtersubstanz Ag^{107*} (Kurve 1 in Figur 6). Diese Kurve erlaubt uns die Bestimmung der Zahl der aufgefangenen Cadmiumatome. Wählen wir dagegen einen Auffänger, auf welchem Cadmium nicht haftet ($c_{Cd} \ll 1$) und erhitzen den Tiegel so stark, daß auch das Silber verdampft, dann stellen wir auf dem Auffänger nur die Halbwertszeit von Ag^{107*} fest (Kurve 2 in Figur 6). Weil der Haftkoeffizient c_{Ag} von Silber nach unsern Messungen immer von der Größenordnung 1 ist (vergleiche § 12), so können wir daraus den Raumwinkel ω genähert bestimmen.

Haften jedoch beide Elemente, so erhalten wir als Überlagerung der Kurven 1 und 2 die Kurve 3, welche sich unter der Voraussetzung $\lambda_{Ag} \gg \lambda_{Cd}$ darstellen läßt durch:

$$N(t) = N_{Cd}\, e^{-\lambda_{Cd} \cdot t} \{1 - e^{-\lambda_{Ag} \cdot t}\} + N_{Ag}\, e^{-\lambda_{Ag} \cdot t} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} N_{Cd} &= c_{Cd}\, \omega\, N_0 \\ N_{Ag} &= c_{Ag}\, \omega\, N_0 \end{aligned} \tag{2}$$

Entnehmen wir also der gemessenen Kurve die extrapolierten Werte N_{Ag} und N_{Cd}, so erhalten wir den Haftkoeffizienten von Cadmium:

$$c_{Cd} = c_{Ag} \cdot N_{Cd}/N_{Ag} \tag{3}$$

Diese empfindliche Methode gestattet, auch sehr kleine Werte des Haftkoeffizienten zu messen. Dies ist deshalb wertvoll, weil c bei Cadmium je nach den Auffängerverhältnissen zwischen 10^{-4} und 0,6 schwankt. Stabile Atome von Silber und Cadmium, welche unter Umständen mit verdampfen, verändern die Verhältnisse nicht.

§ 9. Messung der Desorptionswahrscheinlichkeit*).

Für die Untersuchung der Desorption betrachten wir eine Oberfläche, auf welcher zur Zeit $t = 0$ N_0 radioaktive Atome adsorbiert sind. Im einfachsten Falle ist die Wahrscheinlichkeit w, daß ein Atom in der Zeiteinheit desorbiert, für alle Punkte der Oberfläche gleich groß. Dann verlassen in der Zeit dt $dN = -w\, N\, dt$ Atome die Oberfläche, so daß für den zeitlichen Verlauf der Aktivität an der Oberfläche folgt:

$$N(t) = N_0\, e^{-w\,t} \tag{4}$$

Nehmen wir allgemeiner an, daß der Bruchteil f_i der adsorbierenden Oberfläche mit Stellen der Desorptionswahrscheinlichkeit w_i besetzt sei, so gilt:

$$N(t) = N_0 \cdot \sum_i f_i\, e^{-w_i\, t} \tag{5}$$

Bei den Formeln (4) und (5) ist dabei angenommen, daß die Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalles groß sei gegen $1/w$. Dann

*) Eine zusammenfassende Diskussion der üblichen Methoden zur Bestimmung der Desorptionswärmen findet sich im Artikel von BEEBE [17]).

lassen sich aus der Darstellung $\log N = f(t)$ graphisch die verschiedenen w_i und f_i ermitteln, in Analogie zur Zerlegung komplexer Zerfallskurven radioaktiver Elemente (Beispiel Figur 7). Dabei bedeutet f_i nicht den Anteil an der gesamten, sondern nur an der wirksamen Fläche, da die adsorbierten Atome durch die Oberflächendiffusion an aktive Stellen gelangen.

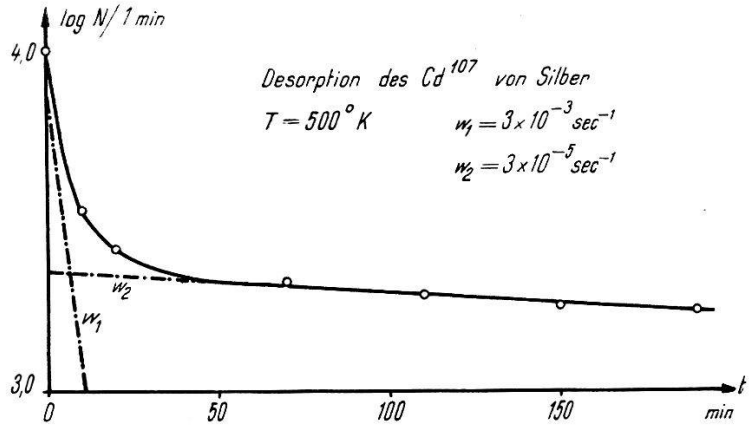

Fig. 7
Bestimmung der Desorptionswahrscheinlichkeit w.

Zur Messung werden die Unterlageschicht und das radioaktive Isotop auf den Auffänger aufgedampft und auf die Temperatur T erhitzt. In regelmäßigen Zeitintervallen dreht man das Präparat über ein Zählrohr und bestimmt bei konstanter Temperatur T die Aktivität $N(t)$.

Der Übergang von der Desorptionswahrscheinlichkeit zu der physikalisch interessanteren Bindungsenergie ist auf zwei Wegen möglich. Der einfachste Ansatz für die Desorptionswahrscheinlichkeit

$$w = \text{const}\, e^{-E/kT} \tag{6}$$

führt nach Messung von w bei zwei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 auf den Ausdruck für die Bindungsenergie:

$$\boxed{E = k \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left\{ \frac{w_1}{w_2} \right\}} \tag{7}$$

Die Messung der Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ bildet bei dieser Bestimmung der Bindungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit von w die größte Fehlerquelle.

Wenn wir die Bindungsenergie aus der Messung der Desorptionswahrscheinlichkeit bei einer Temperatur berechnen wollen, so müssen wir über die genaue Form des bisher als konstant angenommenen Faktors vor der Exponentialfunktion verfügen. Der Ansatz

hängt davon ab, ob klassisch oder quantentheoretisch gerechnet wird. Wir wählen für die Auswertung den Ausdruck[33]):

$$w = c \frac{kT}{h} e^{-E/kT} \tag{8}$$

Dabei bedeutet c den Haftkoeffizienten, h das Wirkungsquantum.

§ 10. Oberflächendiffusion.

Das Prinzip der Untersuchung der Oberflächendiffusion mit Radioaktivität ist naheliegend. Auf eine Oberfläche wird ein schmaler Streifen eines radioaktiven Isotopes aufgedampft und die Verteilung der Aktivität längs der Oberfläche mit einem Zählrohr gemessen. Dann wird die Oberfläche während einer bestimmten Zeit t auf die Temperatur T erhitzt und anschließend die Änderung der Verteilung durch die Oberflächendiffusion nachgemessen.

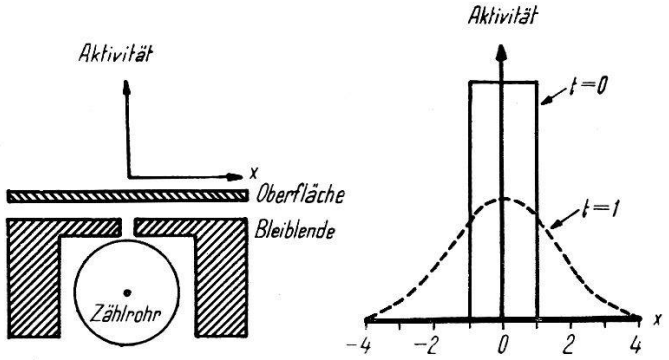

Fig. 8
Messung der Oberflächendiffusion
a) Skizze der Anordnung b) Verteilung der Aktivität

Bei der experimentellen Durchführung wird die Oberfläche durch einen Spalt in einer Bleiplatte mit einem Zählrohr abgetastet (Fig. 8). Aus der Annahme, daß die Änderung der Verteilung der zweidimensionalen Diffusionsgleichung [34]) gehorcht, läßt sich der Oberflächendiffusionskoeffizient D^0 berechnen[35]).

Die Temperaturabhängigkeit von D^0 setzen wir in der für Diffusion im festen Körper gültigen Form an:

$$D^0 = D_0^0 e^{-A/kT} \tag{9}$$

Kann D^0 bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, so läßt sich die Aktivierungsenergie A bestimmen.

§ 11. Rückstossuntersuchungen.

Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen hier untersuchten und beschriebenen Gebieten zeigt sich bei den Rückstoßuntersuchungen besonders deutlich. Die in § 8–10 erwähnten Methoden können zur Klärung der Vorgänge beim radioaktiven Zerfall an Oberflächen viel beitragen und umgekehrt liefert die Untersuchung dieser Vorgänge Aufschlüsse über Oberflächenprozesse.

Ein Atom erhält bei einem K-Einfang, auf welchen wir uns hier beschränken, einen Impuls $\vec{p}_r$, der entgegengesetzt gleich dem Impuls des Neutrinos ist. Bei einem Atom mit der Masse M, bei einer Zerfallsenergie W und bei verschwindend kleiner Ruhemasse des Neutrinos[36]) wird die Rückstoßenergie

$$\boxed{E_R = W^2/2\,Mc^2} \qquad (10)$$

Sind die radioaktiven Atome an einer festen Oberfläche adsorbiert, so kann ein Teil von ihnen durch den Rückstoß die Oberfläche geladen oder ungeladen verlassen. Die ionisierten Atome lassen sich dann beschleunigen und z. B. mit einem Elektronenvervielfacher messen[37]). Die neutralen Atome jedoch können nur nachgewiesen werden, wenn der entstandene Folgekern selbst wieder radioaktiv ist (Betazerfall[38]), K-Einfang[39])).

Für die vorliegende Untersuchung wird die Methode der radioaktiven Folgekerne benutzt, da sich damit geladene und ungeladene Rückstoßatome nachweisen und unterscheiden lassen. Dies kann

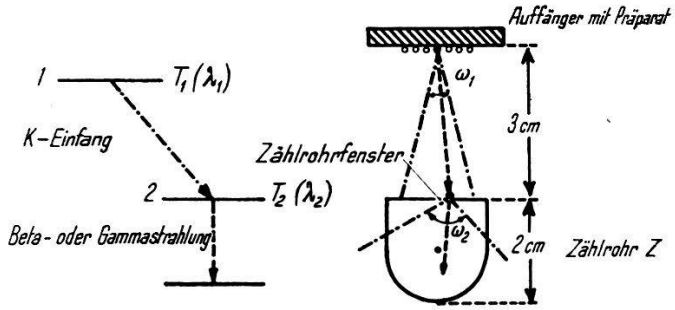

Fig. 9
Rückstoßuntersuchungen
a) Zerfallsschema b) Anordnung

am besten an einem einfachen Zerfallsschema erklärt werden. (Fig. 9). Der K-Einfang (Halbwertszeit T_1, Zerfallskonstante λ_1) führt auf einen radioaktiven Folgekern (T_2, λ_2). Dabei sei angenommen, daß $T_1 \gg T_2$. Das Element 1 wird aus einem Graphittiegel auf den heizbaren Auffänger aufgedampft und dieser über ein Folienzählrohr Z gedreht. Z mißt die Halbwertszeit T_1, wobei in der Zeitein-

heit N_1 Atome in den Raumwinkel ω_1 zerfallen. Von den N_1 Rückstoßatomen, welche pro Zeiteinheit in den gleichen Raumwinkel austreten könnten, vermag nur der Bruchteil R (*R Rückstoßausbeute*) die Oberfläche wirklich zu verlassen. Ein Teil dieser Atome haftet an der Zählrohrfolie und zerfällt mit der Halbwertszeit T_2. Der Bruchteil ω_2 dieser Zerfälle wird im Zählrohr Z gemessen. Dreht man nach der Zeit t^* das Präparat 1 vom Zählrohr weg, so mißt man im Zählrohr noch total M_2 Stöße mit der Halbwertszeit T_2. Aus N_1, M_2, ω_2, λ_2, t^* und dem Haftkoeffizienten c der Rückstoßatome an der Zählrohrfolie läßt sich die Rückstoßausbeute bestimmen:

$$R = \frac{M_2 \lambda_2}{c\, \omega_2 N_1 \{1 - e^{-\lambda_2 t^*}\}} \tag{11}$$

Mit der skizzierten Methode lassen sich mehrere Probleme angreifen. Die Größe der Rückstoßausbeute als Funktion des Unterlagematerials gibt Aufschluß über Struktur und Bindungsenergie und kann mit den Ergebnissen der Desorptionsmessungen verglichen werden. Gleichzeitig gibt die Ausbeute Auskunft, ob die untersuchte Schicht sauber und dünn sei.

Durch Anlegen elektrischer Felder wird die Ladung und die Energie der austretenden Atome, wiederum als Funktion verschiedener Parameter (Struktur, Material, Temperatur, Vakuum) bestimmt. Die Rückstoßausbeute als Funktion der Zeit, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, erlaubt Schlüsse über die Adsorption von Fremdschichten und die Diffusion in die Unterlage. Die Ermittlung extrem kleiner Diffusionskoeffizienten mit dieser Methode ist in § 15 ausführlich besprochen.

EIGENE EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION.

Die Möglichkeiten und Grenzen der beschriebenen radioaktiven Methoden zeigen sich am besten beim Vergleich unserer Ergebnisse mit bisher bekannten Tatsachen. Wir besprechen deshalb in diesem Abschnitt in jedem Paragraphen zuerst kurz die Angaben der Literatur und schließen die eigenen Ergebnisse an.

Eine Bemerkung muß vorangestellt werden: Es ist kaum möglich, die Bedeutung von Sauberkeit und bestem Vakuum bei Oberflächenuntersuchungen zu überschätzen. Messungen verschiedener Effekte zeigen, daß auch bei einem Druck von 10^{-8} mm Hg eine frische Oberfläche in wenigen Minuten verändert wird[40)-42)]. Bei jedem Versuch muß deshalb der Einfluß des nicht idealen Vakuums diskutiert werden.

§ 12. Der Haftkoeffizient von Metallatomen.

In § 2 haben wir den Haftkoeffizienten festgelegt, indem wir vom Prozeß der Adsorption ausgegangen sind. Jene Definition und die darauf beruhende Meßmethode (§ 8) gelten für Einstoff- und Mehrstoffsysteme. Es ist gleichgültig, ob das auftreffende Teilchen und die Oberfläche aus dem gleichen oder aus verschiedenen Stoffen bestehen.

Anderseits läßt sich beweisen, daß bei Einstoffsystemen der Haftkoeffizient*) auch aus der Desorption bestimmt werden kann[3]). Damit besteht die Möglichkeit, die auf verschiedenen Wegen gefundenen Haftkoeffizienten zu vergleichen (Tabelle 1 und Tabelle 2).

Eine Reihe von besonders interessanten Versuchen ist mit Cadmium und Quecksilber durchgeführt worden**). KNUDSEN[44]) und WOOD[45]) entdeckten, daß Cadmium und Quecksilber an festen Oberflächen (Glas, Metalle) nur bei sehr tiefen Temperaturen haften und oberhalb einer «kritischen Hafttemperatur» T_k (T_k etwa -100^0C) sofort wieder desorbieren. In weitern Arbeiten wurde festgestellt[46]) [47]), daß T_k von der Stromdichte n des auftreffenden Atomstrahles stark abhängt. Bei langen Beobachtungszeiten bildet sich auch oberhalb der kritischen Hafttemperatur eine Schicht[48]). In jedem Falle ist jedoch der Haftkoeffizient oberhalb T_k außerordentlich klein. Die mit nicht radioaktiven Methoden gefundenen Haftkoeffizienten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt[3]).

Tabelle 1.

Haftkoeffizienten an festen Körpern[43]).
Mit nicht radioaktiven Methoden gemessen(VOLMER[3])).

Elemente	Methode	Oberfläche	Haftkoeffizient
Pt	Desorption	Pt	1
W, Mo, Ni Fe, Cu, Ag	Desorption	W, Mo, Ni Fe, Cu, Ag	0,2 – 0,4
Hg	Desorption	Hg fest	0,8 – 0,9
Hg	Adsorption	Hg fest	0,9 – 0,94
Cd	Desorption	Cd	0,4 – 0,7

Mit der Methode des § 8 haben wir ebenfalls eine Reihe von Haftkoeffizienten gemessen. Fig. 6 zeigt das Beispiel eines solchen Ex-

*) In der Literatur wird der Haftkoeffizient bei Einstoffsystemen im allgemeinen als Kondensationskoeffizient bezeichnet.

**) Für eine eingehende Darstellung dieser Versuche siehe den Artikel von EUCKEN [1]).

perimentes. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt und werden im Anschluß daran diskutiert. Der Druck im Vakuumgefäß betrug bei den Messungen etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

Tabelle 2.

Haftkoeffizienten an festen Oberflächen.

Messung mit radioaktiven Isotopen nach der Methode des § 8.

M. O. Frische Glimmerspaltflächen und mechanisch gereinigte Metalloberflächen.

F. O. Auf Glimmerspaltflächen frisch aufgedampfte Metalloberflächen.

Element	Methode	Oberfläche	Haftkoeffizient
Ag	Methode § 8	M. O.	0,3 – 0,6
Ag	,,	F. O.	0,4 – 0,8
Cu	,,	M. O.	0,4 – 0,6
Cd	,,	M. O.	0,0001 – 0,01
Cd	,,	F. O. (Ag, Sn)	0,3 – 0,6
Hg	,,	M. O.	$< 0{,}01$
Hg	,,	F. O. (Au)	0,2 – 0,4

Die Messungen mit radioaktivem *Silber* und *Kupfer* bestätigen die Ergebnisse der älteren Desorptionsmessungen. Der Haftkoeffizient erweist sich unabhängig von der Unterlage und sinkt auch bei ungereinigten Oberflächen nie unter 0,3. In allen Fällen ist er von 1 verschieden. (Dies zeigt sich auch bei stabilem Silber, das wir zur Kontrolle durch eine Blende gegen einen Auffänger (Temperatur 20° C–500° C) gedampft haben. Das nicht haftende Silber bildet auf der Seite der Blende, welche gegen den Auffänger zeigt, einen deutlich erkennbaren Spiegel. Eine Abschätzung der Größe des Haftkoeffizienten war mit dieser einfachen Methode jedoch nicht beabsichtigt.)

Der von Knudsen und Wood entdeckte Effekt läßt sich an *Cadmium* und *Quecksilber* mit radioaktiven Isotopen leicht nachweisen. An Oberflächen, welche zwar gründlich gereinigt, aber nicht ausgeheizt oder durch Aufdampfen im Vakuum hergestellt wurden, ist bei Zimmertemperatur der Haftkoeffizient immer kleiner als 0,01. Das Material des Auffängers (Glas, Glimmer, Metalle) ist dabei ohne Einfluß. Wird dagegen unmittelbar vor der Messung eine Metalloberfläche (z. B. Silber, Kupfer, Gold) frisch aufgedampft, so nimmt der Haftkoeffizient Werte bis 0,6 an.

Das *Cadmiumpräparat* (Herstellung § 7) wird im Graphittiegel vor dem Versuch bei ca. 400° C ausgeheizt, die Auffängeroberfläche (Ag, Cu, Sn) frisch hergestellt und darauf das Cadmium aufgedampft. Die Dichte des Strahles der radioaktiven Atome ($10^5 - 10^8$ Atome/

sec, cm^2) und die Temperatur des Auffängers (20°C–200°C) beeinflussen den Haftkoeffizienten innerhalb der angegebenen Grenzen nicht merklich. (Die Strahldichte haben wir aus der Aktivität der Oberfläche und der Zeit für die Verdampfung berechnet.) Wird bei Zimmertemperatur die Zeit zwischen der Herstellung der Trägerschicht und der Messung des Haftkoeffizienten vergrößert, so verkleinert sich der Haftkoeffizient. Bei Auffängertemperaturen von ca. 150°C ist diese Abnahme nicht mehr meßbar. Bei diesen Temperaturen ist also der Einfluß einer Bedeckung der Oberfläche auf den Haftkoeffizienten nicht mehr sehr groß.

Die Messungen an *Quecksilber* bieten mehr Schwierigkeiten. Die oberste Schicht des im Cyclotron bestrahlten Goldes wird von der Target abgekratzt und in den Graphittiegel gelegt. Wird dieses Gold vor der Messung ausgeheizt, so entweicht das Quecksilber. Wird jedoch ohne Ausheizen aufgedampft, so entwickeln sich große Gasmengen. Diese bedecken die saubere Oberfläche und verunmöglichen eine reproduzierbare Messung. Um trotzdem den Haftkoeffizienten an einer sauberen Metallfläche zu messen, wird eine spezielle Methode (Doppelstrahlmethode) angewendet. Neben dem Tiegel mit dem Quecksilberisotop Hg^{197} wird ein Schiffchen mit stabilem Gold befestigt. Das Schiffchen mit Gold wird zuerst erhitzt und so eingestellt, daß in einer Sekunde 10^2–10^3 Atomlagen Gold auf den Auffänger fallen. Wird anschließend der «Quecksilbertiegel» aufgeheizt, so findet ein verdampfendes radioaktives Quecksilberatom, welches den Auffänger trifft, immer eine saubere und frische Goldoberfläche. Daß der mit dieser Methode gemessene große Haftkoeffizient c_{Hg} nicht infolge einer direkten Beeinflussung der Quecksilberatome durch den Strahl der Goldatome vorgetäuscht wird, läßt sich leicht einsehen. Bei der geringen Dichte des Strahles der stabilen Goldatome (10^{16}–10^{18} Atome / sec, cm^2) ist die Wahrscheinlichkeit gering, daß ein vom Auffänger wieder desorbierendes Quecksilberatom auf ein ankommendes Goldatom trifft und zurückgeschlagen wird.

Die Messungen an Cadmium und Quecksilber zeigen, daß der Effekt der «kritischen Hafttemperatur» an reinen Metalloberflächen nicht auftritt. Die eingehende Diskussion wird in § 13 durchgeführt.

§ 13. Die Adsorption von Metallatomen.

Das Verhalten von Metallatomen an Oberflächen läßt sich mit den üblichen Methoden der Adsorptionsuntersuchungen nicht erfassen. Die Bindungsenergien sind bisher nur in wenigen Fällen mit speziellen Methoden (Elektronenemission[49]), Langmuireffekt[13]),

Filmbildung[50])) gemessen worden. Die bis jetzt vorliegenden Arbeiten mit radioaktiven Isotopen im Vakuum geben zwar Hinweise auf die Größe der Bindungsenergien an verschiedenen Oberflächen, lieferten aber keine quantitativen Ergebnisse. BONET-MAURY[51]) stellt bei der Desorption von elektrolysiertem Polonium fest, daß die Bindung an Platin stärker ist, als an Nickel. HOFFER[52]) findet, daß die Desorptionswahrscheinlichkeit der natürlich radioaktiven Elemente an einer Platinoberfläche in der Reihenfolge Ra D, Ra E, Po wächst. ERBACHER, HERR und WIEDEMANN[53]) adsorbieren Pb–, Bi-, und Th-Ionen in Lösung an verschiedenen Metallen und vergleichen die Größe der ermittelten Konstanten der FREUNDLICHschen Adsorptionsisothermen mit den Werten für die Oberflächenenergie der Metalle.

Die in § 9 dargestellte Methode ermöglicht dagegen eine quantitative Bestimmung der Bindungsenergien. Ihre Durchführung und Auswertung soll am Beispiel des Cadmiums Cd^{107} beschrieben werden. Das radioaktive Cadmiumpräparat wird, wie bei den Messungen des Haftkoeffizienten, zuerst ausgeheizt und dann gegen die Oberfläche gedampft. Dabei läßt sich gerade der für die Auswertung notwendige Haftkoeffizient c bestimmen. Die Desorptionswahrscheinlichkeiten w_1, w_2,... werden durch die Messung der Aktivität als Funktion der Zeit ermittelt.

Die in Fig. 7 und Fig. 10 dargestellten Kurven der Aktivität als Funktion der Zeit lassen sich ohne Willkür in zwei sehr stark verschiedene und deutlich ausgeprägte Anteile mit den Desorptionswahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 zerlegen. Aus w_1 und w_2 folgen die Bindungsenergien mit Hilfe der Formel 8. Wir erhalten so die *Bindungsenergien von Cadmium an Silber* aus Fig. 7 und Fig. 10 (c = 0,2):

Fig. 7 $E_1 = 1{,}5$ eV $E_2 = 1{,}7$ eV

Fig. 10 $E_1' = 1{,}5$ eV $E_2' = 1{,}67$ eV $E_2'' = 1{,}7$ eV.

Die Werte E_2' und E_2'' gehören zur gleichen Bindungsenergie, sind aber bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Fig. 10). Der deutliche Energieunterschied zwischen E_1 und E_2 (E_1' und E_2') kann bewirkt werden durch Bindung an verschiedenen Kristallflächen, durch Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenstruktur, durch teilweise Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff oder durch Diffusion in das Innere. Das bis jetzt vorliegende Material genügt noch nicht, um die Ursache des Energieunterschiedes zu verstehen.

Die Bestimmung der Bindungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit gestattet eine Kon-

trolle der bisher beschriebenen Auswertung. Berechnen wir E mit Hilfe von Formel 7 aus den Werten $w_2\,(T_1)$ und $w_2\,(T_2)$ der Fig. 10, so erhalten wir

$$E_2(T_1,\ T_2) = 1{,}6 \text{ eV}.$$

Die Übereinstimmung mit den beiden oben angeschriebenen Werten E'_2 und E''_2 entspricht der Genauigkeit der Temperaturmessung.

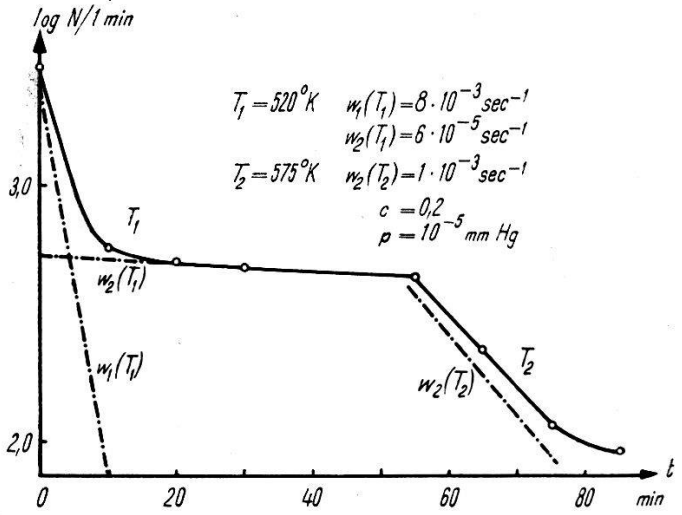

Fig. 10

Temperaturabhängigkeit der Desorption

Von großem Einfluß auf den Erfolg der Messungen ist die Auswahl der Oberfläche, denn die *Diffusion* des radioaktiven Isotopes in die Unterlage hinein soll möglichst gering sein. Berechnet man nach den Angaben über Diffusion in festen Körpern[54]) die mittlere Eindringtiefe $\bar{z}$ des Cadmiums in Silber, wenn das Präparat eine Stunde bei 500°K gehalten wird, so ergibt sich $\bar{z} = 5 \cdot 10^{-6}$ cm. Demnach müßte bei den Experimenten von Fig. 7 und Fig. 10 der größte Teil des radioaktiven Cadmiums tief in das Silber eingedrungen sein. Die gemessene Energie wäre keine Adsorptionsenergie, sondern eine Sublimationsenergie aus einem Silber-Cadmium-Mischkristall. Es ist jedoch möglich, daß bei der Diffusion aus der Oberfläche in das Innere eine höhere Energieschwelle überwunden wird, als bei der Diffusion im Innern selbst. Einen Hinweis in dieser Richtung gibt der Verlauf der Desorptionskurven und die Messung an Rückstoßatomen beim K-Einfang (§ 15).

Die Bedeckung der Oberfläche mit Fremdschichten (Gase, Dämpfe) vor dem Aufdampfen des radioaktiven Isotopes beeinflußt das Kraftfeld stark. Als Beispiel betrachten wir die Kurven der Fig. 11.

Beide Kurven sind an der gleichen Silberoberfläche gemessen. Die Zeit zwischen Herstellung der Silberfläche und dem Aufdampfen betrug bei Präparat 1 eine Minute, bei Präparat 2 jedoch 300 Minuten. Während dieser ganzen Zeit wurde die Temperatur der Silberschicht dauernd hochgehalten, sie variierte zwischen 100°C und 300°C. Die Auswertung der Messungen ergibt:

	Bindungsenergie	Haftkoeffizient
«frisches» Präparat 1	$E_1 = 1{,}65$ eV	$c_1 = 0{,}4$
«altes» Präparat 2	$E_2 = 1{,}45$ eV	$c_2 = 0{,}5$

Die Bindungsenergie der Cadmiumatome ist an der «alten» Silberschicht 0,2 eV kleiner, als an der «frischen» Silberschicht. Der Haftkoeffizient bleibt innerhalb der Meßgenauigkeit gleich.

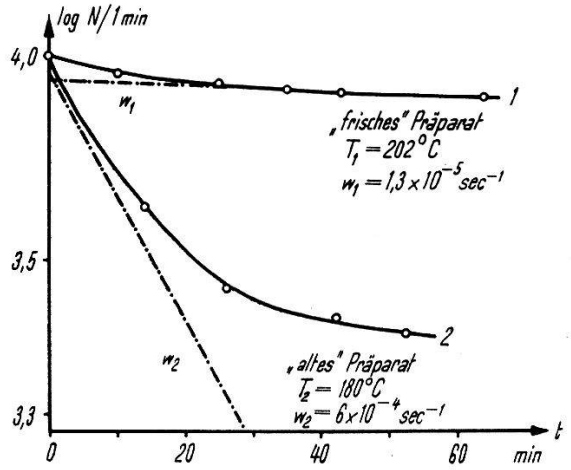

Fig. 11
Einfluß von Fremdschichten auf die Bindungsenergie

Das *nicht ideale Vakuum* wirkt sich bei den Desorptionsmessungen auf die beiden Größen E und c aus (vergleiche Formel 8). Die Messungen der Fig. 10 zeigen, daß der Einfluß auf den Haftkoeffizienten bei Temperaturen von über 100°C vernachlässigt werden kann. Die Einwirkung auf das Kraftfeld der Oberfläche ist jedoch groß. Bei Silber ist es wahrscheinlich, daß die Verkleinerung der Bindungsenergie durch eine aktivierte Adsorption von Sauerstoff bewirkt wird. Diese besitzt zwischen 200°C und 300°C ihr Maximum[55]).

Eine Zusammenstellung der bis heute gemessenen *Bindungsenergien von Metallen* findet sich in Tabelle 3.

Mit den Werten der Tabellen 1, 2 und 3 ist eine weitere Besprechung der in § 10 erwähnten «kritischen Hafttemperatur» möglich. Wird bei diesen Experimenten eine gereinigte, aber nicht im Vakuum hergestellte Oberfläche verwendet, so ist diese immer mit einem Film (Gase, Dämpfe, Oxyde) überdeckt. Dieser Film schirmt das

Kraftfeld der Oberfläche ab und erschwert den Elektronenaustausch zwischen der Metalloberfläche und den adsorbierten Atomen. Die Atome mit vollen *s*-Subschalen, hauptsächlich Zn, Cd und Hg, besitzen gegenüber diesem nicht metallischen Film eine Art Edelgasstruktur und werden fast nur durch VAN DER WAALS-Kräfte gebunden. Die Bindungsenergie und der Haftkoeffizient sind klein und fast unabhängig vom Material der Oberfläche. Infolge der kleinen Bindungsenergie wird die mittlere Verweilzeit eines Atomes an der Oberfläche sehr klein. Der Aufbau einer Schicht erfolgt, wenn mehr Atome auf die Oberfläche auftreffen, als sie verlassen. Dies tritt ein, wenn die Stromdichte des auftreffenden Strahles genügend groß oder die Temperatur genügend tief ist. Die Schicht wird stabil, wenn die Bindung in ihr viel stärker ist als die Bindung an die Unterlage. Die Kondensationsenergie muß also viel größer sein als die Adsorptionsenergie. Wenn dies zutrifft, wie bei Cd, Zn und Hg an verunreinigten Metalloberflächen oder an Collodiumfilmen, dann werden die typischen großen Kristalle im Elektronenmikroskop sichtbar[11]) [56]).

Tabelle 3.

Bindungsenergien von Metallatomen.

Metall	Oberfläche	Methode	Bindungsenergie	Literatur
K	W	Langmuireffekt	2,9 eV	KNAUER[13])
Cs	W	,,	3,6 eV	,,
Al	Glimmer	Filmbildung	0,8 – 0,95 eV	RHODIN[50])
Al	Na Cl	,,	0,5 – 0,7 eV	,,
Cd	Cu	,,	0,13 eV	ESTERMANN[46])
Cd	Ag, Cu, Glas	,,	0,25 eV	COCKROFT[47])
Cd	Ag, frisch	Methode § 5	1,5 – 1,7 eV	Eigene Messung

Ist dagegen die Metalloberfläche rein, so werden auch die Elemente Zn, Cd und Hg *metallisch* gebunden. Die Bindungsenergie wird entsprechend groß (Austauschadsorption), der Haftkoeffizient steigt bis gegen 0,6 und es kann bis $T = +250^0$ C keine «kritische Temperatur» und keine Abhängigkeit von der Strahldichte festgestellt werden. Eine weitere Bestätigung dieser Auffassung folgt aus der Tatsache, daß an reinen Glasoberflächen (wo keine metallische Bindung möglich ist) das Phänomen der «kritischen Hafttemperatur» gefunden wird[57]).

§ 14. Oberflächendiffusion von Kupfer*).

Die Diffusion von Atomen längs der Grenzfläche eines festen Körpers läßt sich mit verschiedenen Methoden beobachten: Wachstum von Kristallen; Elektronenemission von Wolframkathoden, welche mit Kalium und Caesium bedeckt sind; Wägung mit einer Mikrowaage; Veränderung des elektrischen Widerstandes von Kontakten[58]; Beobachtung mit dem Feldmikroskop[42] und dem Elektronenmikroskop[11]. Mit radioaktiven Isotopen sind bis heute zwei Messungen durchgeführt worden. JEDRZEJOWSKI[59] ermittelt mit photographischen Platten die Diffusion von Polonium an Platinschichten. JOHNSON und WATANABE[60] benutzen eine orientierte Silberschicht als Unterlage. Darauf dampfen sie eine Schicht von Silber, angereichert am radioaktiven Isotop Ag^{110}, und messen die Verteilung der Aktivität als Funktion von Temperatur und Zeit.

Die bisher nach § 10 ausgeführten Experimente dienten zur Ausarbeitung der Methode. Das radioaktive Kupfer Cu^{64} wird durch eine Schlitzblende gegen eine Silberschicht gedampft. Die Verteilung wird mit einem Zählrohr abgetastet und das Präparat nachher erhitzt. Die Aktivität nach verschiedenen Zeitintervallen ist in Fig. 12 dargestellt.

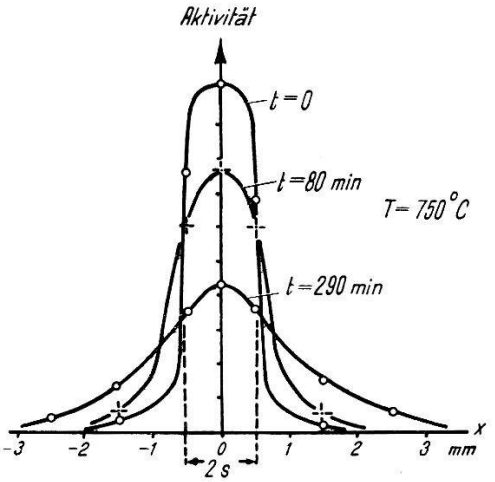

Fig. 12
Oberflächendiffusion von Cu^{64} auf Ag.

Wir nehmen an, daß die Aktivität N_0 vor dem ersten Erhitzen gleichmäßig den Streifen von $x = +1$ bis $x = -1$ bedeckt. Dann folgt für die Aktivität $N(x,t)$ an der Stelle x zur Zeit t bei einem Oberflächendiffusionskoeffizienten D^0 [35]:

$$N(x,t) = \frac{N_0}{2}\left\{\Phi\left(\frac{1-x}{2\sqrt{D^0 t}}\right) + \Phi\left(\frac{1+x}{2\sqrt{D^0 t}}\right)\right\} \tag{12}$$

*) Zusammenfassende Arbeiten über Oberflächendiffusion: [1])–[3]), [34]), [54]).

Φ ist dabei das Fehlerintegral von GAUSS[61]). Bei der Anwendung dieser Gleichung ist auf die richtige Wahl der Längeneinheit zu achten. Diese wird bestimmt, indem die zur Zeit $t = 0$ (also vor dem ersten Erhitzen) gemessene Verteilung $N(x,0)$ durch ein Rechteck der Höhe N_0 und der Breite $2\ s$ angenähert wird. Die halbe Breite s definiert dann die Einheit der Länge; der Diffusionskoeffizient ergibt sich aus der Formel (12) in Einheiten s^2/Zeit. Werten wir nach diesem Verfahren die Kurven der Fig. 12 aus, so folgt:

Diffusion von Cu^{64} auf Silber, $T = 750^0$C $D^0 = 7 \cdot 10^{-2}$cm^2/d.

Die Atome, welche aus der Oberfläche in das Innere hineindiffundieren, sind für die Wanderung längs der Oberfläche verloren. Ihre Strahlung wird jedoch fast ohne Schwächung gemessen. Die Auswertung mit Formel (12) liefert deshalb einen zu kleinen Diffusionskoeffizienten. Eine zuverlässige Korrektur ist vorläufig unmöglich, weil die Werte für die Diffusion in das Innere unsicher sind. Weitere Untersuchungen sollen diese Probleme klären.

§ 15. Rückstoßuntersuchung und Diffussionsmessung mit Cadmium.

Die Rückstoßenergie der Atome, die durch einen K-Einfang zerfallen, besitzt einen bestimmten scharfen, aus der Zerfallsenergie berechenbaren Wert. Bei Betaemission dagegen bilden die Energien der Rückstoßatome ein kontinuierliches Spektrum. Für Oberflächenuntersuchungen durch Rückstöße sind deshalb Isotope mit K-Einfang geeigneter. Für die vorliegende Arbeit wurde das von WRIGHT[39]) für den Nachweis des Rückstoßes benutzte Cadmium Cd^{107} (Rückstoßenergie 7,9 eV) verwendet[62]).

Das Prinzip der Messung ist in § 11 dargestellt. Der Haftkoeffizient c in Formel 11 läßt sich nicht abschätzen, weil die Energie der Rückstoßatome die normale thermische Energie weit übersteigt. Nach älteren Experimenten[38]) ist jedoch anzunehmen, daß c im Einklang mit Tabellen 1 und 2 kleiner als 1 ist. Für die Auswertung nehmen wir den ungünstigsten Fall $c = 1$ an. Der Raumwinkel ω_2 wird graphisch und durch Messung mit einem Hilfspräparat ermittelt (§ 5). Die Herstellung extrem sauberer Cadmiumpräparate ist in § 7 und § 12 beschrieben.

Bei den Experimenten zeigt sich vor allem der Einfluß der Präparatherstellung. Wenn bei der chemischen Trennung oder bei der Elektrolyse Spuren von Verunreinigungen zum Präparat gelangen, so sinkt die Rückstoßausbeute (Definition § 11) stark.

Als Unterlage für alle Messungen werden orientierte Silberschichten verwendet. Die Rückstoßausbeute R schwankt zwischen 1% und 30% und wird durch die Bindung an die Oberfläche beeinflußt. Bei Präparaten mit kleiner Bindungsenergie ist R größer als bei stark gebundenen Präparaten. Damit steht in Übereinstimmung, daß bei Cadmiumpräparaten auf Wolframoberflächen (WRIGHT[39]) die beste Ausbeute etwa 8% ist. Sämtliche Rückstoßatome sind ungeladen, wie bei Metallunterlagen zu erwarten ist.

Weiteren Aufschluß gibt die Abhängigkeit der Rückstoßausbeute von Zeit und Temperatur. Bei diesen Messungen wird die Cadmiumschicht auf eine orientierte Silberschicht der Temperatur T aufgedampft und die Rückstoßausbeute in bestimmten Zeitintervallen nach der Methode des § 11 bestimmt. Die Ergebnisse von drei Versuchsreihen sind in Fig. 13 aufgetragen.

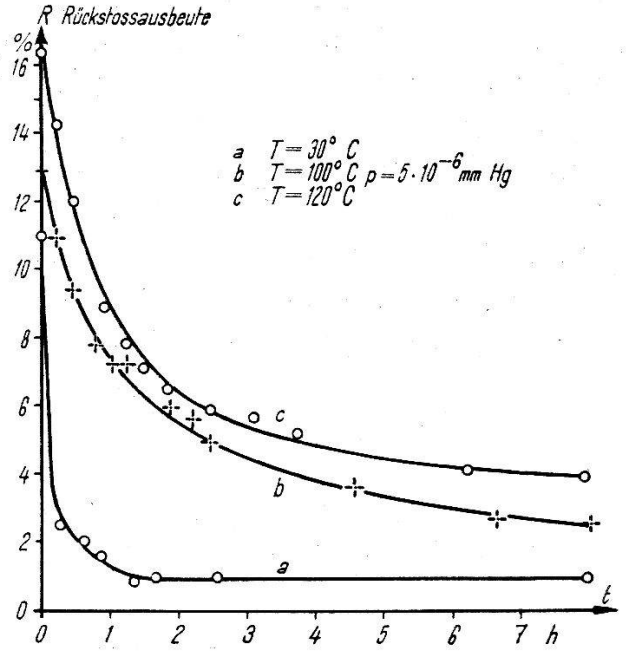

Fig. 13

Rückstoßausbeute als Funktion von Zeit und Temperatur

Das starke Absinken der Rückstoßausbeute kann durch die Diffusion der Cd-Atome in das Innere, durch die Adsorption eines Filmes über die Cadmiumschicht oder durch die Überlagerung beider Effekte verursacht werden. Die Temperaturabhängigkeit der Kurven liefert eine Möglichkeit zur Trennung der Effekte. Der sehr steile Abfall der Kurve bei a wird wahrscheinlich durch VAN DER WAALSsche Adsorption einer Gasschicht (Sauerstoff oder nicht vollständig ausgefrorene Fette) bewirkt. Die deutliche Sättigung zeigt, daß der Film nur monomolekular ist. Die Annahme liegt nahe,

daß dieser Effekt auch für die Verkleinerung der Haftkoeffizienten und der Bindungsenergie von Cadmium an «alten» Schichten verantwortlich ist (§ 12 und § 13).

Aus Messungen bei höheren Temperaturen (*b*, *c*) läßt sich der *Diffusionskoeffizient D* für die Diffusion der radioaktiven Atome in das Innere abschätzen. Um die obere Grenze von D zu erhalten, nehmen wir an, daß der Verlauf der Kurven *b* und *c* nur durch die Diffusion beeinflußt werde.

Weiter sei vorausgesetzt, daß sich sämtliche aufgedampften radioaktiven Cadmiumatome zu Beginn der Messung in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche befinden. Die Dicke dieser Schicht sei s, die Gesamtzahl der radioaktiven Cadmiumatome in ihr $N_0 = N(z=0,\ t=0)$ und die Rückstoßausbeute $R_0 = R\ (t=0)$. Die sofort einsetzende Diffusion in das Innere des festen Körpers vermindert die Rückstoßausbeute. Cadmiumatome, welche eine oder mehrere Atomlagen tief eingedrungen sind, werden durch den Rückstoß nicht mehr herausgeschleudert werden können. Bei dieser Überlegung ist noch zu beachten, daß das Atom nach dem Zerfall Silber ist, und daß die Energieschwellen (Diffusion und Austritt) für Silber höher sind, als für Cadmium. Zur Zeit t tragen deshalb nur die $N\ (0,\ t)$ radioaktiven Cadmiumatome zur Rückstoßausbeute bei, welche sich noch in der Oberflächenschicht befinden. (Fig. 14b). Damit folgt für die Rückstoßausbeute $R\ (t)$ zur Zeit t:

$$R(t)/R_0 = N(0,t)/N_0 \tag{13}$$

Aus der Diffusionstheorie[35]) ergibt sich die Zahl $N\ (0,\ t)$ der Cadmiumatome in der Oberflächenschicht (Dicke s) nach der Zeit t (Längeneinheit = Schichtdicke s):

$$\boxed{N(0,t) = N_0\, \Phi\left\{\frac{s}{2\sqrt{Dt}}\right\}} \tag{14}$$

Mit den Formeln 13 und 14 und dem experimentell gemessenen Verhältnis $R\ (t)/R_0$ (Fig. 13) kann der Diffusionskoeffizient für die Diffusion in das Innere in Einheiten s^2 / Zeit ermittelt werden. Zur Umrechnung des so gefundenen Wertes in cm^2/sec muß für die Schichtdicke s eine Annahme gemacht werden. Wir wählen als Einheit die Gitterkonstante von Silber $4{,}0 \cdot 10^{-8}$ cm $= s$. Diese etwas willkürliche Annahme verursacht die größte Unsicherheit in der Angabe des Diffusionskoeffizienten. Die Größenordnung wird aber auf keinen Fall beeinflußt.

Die hier beschriebene Methode gestattet die Messung extrem kleiner Diffusionskoeffizienten (bis 10^{-20} cm²/sec), weil schon die Verschiebung der Atome um die Länge einer Gitterkonstanten bemerkbar ist. Die Eindringtiefe der Atome ist so klein, daß Untersuchungen an aufgedampften Schichten durchführbar sind. Damit kann angegeben werden, in welcher Richtung im Einkristall der Diffusionskoeffizient gemessen worden ist*).

Werten wir die Messungen *b* und *c* der Fig. 13 nach dieser Methode aus, so erhalten wir für die Diffusion von *Cadmium* (Cd^{107}) längs der (111)-Richtung in orientierten *Silbereinkristallen*:

b $T = 100^0$C $\quad D = 3{,}4 \cdot 10^{-19}$ cm²/sec.
c $T = 120^0$C $\quad D = 4{,}1 \cdot 10^{-19}$ cm²/sec.

Um zu sehen, wie weit durch die Diffusion allein die experimentell gemessenen Kurven dargestellt werden können, wird die Funktion $N(t)/N_0 = \Phi\left(\frac{s}{2\sqrt{Dt}}\right)$ mit dem oben für die Kurve *b* angegebenen

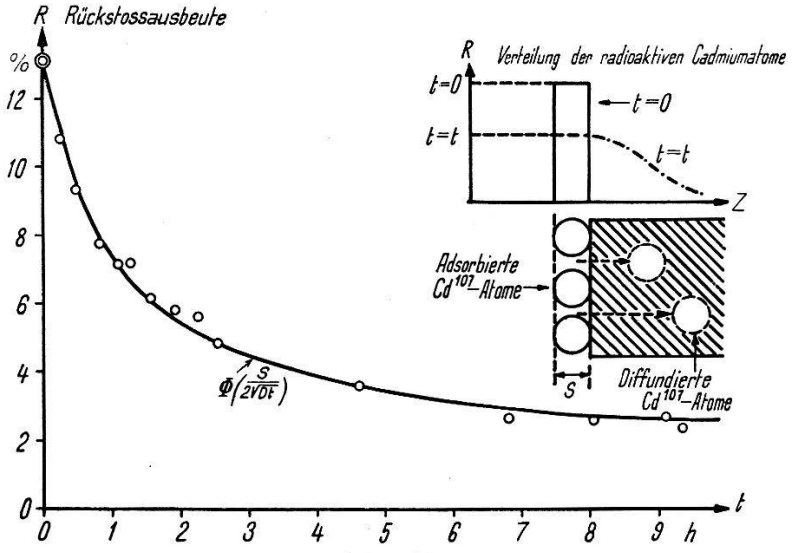

Fig. 14
Messung der Diffusion durch Rückstöße
a) Vergleich von Messung und Rechnung. b) Schematische Darstellung.

Wert von D aufgetragen. Fig. 14a zeigt die auf diese Weise erhaltene und bei $t = 0$ an die Messung angepaßte Kurve zusammen mit den

*) Die aufgedampften Metallschichten, welche für die Messungen als Unterlage dienten, sind mit Röntgenmethoden und Elektronenmikroskop untersucht worden. Diese Arbeit, die später ausführlich publiziert wird, liefert für Silber auf Glimmerspaltflächen bei einer Unterlagetemperatur von ca 200°C folgende hier wichtige Resultate:

1. Die Größe der entstehenden Kristalle schwankt zwischen 10^{-3} cm und 10^{-5} cm.
2. Die [111]-Richtung steht senkrecht auf der Glimmerspaltfläche.
3. Die Kristalle sind durch (111)-Ebenen begrenzt.

Werten aus dem Experiment. Daraus geht hervor, daß schon die Diffusion allein den gemessenen Verlauf der Rückstoßausbeute erklären kann. Somit ist wahrscheinlich bei Auffängertemperaturen von ca. 100°C der Einfluß von adsorbierten Schichten auf die Rückstoßausbeute gering. SHERWIN[8]) hat übereinstimmende Beobachtungen an Rückstößen beim Betazerfall gemacht.

Bei höheren Temperaturen (650°C–900°C) ist der Diffusionskoeffizient von Cadmium in Silber mit anderen Methoden gemessen worden.[54]). Die Extrapolation mit dem Ansatz $D(T) = D_0 e^{-Q/RT}$ liefert D (100°C) $= 6 \cdot 10^{-18}$ cm²/sec. Der von uns gemessene Wert ist also etwa 20mal kleiner, als der extrapolierte. Diese Abweichung um eine Größenordnung, wie sie ähnlich auch bei der Selbstdiffusion von Silber gefunden worden ist[63]), kann verschiedene Ursachen haben. Es ist möglich, daß die Verwendung des üblichen Gesetzes zur Extrapolation unzulässig ist, die zur Extrapolation verwendeten Werte unsicher oder die Diffusion in Einkristallen langsamer ist, als in polykristallinem Material. Vielleicht deutet die Abweichung auch auf die Erhöhung der Energieschwelle für die Diffusion an der Grenzfläche hin.

§ 16. Anwendungen.

Einige Ergebnisse aus den letzten Paragraphen lassen sich auf andere Gebiete anwenden. Wir skizzieren als Beispiel aus der *Kernphysik* die rasche Trennung von radioaktiven Isotopen und die Herstellung dünner, radioaktiver Quellen.

Die *Trennung von radioaktiven Elementen* läßt sich bei großen Unterschieden im Haftkoeffizienten oder in der Desorptionswahrscheinlichkeit rasch und sauber durchführen. Die Grundlagen für das Verständnis und die Durchführung der entsprechenden Experimente sind in § 8, § 12 und § 13 eingehend besprochen, so daß wir uns hier auf die knappe Darstellung einiger Beispiele beschränken.

Die Trennung durch großen Unterschied im Haftkoeffizienten ist am deutlichsten ausgeprägt bei Cadmium und Silber (Cd^{107} und Ag^{107*}). Wird Cadmium Cd^{107}, im Gleichgewicht mit Ag^{107*}, aus einem Graphittiegel (Tiegeltemperatur 1200°C) im Vakuum gegen einen nicht frisch hergestellten Auffänger gedampft, so haftet nur das Silber (vergl. Tabelle 2). Damit kann die Halbwertszeit des Silberisomers Ag^{107*} sehr genau gemessen werden.

Mit dem gleichen Paar Cd^{107} / Ag^{107*} zeigt sich bei veränderten Versuchsbedingungen der zweite Trenneffekt. Die Oberfläche wird frisch hergestellt und der Graphittiegel, in welchem sich das elektro-

lytisch hergestellte Cadmiumpräparat befindet, während weniger Sekunden auf ca. 800°C erhitzt. Dann verdampft Cd^{107} und haftet an der frischen Unterlage; das Silberisomer Ag^{107*} bleibt im Tiegel zurück. Der Auffänger wird sofort über ein Zählrohr gedreht; ein zweites Zählrohr befindet sich über dem Tiegel. Das erste Zählrohr mißt die Nachbildung von Ag^{107*} aus Cd^{107} (Kurve 1 in Fig. 6), das zweite Zählrohr den Abfall des abgetrennten Silberisomers (Kurve 2 in Fig. 6).

Mit dieser zweiten Trennmethode läßt sich nachweisen, daß Quecksilber Hg^{197} nicht nur in angeregte Zustände des stabilen Goldisotopes Au^{197}, sondern mit meßbarer Übergangswahrscheinlichkeit auch in das Isomer Au^{197*} zerfällt[24]) (Fig. 5). Im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Untersuchungen wurden diese Experimente nicht im Vakuum, sondern an der Luft durchgeführt. Unmittelbar über einem heizbaren Eisenschiffchen befindet sich ein Auffänger, der mit flüssiger Luft gekühlt werden kann. Der Auffänger läßt sich in etwa einer Sekunde entfernen und durch ein Zählrohr ersetzen. Das im Cyclotron bestrahlte Goldplättchen wird mit stabilem Quecksilber oberflächlich amalgamiert, in das Eisenschiffchen gelegt und die Aktivität gemessen. Zur Trennung wird der gekühlte Auffänger befestigt und das Schiffchen während etwa 3 Sekunden auf 900°C erhitzt. Dadurch diffundiert das radioaktive Quecksilber Hg^{197} an die Oberfläche, verdampft zusammen mit dem stabilen Quecksilber und haftet am kalten Auffänger. Das stabile und das durch Zerfall aus dem Quecksilber entstandene Gold Au^{197*} bleiben im Schiff zurück. Sofort nach dem Erhitzen wird der Auffänger weggerissen und mit dem Zählrohr der Verlauf der Aktivität und damit die Halbwertszeit von Au^{197*} bestimmt ($T = 7{,}4 \pm 0{,}2$ sec). Aus N_0 und der totalen Stoßzahl nach der Trennung wird die Übergangswahrscheinlichkeit zu 4% ermittelt.

Die Herstellung *dünner radioaktiver Quellen* (aktive Schicht und Trägerunterlage) ist die Voraussetzung für den Erfolg verschiedener kernphysikalischer Untersuchungen, wie etwa Betaspektroskopie, Absorptionsmessungen und Experimente über Richtungskorrelation von Elektronen. Die Erzeugung der Quellen durch Aufdampfen erweist sich andern Methoden überlegen, weil die radioaktive Schicht dünner und homogener wird[64]). Aus den Schwierigkeiten, welche beim Aufdampfen auftreten können, greifen wir zwei typische Fälle heraus. Bei Elementen, deren Haftkoeffizienten unter normalen Bedingungen klein sind, treten große Verluste an Aktivität auf. Bei Stoffen mit hohen Verdampfungstemperaturen zerstört die Strahlung des Schiffes dünne Auffängerfolien.

Am Beispiel von Quecksilber Hg^{197} besprechen wir eine Erweiterung der in § 12 beschriebenen «Doppelstrahlmethode», welche beide Schwierigkeiten überwindet und auch auf andere Fälle angewendet werden kann. An der drehbaren Scheibe der Vakuumapparatur wird ein eben geschliffener Steinsalzkristall befestigt und darauf von einer Wolframspirale eine dünne Aluminiumschicht gedampft (ca. 0,1 mgr/cm^2). Das im Cyclotron bestrahlte Gold wird in einem Graphittiegel auf 900°C erhitzt. Gleichzeitig trifft aus einem zweiten Tiegel ständig stabiles Gold auf den Auffänger. Das Quecksilber, das aus dem bestrahlten Gold verdampft, haftet so an der frischen Goldfläche.

Der Steinsalzkristall mit der radioaktiven Schicht wird aus dem Vakuumgefäß entfernt und vorsichtig in Wasser getaucht. Durch die Oberflächenspannung löst sich die Metallhaut, schwimmt auf der Wasseroberfläche und wird auf einer Zaponlackfolie herausgezogen. Die Dicke der gesamten Schicht (Zaponfolie + Aluminium + Gold + Hg^{197}) schwankt zwischen 0,15 mgr/cm^2 und 0,25 mgr/cm^2.

Mit diesen Hg^{197}-Quellen wird die Richtungskorrelation von zwei aufeinanderfolgenden Konversionselektronen[65]) sowie die Absorptionskurve und das Spektrum[30]) der Konversionslinien gemessen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Scherrer möchte ich für seine wertvolle Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit besonders danken.

Herrn P. Hoffet danke ich für seine Mithilfe bei den Messungen und für viele anregende Diskussionen.

Literaturverzeichnis.

[1]) A. Eucken, Naturwiss. **25**, 209 (1937.)
[2]) J. H. de Boer, Z. Elektrochem. **44**, 488 (1938).
[3]) M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig, 1939.
[4]) W. Hunsmann, Handbuch der Katalyse, Band **4**, Seite 405, Wien 1943.
[5]) C. Beeck, Rev. Mod. Phys. **17**, 61 (1945).
[6]) N. K. Adam, Physics and Chemistry of Surfaces, Oxford 1941.
[7]) H. R. Crane, Rev. Mod. Phys. **20**, 278 (1948).
[8]) C. W. Sherwin, Phys. Rev. **75**, 1799 (1949).
[9]) A. Eucken, Lehrbuch chem. Phys. Band II/**2**, 1944.
[10]) J. Frenkel, Z. Phys. **26**, 117 (1924).
[11]) R. G. Picard und O. S. Duffendack, J. Appl. Phys. **14**, 291 (1943).
[12]) P. Clausing, Ann. der Phys. **7**, 489 (1930).
[13]) F. Knauer, Z. Phys. **125**, 278 (1949).
[14]) E. R. Grilly, W. J. Taylor und H. L. Johnston, J. Chem. Phys. **14**, 435 (1946).

[15]) A. R. Miller, The Adsorption of Gases on Solids, Cambridge 1949.
[16]) T. L. Hill, J. Chem. Phys. **17**, 520 (1949).
[17]) R. A. Beebe, Handbuch der Katalyse, Band **4**, Seite 473, Wien 1943.
[18]) S. Brunauer, Physical Adsorption of Gases and Vapors, Princeton 1943.
[19]) C. Herring und M. H. Nichols, Rev. Mod. Phys. **21**, 185 (1949).
[20]) I. N. Stranski und R. Suhrmann, Ann. der Phys. **1**, 153 (1948).
[21]) O. Beeck, A. E. Smith und A. Wheeler, Proc. Roy. Soc. (A) 177, 63 (1941).
[22]) Für eine Diskussion der verschiedenen intermolekularen Kräfte siehe N. F. Mott und I. N. Sneddon: Wave Mechanics and its Application, Oxford 1948.
[23]) K. T. Compton und E. S. Lamar, Phys. Rev. **44**, 338 (1933).
[24]) Siehe z. B. Disc. Farday Soc. Band **5** (1949), Teil I: Theory of Crystal Growth.
[25]) Eine Übersicht über die bisher untersuchten Fälle findet sich bei J. H. van der Merve, Disc. Faraday Soc. **5**, 201 (1949).
[26]) W. C. Caldwell, J. Appl. Phys. **12**, 779 (1941).
[27]) L. O. Olsen, C. S. Smith und E. C. Crittenden, J. Appl. Phys. **16**, 425 (1945).
[28]) H. A. Stahl, J. Appl. Phys. **20**, 1 (1949).
[29]) H. Bradt, P. C. Gugelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk, P. Scherrer und R. Steffen, Helv. Phys. Acta **20**, 153 (1947).
[30]) H. Frauenfelder, O. Huber, A. de Shalit und W. Zünti, erscheint in Phys. Rev.
[31]) O. Huber, P. Hoffet, A. de Shalit und W. Zünti, erscheint in Helv. Phys. Acta.
[32]) H. Bradt, P. C. Gugelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk, P. Scherrer und R. Steffen, Helv. Phys. Acta **19**, 219 (1946).
[33]) H. A. Kramers, Physica **7**, 284 (1940).
[34]) K. E. Ziemens, Handb. der Katalyse, Band **4**, 253, Wien 1943.
[35]) Ph. Frank und R. von Mises. Die Differential- und Integralgleichungen der Physik, Band **2**, Seite 191, Braunschweig 1927.
[36]) S. C. Curran, J. Angus und A. L. Cockroft, Phys. Rev. **76**, 853 (1949).
[37]) J. S. Allen, Phys. Rev. **61**, 692 (1942).
[38]) K. Donat und K. Philipp, Z. Phys. **59**, 6, (1930).
[39]) B. T. Wright, Phys. Rev. **71**, 839, (1947).
[40]) J. L. Morrison und J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc. (A) **173**, 1 (1939).
[41]) P. A. Anderson, Phys. Rev. **76**, 388 (1949).
[42]) E. W. Mueller, Z. Phys. **126**, 642 (1949).
[43]) Eine Übersicht über Haftkoeffizienten an Flüssigkeiten findet man bei G. Wyllie, Proc. Roy. Soc. (A) **197**, 383 (1949).
[44]) M. Knudsen, Ann. der Phys. **50**, 472 (1916).
[45]) R. W. Wood, Phil. Mag. **32**, 364 (1916).
[46]) I. Estermann, Z. Elektrochem. **31**, 441 (1925).
[47]) J. D. Cockroft, Proc. Roy. Soc. (A) **119**, 293 (1928).
[48]) M. Gen, M. Lebedinsky und O. Leipunski, Phys. Z. UdSSR. **1**, 571 (1932).
[49]) I. N. Stranski und R. Suhrmann, Ann. der Phys. **1**, 169 (1948).
[50]) T. N. Rhodin, Disc. Faraday Soc. **5**, 215 (1949).
[51]) P. Bonet-Maury, Ann. de Phys. **11**, 253 (1929).
[52]) M. Hoffer, Wiener Ber. **IIa**, 144, 394 (1935).
[53]) O. Erbacher, W. Herr und M. Wiedemann, Z. Naturforschung **3a**, 637 (1948).
[54]) R. M. Barrer, Diffusion in and trough Solids, Cambridge 1941.
[55]) A. van Itterbeek, Med. Kon. Vlaam. Acad. 1946, Antwerpen und Utrecht.

*

[56]) H. Levinstein, J. Appl. Phys. **20**, 306 (1949).
[57]) L. O. Olsen, E. C. Crittenden und R. W. Hoffman, Phys. Rev. **76**, 1891 (1949) (A).
[58]) J. J. Went, Physica **8**, 233 (1941).
[59]) P. Jedrzejowski, Acta Phys. Pol. **2**, 137 (1933).
[60]) G. W. Johnson und T. Watanabe, Phys. Rev. **76**, 588 (1949) (A).
[61]) E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Seite 24, Dover 1945.
[62]) Die beim K-Einfang in der Atomhülle eintretende Umordnung und ihre Wirkung auf die chemische Bindung wird diskutiert bei E. P. Cooper, Phys. Rev. **61**, 1 (1942).
[63]) D. Turnbull, Phys. Rev. **76**, 471 (1949).
[64]) L. M. Langer, R. D. Moffat und H. C. Price, Phys. Rev. **76**, 1725 (1949).
[65]) H. Frauenfelder, M. Walter und W. Zuenti, Phys. Rev. **77**, 557 (1950).