

PAUL SCHERRER INSTITUT



PSI Bericht Nr. 96-03
Januar 1996
ISSN 1019-0643

Labor für Radio- und Umweltchemie

Eine Atomstrahlquelle für Actinoide Konzeption, Aufbau und Wirkungsweise

B. Eichler

Labor für Radio- und Umweltchemie, Paul Scherrer Institut

S. Hübener

Institut für Radiochemie, Forschungszentrum Rossendorf

N. Erdmann, K. Eberhardt, H. Funk, G. Herrmann, S. Köhler,
N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Universität Mainz

G. Passler, F.-J. Urban

Institut für Physik, Universität Mainz

Paul Scherrer Institut
CH - 5232 Villigen PSI
Telefon 056 310 21 11
Telefax 056 310 21 99

EINE ATOMSTRAHLQUELLE FÜR ACTINOIDE

Konzeption, Aufbau und Wirkungsweise

B. Eichler

Labor für Radio- und Umweltchemie
Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI

S. Hübener

Institut für Radiochemie
Forschungszentrum Rossendorf e.V., D-01314 Dresden

N. Erdmann, K. Eberhardt, H. Funk, G. Herrmann, S. Köhler, N. Trautmann

Institut für Kernchemie
Universität Mainz, D-55099 Mainz

G. Passler, F.-J. Urban

Institut für Physik
Universität Mainz, D-55099 Mainz

AN ATOMIC BEAM SOURCE FOR ACTINIDES: CONCEPTION, CONSTRUCTION, AND MODE OF OPERATION

Abstract

For ultratrace analysis as well as for studies of the physical properties of actinide elements by means of resonance ionization mass spectroscopy (RIMS) suitable beam sources are required delivering a stable atomic beam of the element of interest with a high yield. This can be accomplished using sandwich filaments with tantalum as the backing material and titanium as a covering layer.

The evaporation kinetics, the desorption and the diffusion as well as the surface ionization and the associative desorption are considered. Furthermore the requirements for an atomic actinide beam source are described with respect to the evaporation behaviour of the actinide elements and their oxides. Results are presented on the desorption and adsorption of actinides on Ti- and Ta surfaces and the influence of various parameters. Data on the reproducibility of the evaporation of Ti-actinide-Ta-filaments obtained with RIMS are given together with some applications.

1 Einleitung	4
2 Allgemeine Anforderungen	4
2.1 Kinetik des Stofftransportes	5
2.1.1 Verdampfungskinetik	5
2.1.2 Desorptionskinetik	5
2.1.3 Diffusionsgeschwindigkeit	5
2.2 Stabilität des elementaren Zustandes der verflüchtigten Teilchen	6
2.2.1 Einfluß der Oberflächenionisation	6
2.2.2 Assoziative Desorption	6
3 Spezifische Anforderungen an eine Actinoiden-Atomstrahlquelle	7
3.1 Thermische Verflüchtigung von Actinoidenoxiden und metallischen Actinoiden	7
3.1.1 Verdampfungsverhalten der Dioxide und Sesquioxide	7
3.1.2 Stabilität und Flüchtigkeit der Monoxide	8
3.1.3 Flüchtigkeit der Actinoide im elementaren Zustand	9
3.2 Eigenschaften der Quellenmaterialien	9
3.2.1 Das reduzierende Potential	10
3.2.1.1 Thermodynamische Senken für Sauerstoff	10
3.2.1.2 Hemmende und fördernde Parallelreaktionen zur Reduktion der Actinoidenoxide	12
3.2.2 Diffusionsverhalten der Actinoide in den Konstruktionsmaterialien Ti und Ta	15
3.2.3 Desorption der Actinoide von Metalloberflächen	16
3.2.3.1 Ionendesorption	16
3.2.3.2 Berechnungen zur Desorption neutraler Atome	18
3.2.3.3 Berechnungen zur assoziativen Desorption	18
3.2.3.4 Experimentelle Ergebnisse zur Adsorption und Desorption von Ti- und Ta-Oberflächen	19
3.2.3.4.1 Thermische Desorption	19
3.2.3.4.2 Thermochromatographie	20
3.2.4 Phasenstabilität und Verträglichkeit der Metalle Ti und Ta	21
4 Aufbau und Funktionserprobung	22
4.1 Konzeption der Atomstrahlquelle	22
4.2 Herstellung der Sandwich-Filamente (Ta-Actinoid-Ti)	22
4.3 Untersuchung der Ta-Actinoid-Ti-Sandwich-Filamente mit Resonanzionisations-Massenspektroskopie	23
4.3.1 Reproduzierbarkeit	23
4.3.2 Zeitverhalten der Actinoidenverflüchtigung	24
4.3.3 Neutralverdampfung von Atomen und Molekülen	24
4.3.4 Anwendungen	24
5 Literatur	26
Abbildungen	30

1 Einleitung

Die Flüchtigkeit der Actinoide im elementaren Zustand bildet die physikalisch-chemische Grundlage einer Reihe radiochemischer und atomphysikalischer Untersuchungsmethoden.

Alpha- und Spontanspaltquellen hoher Energieauflösung können durch Verdampfung metallischer Actinoide und deren Abscheidung auf geeigneten Unterlagen hergestellt werden [1]. Auf analoge Weise ist die Herstellung von Actinoiden-Targets auf Metallunterlagen möglich. Solche Targets werden z.B. für Kernreaktionen mit schweren Ionen benötigt.

Auch die gasadsorptionschromatographische Untersuchung von Actinoiden in Metallkolonnen [2-4] hat die Erzeugung dieser Elemente im gasförmigen Zustand zur Voraussetzung. Dieses chromatographische Verfahren ermöglicht sowohl präparative und analytische Trennungen der Actinoide im Temperaturgradientrohr als auch Untersuchungen der Wechselwirkung einzelner Actinoide mit Metalloberflächen. Auf der Grundlage des experimentell beobachteten Adsorptionsverhaltens kleinster Mengen der Actinoide auf Metalloberflächen sind grundsätzliche Aussagen zum jeweiligen binären System möglich [5,6].

Für Untersuchungen mit der Resonanzionisationsmassenspektrometrie (RIMS) müssen die Actinoide atomar verdampft werden. Diese Methode ist zur Ultrapurenanalyse [7-9] und zur präzisen Bestimmung der ersten Ionisationspotentiale der Actinoide unter Verwendung extrem kleiner Substanzmengen [10] gut geeignet.

Die Anforderungen der Resonanzionisationsmassenspektrometrie an die Actinoiden-Atomstrahlquelle sind sehr komplex und nur durch optimale Auswahl der Materialien und Reaktionsbedingungen zu erfüllen.

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Materialauswahl und dem Konzept für eine solche Atomstrahlquelle sowie ihrem Funktionsnachweis.

2 Allgemeine Anforderungen

Eine geeignete Atomstrahlquelle für die Resonanzionisationsmassenspektrometrie soll über ein längeres Zeitintervall einen annähernd konstanten Teilchenstrom liefern und auch für kleinste Probenmengen eine möglichst vollständige Verdampfung gewährleisten. Zur Vermeidung von Untergründereignissen durch Oberflächenionisation und aus Gründen der thermischen Stabilität der Quelle sollte die Betriebstemperatur möglichst niedrig sein. Darüber hinaus wird die Funktionstüchtigkeit für alle Elemente der Actinoidengruppe angestrebt.

Alle Parameter, die den Stofftransport und den chemischen Zustand der emittierten Teilchen betreffen, werden grundsätzlich von einer Stoffkombination (Teilchen-Cave bzw. Teilchen-Filament) bestimmt. Für diese sind zunächst Abschätzungen zur Kinetik und zur Thermochemie der Elementarprozesse erforderlich. Davon ausgehend kann die optimale Auswahl der Konstruktionsmaterialien für die Atomstrahlquelle und die Festlegung der Betriebsparameter erfolgen.

2.1 Kinetik des Stofftransportes

Zu den Elementarprozessen des Stofftransportes gehören Verdampfung, Desorption und Diffusion. Nachfolgend werden Abschätzungen der wichtigsten Parameter durchgeführt, die zur Gewährleistung der Funktionstüchtigkeit einer Atomstrahlquelle für Actinoide erreicht werden müssen.

2.1.1 Verdampfungskinetik

Nach der LANGMUIR'schen Beziehung

$$dm/dt \text{ (g/s cm}^2\text{)} = 4.37 \cdot 10^{-5} \cdot p \cdot (M/T)^{1/2} \quad (1)$$

ist die Verdampfungsgeschwindigkeit einer reinen Substanz ins Vakuum eine Funktion der Mol- bzw. Atommasse M , des Dampfdrucks p (Torr) und der Temperatur T (K). Diese Beziehung erlaubt eine Abschätzung der erforderlichen Flüchtigkeitseigenschaften (p) einer Substanz, um bei einer bestimmten Temperatur und einem gewünschten Zeitintervall eine definierte Stoffmenge zu verdampfen. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 1 mit $M = 244$ und $t = 1200$ s dargestellt.

Um z.B. bei einer Betriebstemperatur von etwa 2000 K die angegebenen Probenmengen vollständig von 1 cm^2 Fläche zu verflüchtigen, muß der Dampfdruck der Substanz 10^{-8} bar übersteigen. Diese Forderung bezieht sich auf den Sättigungsdampfdruck über der reinen Substanz bzw. den Gleichgewichtszersetzungsdruck eines dissoziierenden Festkörpers.

2.1.2 Desorptionskinetik

Im Falle der Verflüchtigung von Tracer-Mengen ($<$ Monoschicht) wird die Flüchtigkeit sowohl von der Natur der verflüchtigten Teilchen als auch von der Natur der Matrix (Unterlagematerial) bestimmt.

Unter Annahme einer Reihe von Vereinfachungen [11] kann die Dauer für 50% Verflüchtigung als Funktion der Aktivierungsenthalpie der Desorption und der Temperatur bestimmt werden. In Abb. 2 ist der Zusammenhang

$$\Delta H_{des} = 2.303 \cdot R \cdot T_{50\%} \cdot \log(t \cdot v_0 / 0.693) \quad (2)$$

für verschiedene Schwingungsfrequenzen v_0 der adsorbierten Atome bei einer vorgegebenen Zeit $t = 1200$ s dargestellt. Typische Werte für v_0 liegen zwischen 10^{12} und 10^{13} . Die Graphik ermöglicht die Abschätzung von Grenzwerten für die Desorptionenthalpien, die bei Einhaltung der Betriebsparameter der Quelle hin sichtlich Temperatur und Zeit nicht überschritten werden dürfen.

Um z.B. eine 50%ige Verflüchtigung innerhalb von 1200 s bei 2000 K zu realisieren, darf ΔH_{des} 600 kJ/mol nicht überschreiten. Bei 1000 K beträgt dieser Grenzwert etwa 300 kJ/mol.

2.1.3 Diffusionsgeschwindigkeit

Der Ausgangszustand der Substanzen kann verschieden sein. Die Actinoide können auf einer Metalloberfläche abgeschieden worden sein, in einer Metallfolie implantiert sein oder als beschichtetes Präparat vorliegen. In den beiden letztgenannten Fällen ergeben sich definierte Anforderungen an das Diffusionsverhalten der Teilchen in der Metallfolie bzw. im Beschichtungsmaterial.

Für den Prozeß der diffusionskontrollierten thermischen Freisetzung aus einer Folie gilt weitgehend unabhängig von der Anfangsverteilung für große Freisetzungsteile F [12]:

$$F = 1 - 8/\pi^2 \cdot \exp(Dt/d^2) \quad (3)$$

Aus Abb. 3 können die Diffusionskoeffizienten (D) abgeschätzt werden, die erforderlich sind, um in einer Versuchszeit t (s) die Freisetzung von 80 % einer flüchtigen Substanz bei gegebener Schichtdicke d zu erzielen.

Die Schichtdicken d wurden in einem weiten Bereich variiert. Eine Folienstärke oder Beschichtungsdicke von 1 μm erfordert beispielsweise zur 80 %igen Freisetzung in 1200 s Diffusionskoeffizienten $> 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Mit
$$D = D^0 \cdot \exp(-Q/kT)$$

ergeben sich daraus je nach Metallmatrix, D^0 und Aktivierungsenergie der Diffusion Q definierte Anforderungen an die Betriebstemperatur T .

2.2 Stabilität des elementaren Zustandes der verflüchtigten Teilchen

Parallel zum Prozeß der Desorption im elementaren Zustand laufen generell eine Reihe von Konkurrenzreaktionen ab, die die Effektivität einer Atomstrahlquelle (Verhältnis der Masse des elementar verflüchtigten Materials zur Gesamtmasse des eingesetzten Präparates) beeinträchtigen können.

2.2.1 Einfluß der Oberflächenionisation

Der Effekt der Oberflächenionisation bewirkt durch Ionendesorption auf Kosten der neutralen atomaren Desorption einen Substanzverlust.

Die Wahrscheinlichkeit der Ionendesorption (Langmuir-Gleichung) ist eine Funktion der Differenz von Elektronenaustrittsarbeit Φ und erstem Ionisationspotential I und wächst mit steigender Temperatur T :

$$n_i / n_o = g_i / g_o \cdot \exp\left(\frac{\Phi - I_i}{k T}\right) \quad (5)$$

mit: g_i ; g_o : statistische Gewichte des Grundzustandes der Ionen und Atome.

Bei der Konzipierung einer Atomstrahlquelle für Actinoide sind die Freiheitsgrade mit der Wahl eines Konstruktionsmaterials niedriger Austrittsarbeit und möglichst niedriger Betriebstemperatur erschöpft.

2.2.2 Assoziative Desorption

Konkurrierende Nebenreaktionen zur Neutralteilchendesorption sind neben der Oberflächenionisation alle Formen der molekularen Desorption. Diese Reaktionen können thermodynamische Ursachen haben, wenn z.B. das reduzierende Potential eines Matrixmetalls gegenüber Monoxiden der Actinoide nicht ausreicht, deren Verflüchtigung zu unterbinden.

Ursache assoziativer Desorption können aber auch zufällige experimentell bedingte Oberflächenverunreinigungen oder Restgaskomponenten sein. Grundsätzlich kann aber auch die Desorption im dimeren molekularen Zustand [13] bzw. als intermetallisches Molekül [14] nicht ausgeschlossen werden.

3 Spezifische Anforderungen an eine Actinoiden-Atomstrahlquelle

Die spezifischen Anforderungen an eine Actinoiden-Atomstrahlquelle ergeben sich aus den Stoffeigenschaften der Actinoide und den auf die Wechselwirkung mit Actinoiden ausgerichteten Stoffeigenschaften der verwendeten Materialien.

3.1 Thermische Verflüchtigung von Actinoidenoxiden und metallischen Actinoiden

Die Herstellung von Actinoidenpräparaten erfolgt in der Regel durch Elektrolyse oder Electroplating. Im erstgenannten Fall liegen die Actinoide im abgeschiedenen Zustand als hydratisierte Oxide vor, die durch thermische Nachbehandlung in Oxide überführt werden. Beim Electroplating führt eine analoge Nachbehandlung ebenfalls zu Oxiden. Deshalb ist das Verhalten dieser Oxide im Hinblick auf die Auslegung der Atomstrahlquelle von besonderer Bedeutung.

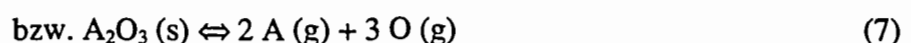
3.1.1 Verdampfungsverhalten der Dioxide und Sesquioxide

Die Dioxide und Sesquioxide der Actinoide sind wegen der extrem niedrigen Dampfdrucke für Verflüchtigungsprozesse wenig prädestiniert. Auch die Zersetzungsdrucke der Oxide sind selbst bei hohen Temperaturen gering. Abb. 4 zeigt Beispiele für die Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes einiger unterstöchiometrischer Dioxide des Pa [15], Pu [16] und des Sesquioxides des Cm [17]. Die Freisetzung des Am wurde aus einer PuO_{2-x} -Matrix bestimmt [18].

Die Verdampfung der Actinoidenoxide ist aber durchaus kein uniformer Prozeß [19]. Umfangreiche Hochtemperaturstudien liegen für die Dioxide des Th [20,21], Pa [15], U [22], Np [51] und Pu [16,18] sowie die Sesquioxide des Pu [23], Am [18, 19,20], Cm [17,24], Cf [19,38] und Es [19] vor.

Dabei wurden als gasförmige Spezies A, AO sowie im Falle der Dioxide des U und Pa auch AO_2 -Spezies nachgewiesen. Im Falle der Sesquioxide tritt als dominante gasförmige Spezies das Monoxid auf.

Als Grundtypen der thermischen Dissoziation sind demnach denkbar:



Die Stabilität der Monoxide in der Gasphase ist damit die entscheidende Größe, die den Modus der dissoziativen Verdampfung bestimmt. In Analogie zum Verhalten der Lanthanoide [19] gilt:

- Bei Dissoziationsenthalpien der Monoxide < 700 kJ/mol verdampfen die Sesquioxide vorwiegend als AO (g).
- Bei Werten unter 600 kJ/mol treten AO (g) und A (g) gleichzeitig auf.
- Bei < 500 kJ/mol ist A (g) das Hauptprodukt.

Für die nachfolgend genannten Sesquioxide sind nach [19] folgende Metall/Monoxid-Verhältnisse bei 1800 K charakteristisch:

Oxid	dominante Spezies	A/AO-Verhältnis
Pu_2O_3	PuO	-
Am_2O_3	Am	< 0
Cm_2O_3	CmO	< 0.1
Bk_2O_3	BkO, Bk	≈ 8
Cf_2O_3	Cf	> 10
Es_2O_3	Es	> 10

Bei der Beurteilung der Ergebnisse der dissoziativen Verdampfung der Actinoidenoxide ist immer zu berücksichtigen, daß diese Hochtemperaturprozesse in metallischen Effusionszellen untersucht wurden und der Einfluß dieser Metalle (in der Regel Ta, W, Mo, Re) z.T. nur mit Schwierigkeiten eliminiert bzw. separiert werden kann. Lediglich in [19] wurde ThO_2 als Zellenmaterial eingesetzt.

3.1.2 Stabilität und Flüchtigkeit der Monoxide

Besondere Bedeutung kommt den gasförmigen Spezies AO (g) zu. Diese Teilchen sind Bestandteil der thermischen Zersetzungsreaktionen höherer Oxide und natürlich auch Zwischenprodukte bzw. Gleichgewichtskomponenten der Reduktionsreaktion von Actinoidenoxiden durch Metalle. Ältere Literatur weist die Suboxide des U, Th und Pu als schwerflüchtige Verbindung aus (s. Tab.1).

Tabelle 1: Sublimationsenthalpien der Monoxide des Th, U und Pu [23]

Monoxid	ΔH_{subl} (kJ/mol)	Temperaturbereich (K)
ThO	726	2200 - 3000
UO	634	1900 - 2500
PuO	611	1900 - 2000

Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes des PuO, berechnet aus den thermodynamischen Konstanten gemäß [20, 23,25]. Bei der Bewertung der Daten sind aber neuere Untersuchungen zu berücksichtigen [19, 26, 65], die feststellen, daß bisher weder reine Monoxidphasen präpariert werden konnten noch sichere thermodynamische Konstanten vorliegen.

In [20] wird auf die ausgeprägte Neigung der festen Monoxide des Th, U und Pu hingewiesen, bei höheren Temperaturen zu disproportionieren. Auch die Reaktionen der Sesquioxide des Am und Cf mit den Metallen nach



haben noch große positive Werte für ΔG (Am: +429 kJ/mol, Cf: +250 kJ/mol). Vermutlich bilden erst Md und No stabile feste Monoxide.

Höhere Stabilität weisen die bei den Hochtemperaturprozessen in Erscheinung tretenden gasförmigen Monoxide auf. In [26] wurden auf der Grundlage von Literaturdaten empirische Korrelationen zwischen den atomaren Bildungsenthalpien ΔH^* der gasförmigen Monoxide und den Standardsublimationsenthalpien ΔH_{subl} der Metalle abgeleitet. Für die divalenten Lanthanoide, Actinoide und Erdalkalimetalle gilt:

$$-\Delta H^* \text{MO} (\text{g}) = -3.7811 \Delta H_{\text{subl}} \text{M} + 179.6 \text{ (kJ/mol)} \quad (9)$$

und für die übrigen Lanthanoide und Actinoide:

$$-\Delta H^* \text{MO} (\text{g}) = -0.5769 \Delta H_{\text{subl}} \text{M} - 485.5 \text{ (kJ/mol)} \quad (10)$$

Literaturdaten [26] und die mit Gleichung 9 abgeschätzten Werte für Cf bis No sowie für Ac, Pa, Bk und Lr (Gl. 10) sind in Abb. 6 dargestellt. Zum Vergleich sind die Daten von [19] angegeben.

Diese Analyse zeigt, daß der optimale Weg zur Erzeugung eines Actinoiden-Atomstrahles nicht über die Hochtemperaturverdampfung bzw. thermische Dissoziation führen kann. Daran ändert auch der Sachverhalt nichts, daß bei den schweren Actinoiden vorwiegend atomare Spezies bei der Verdampfung von Oxiden auftreten. Der potentielle Nachteil dieser Prozesse ist die hohe Temperatur.

3.1.3 Flüchtigkeit der Actinoide im elementaren Zustand

Als Maß der Flüchtigkeit ist in Abb. 7 der Dampfdruck der Actinoide als Funktion der reziproken Temperatur [50] dargestellt. Für Pa, Md, No und Lr gibt es keine experimentellen Werte. Der Dampfdruck des Pa sollte zwischen Th und U liegen, der von Lr zwischen Cm und Am. Der Dampfdruck von Md und No wird in der Größenordnung mit den Werten von Fm und Es übereinstimmen.

Nach der Flüchtigkeit sind eine leichtflüchtige Gruppe der divalenten Actinoide Cf, Es, Fm, Md und No, eine Gruppe mittlerer Flüchtigkeit Am, Cm, Bk und Lr (trivalente Metalle) sowie die Gruppe der polyvalenten Actinoide mit geringer und in der Reihenfolge Th, (Pa), U, Np und Pu ansteigender Flüchtigkeit zusammenzufassen.

Die Flüchtigkeit der Elemente erfüllt das in 2.1.1. geforderte Kriterium des Mindestpartialdruckes. Einen Grenzwert stellt das schwerflüchtige Thorium dar. Seine Verflüchtigung aus einer Quelle könnte bei Temperaturen über 2000 K erzwungen werden. Alle anderen Actinoide erfüllen das Flüchtigkeitskriterium problemlos.

3.2 Eigenschaften der Quellenmaterialien

Ausgehend von der Charakteristik der Stabilitäts- und Flüchtigkeitseigenschaften der Actinoide und ihrer Oxide müssen geeignete Quellenmaterialien gefunden werden, die es aufgrund ihres Reduktions-, Adsorptions-, Legierungs- und Diffusionsverhaltens erlauben, eine hocheffektive Atomstrahlquelle zu konzipieren.

Im Hinblick auf das reduzierende Potential sind die Metalle der 4. und 5. Gruppe von besonderem Interesse, wobei im folgenden schwerpunktmäßig auf die Metalle Ti und Ta eingegangen wird.

3.2.1 Das reduzierende Potential

3.2.1.1 Thermodynamische Senken für Sauerstoff

Bekanntlich stellen Ti und Ta als Vertreter der o.g. Gruppen starke Reduktionsmittel dar. Bemerkenswert ist die hohe Löslichkeit von Sauerstoff in diesen Metallen. Die Metalle V, Nb und Ta folgen der Gruppe Ti, Zr und Hf in der Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff. Auch in der Bindungsfestigkeit gibt es Unterschiede: Während aus Nb und Ta bei hohen Temperaturen und gutem Vakuum der Sauerstoff wieder ausgetrieben werden kann, gelingt dies aus Ti, Zr und Hf nicht [27]. Selbst stärkste Reduktionsmittel wie Ca vermögen den Restgehalt an Sauerstoff in Ti nur auf 0.07 % abzusenken [62]. Über TiO_x mit 10 % Sauerstoffgehalt beträgt beispielsweise der Sauerstoffpartialdruck bei 1150 K

$$p_{\text{O}_2} = 10^{-35} \text{ Pa [62].}$$

Sauerstoff löst sich in α -Ti bis zu 34 Atom% [28]. In der β -Phase des Ti liegt die Löslichkeitsgrenze bedeutend niedriger (< 4 Atom% bei 1200 °C). Ober- und Untergrenzen für die Löslichkeit des Sauerstoffs in den einzelnen Phasen sowie die thermochemischen Daten dieses Prozesses werden in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Phasengrenzen und thermochemische Daten zur Lösung von Sauerstoff in Ti bei 1273 K [29,30]

TiO _x	Phase	$-\Delta H (\text{O})$ (kJ/mol O)	$-\Delta G (\text{O})$ (kJ/mol O)
x=			
0.001	β	626.4	505.7
0.005	β	626.4	499.7
0.010	β	626.4	491.7
0.020	β	626.4	483.8
0.024 - 0.073	$\beta + \alpha$	669.3	
0.087	α	598.2	462.4
0.100	α	598.2	459.3

Im Ta besetzt der Sauerstoff in der Einlagerungsstruktur der festen Lösung (interstitial solid solution) die Position der Oktaederlücken. Die maximale Löslichkeit im einphasigen Gebiet [31] folgt zu:

$$\log c_{\text{max}} (\text{Atom}\%) = 1.22 - 980/T (\text{K}) \quad (11)$$

Bei höheren Temperaturen existiert neben dem sauerstoffgesättigtem Metall nur Ta₂O₅ [32]. Die Lösungsenthalpie beträgt im homogenen Phasenfeld -385 ± 9 kJ/mol O und im Zwei-Phasen-Feld -403 ± 4 kJ/mol O [33]. Für das thermodynamische Standardpotential der Lösung von Sauerstoff in Tantal gilt bei unendlicher Verdünnung:

$$\Delta G_L \text{ (kJ/mol O)} = -382.745 + 0.0958 T \text{ (K)} \quad (12)$$

In Abb. 8 sind die Temperaturfunktionen der thermodynamischen Standardpotentiale für die Oxide der Metalle Ti, Ta und Pu [25] dargestellt. Der Vergleich der Kurven zeigt, daß die Reduktion des Pu_2O_3 zu Pu durch Bildung der einphasigen reinen Oxide TiO_2 bzw. Ta_2O_5 thermodynamisch nicht begünstigt ist. Die Abstufung der ΔG -Werte für die sauerstoffärmeren Phasen (TiO_2 - Ti_3O_5 und TiO) zeigt aber ein Anwachsen des Reduktionspotentials, das sich bis in den einphasigen Bereich der Lösung des Sauerstoffs im Metall fortsetzt.

Abb. 9 zeigt die thermodynamischen Standardpotentiale der Lösung von Sauerstoff in den Metallen Ti und Ta [31]. Der Vergleich mit den Werten in Abb. 8 läßt die Reduktion des Pu_2O_3 unter Bildung einer Sauerstofflösung geringer Konzentration in den Metallen als möglich erscheinen.

Als thermodynamische Senke kommt auch die Bindung des Sauerstoffs an den Metalloberflächen in Betracht. In Tabelle 3 sind thermochemische Daten zusammengestellt, die die Verteilung des atomaren Sauerstoffs zwischen Bulk-Phase und Oberfläche charakterisieren [26]. Dabei zeigt sich, daß die adsorptive Bindung die Lösungsenthalpie noch übertrifft, d.h. das reduzierende Potential steigt nochmals an. Dieses Potential ist allerdings nur nutzbar bei Bedeckungsgraden unter Monoschicht.

Tabelle 3: Partielle molare Adsorption-, Lösungs- und Oberflächenanreicherungsenthalpie des Sauerstoffs für Ti und Ta

Metall	$-\Delta H_{\text{ads}}$ (kJ/mol O)	$-\Delta H_{\text{SL}}$ (kJ/mol O)	$-\Delta H_{\text{SE}}$ (kJ/mol O)
Ti	742	626	116
Ta	692	385	307

Die Differenz von partieller molarer Adsorptionseenthalpie und partieller molarer Lösungsenthalpie des Sauerstoffs im Metall ΔH_{SL} stellt die partielle molare Segregationsenthalpie des Sauerstoffs ΔH_{SE} dar. Sie ist proportional der treibenden Kraft der Oberflächenanreicherung des Sauerstoffs bei thermischer Belastung der festen Lösung. Auch dieser Vergleich weist Ti als das stärkere Reduktionsmittel gegenüber Ta aus. Aus Ta kann der Sauerstoff auch leichter als im Falle des Ti an der Oberfläche angereichert werden.

Als Reaktionstypen für die Reduktionsschritte der Actinoidenoxide mit den Metallen M kommen folgende Umsetzungen in Betracht:



Unter M(O) sind alle thermodynamischen Senken des Sauerstoffs (Oxidphasen, Lösung, adsorbierter Zustand) zu verstehen.

Im Falle der isomolekularen Austauschreaktion (Gl. 16) kann prinzipiell ein hoher Überschuß des gasförmigen M das Gleichgewicht zugunsten von gasförmigem A verschieben. Das Titanmonoxid bringt in diese Reaktion eine Dissoziationsenthalpie von 663 kJ/mol [30] ein. Der Vergleich mit den Daten in Abb. 6 zeigt bei Berücksichtigung der Dampfdruckkurve des Ti in Abb. 10 die Möglichkeiten für eine Reduktionsreaktion dieses Typs. Sie ist zumindest für schwere Actinoide denkbar. Mit Tantal bestehen wegen seines geringen Dampfdruckes für diesen Reaktionstyp nur geringe Chancen.

3.2.1.2 Hemmende und fördernde Parallelreaktionen zur Reduktion der Actinoidenoxide

Das Gleichgewicht der Reduktionsreaktion kann durch verschiedene Parallelreaktionen verschoben werden:

- die Verflüchtigung von Oxiden MO_x bzw. Actinoid vom Metall A,
- die Bildung stabiler intermetallischer Verbindungen A_xM_y und die Bildung komplexer Oxide.

Neben der angestrebten Verflüchtigung von A-Teilchen wirkt auch die Oxidverflüchtigung (MO_x) in der gewünschten Weise auf das Gleichgewicht ein. Die Bildung komplexer Oxidsysteme behindert dagegen die Reduktion. Die Bildung intermetallischer Verbindungen begünstigt zwar die Reduktion, behindert aber die Verflüchtigung von A.

Die in Abb. 10 dargestellten Dampfdruckkurven [25] für TiO und TiO_2 bzw. TaO und TaO_2 haben nur orientierenden Charakter. Als gasförmige Teilchen über Ti-O-Systemen kommen ausschließlich Ti, TiO und TiO_2 vor. Ihr Verhältnis hängt bei gegebener Temperatur ausschließlich von der Stöchiometrie im System TiO_x ab.

Bei geringer Sauerstoffkonzentration wird in der Gasphase immer Ti und TiO vorkommen, über Ti_2O_3 dominiert TiO und über Ti_5O_9 TiO_2 [34]. Über Ta-O-Systemen kommen in Analogie zu Ti nur Ta-, TaO- und TaO_2 -Spezies in entsprechender Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration im Tantal vor.

Aus den thermodynamischen Konstanten der Sauerstofflöslichkeit kann abgeleitet werden, daß Ti auch den Sauerstoff aus festem Tantal "extrahieren" kann. In einem offenen System (mit Trägergas oder im Vakuum) erscheint es möglich, durch Verflüchtigung von TiO aus dem Reaktionssystem die Reduktionsreaktion zu begünstigen.

Zur Einschätzung des Löslichkeits- und Reaktionsverhaltens der Actinoid-Metalle mit Ti, Ta und Pt wurden in Abb. 11 die berechneten Bildungsenthalpien fester geordneter äquimolarer intermetallischer Verbindungen dargestellt. Die Berechnungen wurden auf der Grundlage des MIEDEMA-Modells durchgeführt [6].

Bildungsenthalpien um Null weisen auf hohe Löslichkeit im festen Zustand bzw. Mischkristallbildung, Werte unter +40 kJ/mol auf begrenzte Löslichkeit und Werte über 40 kJ/mol auf praktische Unlöslichkeit der Actinoiden im Quellenmetall hin.

Die Ergebnisse zeigen, daß Ti und Ta im Gegensatz zum Platin mit den Actinoiden keinerlei stabile intermetallische Verbindung bilden. Deshalb ist nicht mit einer zusätzlichen Begünstigung der Reduktionsreaktion durch Ti und Ta zu rechnen, wohl aber mit begrenzter Löslichkeit der Actinoiden in diesen Metallen. Im Falle des Platin wird die Reduktionsreaktion durch die Verbindungsbildung zwar stark begünstigt, bleibt aber auf ein zusätzliches Reduktionsmittel angewiesen (gekoppelte Reduktion), da die Grundreaktion thermodynamisch nicht möglich ist. Durch die Verbindungsbildung er

folgt aber eine starke Absenkung der Flüchtigkeit der Actinoide, die eine thermische Desorption von festem Platin praktisch ausschließt. Die Löslichkeit der Actinoide in festem Ti ist in der Regel größer als in Tantal. Sehr geringe Löslichkeiten im Tantal sind bei den divalenten Actinoiden Cf bis No zu erwarten. Literaturdaten [30,32] zu experimentell ermittelten Löslichkeiten der Actinoide liegen nur lückenhaft vor. Deshalb sind auch Daten für Vergleichselemente mit in Tabelle 4 aufgenommen worden.

Tabelle 4: Löslichkeit von Actinoiden, Lanthanoiden und Calcium in festem Ti und Ta [30,32, 35,50]

Metall	Ti (s)			Ta(s)	
	Phase	Temperatur(K)	c (atom%)	Temperatur (K)	c (atom%)
Th		1463	Eutektikum (60 %)		< 1.0
U (γ)	β		komplett		< 2.0
Pu	α	845	2.3		
	β	845	15.5		
	β	1028	21.0		
Ca		1573	0.11		
Sc	β		komplett		
La			0.5		
Ce					0.3-0.4
Nd			0.1-1.0		
Gd	β	873	0.5		
	β	1123	1.0		
Er	β		0.1-1.0		

Die Daten in Tabelle 4 stimmen mit den Aussagen der vorgenannten Rechnungen überein. Wir gehen deshalb von einer Löslichkeitsreihenfolge: polyvalente > trivalente > divalente Actinoide im Ti aus. In Tantal ist die Löslichkeit sicher geringer, die Reihenfolge aber analog dem Ti.

Auch für Bildung, Struktur und Stabilität der komplexen Oxidsysteme sind nur lückenhaft Daten verfügbar. Thermochemische Daten fehlen in der Regel.

Gesichert ist die Bildung binärer Oxide mit TiO_x und Ta_xO_y . Ihre Stabilität sollte mit steigender Basizität der Actinoidenoxide wachsen. Insbesondere von trivalenten Metallen werden komplexe Oxide des Typs $ATiTaO_6$ (A: Lu, Sc, Ga, In, Al, Cr) [30] gebildet. Die Bildung solcher Verbindungen ist auch mit trivalenten Actinoiden wahrscheinlich. Die Reaktion der Actinoidenoxide mit den Oxiddeckschichten der Quellenmaterialien behindern thermodynamisch die Reduktionsreaktion infolge der Stabilisierung des Oxidzustandes und bremsen natürlich auch kinetisch die Reaktion als Diffusionsbarriere zur freien Metalloberfläche.

Da die interessierenden Prozesse unter stark reduzierenden Bedingungen verlaufen, ist das Verhalten der Actinoidenoxide in niederen Oxydationsstufen (z.B. +2) von besonderer Bedeutung. Wir konzentrieren uns deshalb auf die ternären Oxide des Typs $MTiO_3$.

Durch Vergleich mit den Bildungsenthalpien anderer isotyper ternärer Oxide wird versucht, die Stabilität der Verbindungen dieses Typs mit den Monoxiden der Actinoide abzuschätzen. Dazu ist es erforderlich, vorerst den jeweils wahrscheinlichsten Gittertyp zu bestimmen. Dazu wird mit Radienangaben für A^{2+} [26-38] der Goldschmidt-Faktor für Perowskit-Struktur bestimmt:

$$t_G = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{(R M^{2+} + R O^{2-})}{(R Ti^{4+} + R O^{2-})}$$

In Tabelle 5 wurden die Verbindungen in der Reihenfolge abnehmender Werte für t aufgelistet und die Verbindungen bekannter Strukturen und bekannter Bildungsenthalpien eingeordnet. Nach dem Goldschmidtschen Kriterium wird für alle $1 > t > 0.91$ die Perowskit-Struktur realisiert. Dieser Gittertyp wird aber mit zunehmender Deformation auch noch bei Ca und Cd angetroffen.

Für die Actinoide kann deshalb noch bis zum $FmTiO_3$ mit hoher Sicherheit eine Perowskit-Struktur angenommen werden. Lediglich bei No und Md kann sowohl eine deformierte Perowskit-Struktur als auch eine Ilmenit-Struktur erwartet werden.

Zwischen den Bildungsenthalpien bekannter Perowskite der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba und deren Goldschmidt-Faktor t_G existiert die empirische Korrelation:

$$\Delta H_f \text{ (kJ/mol)} = -677.96 \cdot t_G + 506.57 \quad (17)$$

Für Ilmenite folgt mit Daten nach [30]:

$$\Delta H_f \text{ (kJ/mol)} = -58.79 \cdot t_G + 21.32 \quad (18)$$

Mit diesen Korrelationen wurden die Bildungsenthalpien der Actinoiden-Verbindungen aus den entsprechenden Oxiden berechnet.

Die berechneten Werte wurden in Tabelle 5 in Klammern gesetzt ebenso wie die Bezeichnungen der vermutlichen Strukturen. Mit abnehmendem t_G fällt die Stabilität der Perowskite deutlich ab. Im Falle der Ausbildung einer Ilmenit-Struktur für Md und No kann mit noch bedeutend geringeren Stabilitäten gerechnet werden.

Die relativ hohen Werte der Bildungsenthalpien der Perowskite könnten eine bedeutende Hemmung der Reduktionsreaktionen verursachen. Diese wird aber nur wirksam, wenn die Monoxide der Actinoide noch unverändertes TiO_2 an der Oberfläche vorfinden. Die Wahrscheinlichkeit dafür wird aber durch die Hochtemperatur-Eigenschaften des Systems Ti- TiO_2 gering sein. Darüber hinaus ist zu erwarten, daß eine mögliche Behinderung der Reduktion durch die Bildung ternärer Oxide des Typs $MTiO_3$ mit zunehmendem Z der Actinoide abnimmt.

Tabelle 5: Goldschmidt-Faktor t_G
 Vergleich mit experimentellen Literaturdaten und berechneten Werten für die Bildungs-
 enthalpien (aus den Oxiden) der Verbindungen $MTiO_3$ sowie deren Strukturen

Metall M	Goldschmidt-Faktor t_G	Strukturtyp	Bildungsenthalpie (kJ/mol)	Quelle
Ba	0.998	Perowskit	-192.4	[30]
			-163.0	[37,38]
			-153.5	[25]
Ac	0.9804	(Perowskit)	(-158)	
Th	0.9663	(Perowskit)	(-149)	
Pa	0.9522	(Perowskit)	(-139)	
Sr	0.9416	Perowskit	-133.9	[30]
U	0.9416	(Perowskit)	(-132)	
Np	0.9311	(Perowskit)	(-125)	
Pu	0.9205	(Perowskit)	(-118)	
Am	0.9134	(Perowskit)	(-113)	
Cm	0.9028	(Perowskit)	(-106)	
Bk	0.8958	(Perowskit)	(-101)	
Cf	0.8887	(Perowskit)	(-96)	
Es	0.8817	(Perowskit)	(-91)	
Fm	0.8746	(Perowskit)	(-86)	
Ca	0.8676	deformierter Perowskit	-80.7	[30]
Md	0.8676	(def. Perowskit)	(-81)	
		(Ilmenit)	(-30)	
No	0.8641	(def. Perowskit)	(-79)	
		(Ilmenit)	(-30)	
Cd	0.8570	Hochtemp.: Perowskit	-	
		Tieftemp.: Ilmenit	-27.69	[30]
Mn	0.8147	Ilmenit	-27.2	[30]
Fe	0.7865	Ilmenit	-30.1	[30]
Co	0.7829	Ilmenit	-24.7	[30]
Mg	0.7688	Ilmenit	-26.6	[30]
Ni	0.7688	Ilmenit	-16.7	[30]

3.2.2 Diffusionsverhalten der Actinoide in den Quellenmaterialien Ti und Ta

Als Maß für die Geschwindigkeit des Stofftransports in den Metallen betrachten wir die Volumendiffusionskoeffizienten. Damit werden Untergrenzen diskutiert.

Der Stofftransport von Fremdstoffen durch reale polykristalline Metalle hindurch ist immer als Parallel- und Folgeprozeß von Volumen- (Korn-) und Phasengrenz- (Korngrenzen-) Diffusion zu betrachten. Letztere verläuft bei gleicher Temperatur infolge der beträchtlich niedrigeren Aktivierungsenergie wesentlich schneller.

Die Diffusionskoeffizienten interessierender Stoffe in β -Ti sind in Abb. 12 temperaturabhängig dargestellt. Für Actinoide liegen nur wenige Angaben vor (U, Ti [30], Pu [35]). Zum Vergleich wurden auch Sc [30], Ta [40] und Sauerstoff [30] in Titan sowie Y [41] und Ce [39] in Zirkon aufgenommen.

Die bisher gemessenen Diffusionskoeffizienten der Actinoide (U, Pu, Ca [42], Cf, Es, Fm [43], Md [44]) sowie des Sauerstoffes [32] in Tantal sind als Temperaturfunktion in Abb. 13 dargestellt.

In beiden Metallen ist verglichen mit den Actinoiden eine erheblich schnellere Sauerstoffdiffusion zu verzeichnen. Dieser Sachverhalt wirkt sich begünstigend auf den Reduktionsprozeß aus. Im offenen System einer Quelle könnte dadurch der Sauerstoffabtransport aus dem Reaktionssystem gewährleistet werden.

Für die Actinoide ergeben sich beträchtliche Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten je nach Matrixmetall. Im Ti sind diese bei gleicher Temperatur 2 bis 3 Größenordnungen höher als in Tantal. Titan gehört zu den bekannten "anomalously fast diffusers" [45]. Diese zeichnen sich durch Fremddiffusionskoeffizienten aus, die mehrere Größenordnungen über den Selbstdiffusionskoeffizienten liegen. In der Regel liegen die Aktivierungsenergien der Fremddiffusion zwischen dem 0.3- und 0.5-fachen der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion.

Die für die Freisetzung aus einer dünnen Schicht im Sinne der Aufgabenstellung geforderten Mindestdiffusionskoeffizienten von $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ werden bei Titan bereits bei Temperaturen um 1000 K erreicht. Für Tantal sind demgegenüber 200-300 K höhere Temperaturen erforderlich. Tantal stellt deshalb im Kontakt mit Titan eine Diffusionsbarriere für Actinoide dar.

3.2.3 Desorption der Actinoide von Metalloberflächen

Der Desorptionsschritt von der Metalloberfläche entscheidet maßgeblich über die Natur der entstehenden gasförmigen Spezies im Zusammenhang mit den Reduktions- und Stofftransportprozessen im Metall und an dessen Oberfläche. Die Effektivität der Quelle wird letztlich vom Spektrum der Teilchen $A(g)$, $AO(g)$ und der freien Ionen A^+ und AO^+ bestimmt.

3.2.3.1 Ionendesorption

Über den Anteil der emittierten Ionen des Actinoids A entscheidet bei gegebener Oberfläche die Elektronenaustrittsarbeit und die Temperatur (s. Pkt.: 2.2.1). In Tabelle 6 sind einige Daten zusammengestellt, die sowohl die Matrixmetalle als auch Actinoide und Vergleichselemente betreffen.

Tabelle 6: Ionisierungsenergie I und Elektronenaustrittsarbeit Φ für Actinoide, Seltenerdmetalle, Erdalkalimetalle und die Konstruktionsmaterialien Ti, Ta und Pt [46,47,48]

Metall	$I \text{ M} \rightarrow \text{M}^+$ (eV)	$I \text{ M} \rightarrow \text{MO}^+$ (eV)	Φ (eV)
Ac	5.2		
Th	6.1		
	6.3067(2) [7]		
Pa	6.0		
U	6.0	5.7	
Np	6.2		
	6.2655(2) [7]		
Pu	6.06		
	6.025691 [7]		
Am	6.00		
	5.9736 (3) [7]		
Cm	6.02		
	5.991471 [7]		
Bk	6.23		
Cf	6.30		
Es	6.45		
Fm	6.5		
Md	6.6		
No	6.6		
Lr	-		
Sc	6.562		
Y	6.217		
La	5.562		
Ce	5.54	5.2	
Pr	5.42	4.9	
Nd	5.52	5.0	
Eu	5.67		
Gd	6.15		
Yb	6.2539		
Lu	5.42		
Ca	6.113	6.5	
Sr	5.695	6.1	
Ba	5.2117	6.7	
Ra	5.279		
Ti ₂		6.3	
Ti	6.82	6.8	3.95
Ta	7.89	6.0	4.12
Pt	8.96		5.32

Nach Pkt.: 2.2.1. und den vorliegenden Daten kommt Titan den Bedingungen für die thermische Emission ungeladener Teilchen weitgehend entgegen. Demgegenüber sind bei höheren Temperaturen von Tantaloberflächen starke Effekte der Oberflächenionisation für Lanthanoide und Actinoide [49] bekannt. Platin ist in reiner Form für diesen Zweck unbrauchbar.

3.2.3.2 Berechnungen zur Desorption neutraler Atome

In erster Näherung kann die Enthalpie der Desorption (negative Adsorptionsenthalpie) als wesentlichste Größe zur Charakterisierung der Kinetik der Desorption betrachtet werden (s. 2.1.2.). In [5] wurden die partiellen molaren Adsorptionsenthalpien der Actinoide auf Metalloberflächen bei Nullbedeckung berechnet. In den Abb. 14-16 sind diese Adsorptionsenthalpien ΔH_{ads} auf Ti, T und Pt zusammen mit den Lösungsenthalpien im festen Matrixmetall ΔH_{SL} sowie den Enthalpien der Oberflächenanreicherung ΔH_{SE} dargestellt.

Der Vergleich der Daten mit Abb. 2 ermöglicht eine Abschätzung über die Desorption. Von Platin-Oberflächen ist eine Desorption der Actinoidenmetalle unterhalb der Schmelztemperatur nahezu unmöglich. Wegen der hohen Lösungsenthalpien, die mit den Bildungsenthalpien der intermetallischen Verbindungen korrelieren (s. Abb. 11), werden die Actinoide bevorzugt in der Bulk-Phase aufgelöst. Darauf weisen auch die kleinen Werte der Enthalpie der Oberflächenanreicherung hin.

Von Tantaloberflächen sind alle Actinoide desorbierbar. Für die trivalenten Actinoide sind dafür Temperaturen um 2000 K erforderlich und für Th und Pa noch wesentlich höhere Temperaturen. Die divalenten Actinoide sollten bei Temperaturen oberhalb 1000 K desorbiert werden. Thermische Belastung des Tantal führt entsprechend den ΔH_{SE} -Werten zu einer Oberflächenanreicherung für alle Actinoide. Das ist ein entscheidendes Kriterium für die Verwendung des Tantal als "massives" Material für die Quellen.

Sehr günstige Voraussetzungen zur Desorption der Actinoide bieten Titanoberflächen. Für Th, Pa und U sollten aber Temperaturen um den Schmelzpunkt des Ti erforderlich sein. Die divalenten Actinoide sollten bereits unter 1000 K; Pu und Am mühelos wenig über 1000 K desorbiert werden können. Die Lösungsenthalpien der Actinoide sind in Titan etwas weniger positiv als in Tantal. Wegen der wesentlich niedrigeren Adsorptionsenthalpien ist die "treibende Kraft" zur Oberflächenanreicherung für Th, Pa, Am, Cm und Lr geringer, für die divalenten Actinoide aber immer noch beträchtlich.

3.2.3.3 Berechnungen zur assoziativen Desorption

Zur Einschätzung der Wahrscheinlichkeit der Desorption als Actinoiden-Monoxid wurden in [26] die Enthalpien der dissoziativen Adsorption der Monoxide auf Metalloberflächen berechnet. Der Vorgang der Desorption als Monoxid kann als Umkehrung des dissoziativen Adsorption als assoziativer Desorptionsprozeß aufgefaßt werden. In Abb. 17 sind die Differenzen der Enthalpien der assoziativen Desorption und der einfachen Desorption der atomaren Actinoide auf Ti, Ta und Pt dargestellt. Die assoziative Desorption ist im Fall negativer Werte in diesem Diagramm begünstigt.

Diese Daten erfassen nur den Beitrag, der von der Natur der Oberfläche und des Actinoids sowie der Bindungsenergie des Sauerstoffs abhängt. Im realen System ist die Wahrscheinlichkeit der Desorption als Monoxid stark abhängig von der Sauerstoffkonzentration im Metall, an dessen Oberfläche und im Restgas. Auffällig ist die große Wahrscheinlichkeit für die Monoxid-Desorption von Platinoberflächen. Von dieser könnten evtl. nur die divalenten Actinoide atomar desorbiert werden. Im Falle des Ti und Ta ist die Desorption des Th und Pa als Monoxid wahrscheinlich und für die trivalenten Actinoide anteilig möglich. Die Actinoide Cf und No werden mit Sicherheit atomar desorbiert.

Diese relativ hohe Wahrscheinlichkeit der AO-Desorption weist auf die Notwendigkeit hin, insbesondere bei einstufigen Lösungen auf eine möglichst starke Absenkung der thermodynamischen Aktivität des Sauerstoffs im Gesamtsystem zu achten. Diesem Zweck könnte auch eine fraktionierte Vorverflüchtigung des Sauerstoffs z.B. in Form von TiO dienen.

3.2.3.4 Experimentelle Ergebnisse zur Adsorption und Desorption von Ti- und Ta-Oberflächen

3.2.3.4.1 Thermische Desorption

Untersuchungen zur Desorptionskinetik ermöglichen den Zugang zur Bindungsenergie zwischen adsorbiertem Atom und Oberfläche (Adsorptionseenthalpie ΔH_a). Näherungsweise repräsentiert die Aktivierungsenergie der Desorption E_d die negative Adsorptionseenthalpie ΔH_a . Diese Größe kann unter Beachtung einer Reihe von Bedingungen mit Gleichung (2) bestimmt werden.

Die thermische Desorption der Actinoide wurde bisher nicht systematisch untersucht. Es liegen aber punktuelle experimentelle Resultate und einige Vergleichsdaten aus der Reihe der Lanthanoide vor.

Die auffällig hohe Flüchtigkeit der Actinoide Am, Pu und Cm von den Oberflächen der d-Metalle der 4. Gruppe und des Th wurden erstmals von [52] beobachtet. Ac ließ sich oberhalb 950 °C von metallischem Thorium vollständig verflüchtigen [63]. Die Verflüchtigung des Am von Ti und Zr beginnt bereits bei 800 °C und gelingt bei 1200 °C im Verlaufe von 30 min vollständig [52,64]. Dagegen ließ sich Am von den Metalloberflächen W, Ta, Ni, Stahl und Pt bis zu 1200 °C nicht verflüchtigen. Im Falle des Platin wurde das Eindiffundieren in die Bulk-Phase beobachtet.

Aus experimentell gemessenen Aktivierungsenergien der Desorption von Titanoberflächen wurden in [1] Adsorptionseenthalpien von einigen Lanthanoiden und Actinoiden im Heliumstrom und im Vakuum bestimmt. Diese Werte sind in Tabelle 7 zusammen mit Angaben zu $T_{0,5}$ (50 % Desorption in 1800 s) aufgeführt.

Tabelle 7: Ergebnisse der thermischen Desorption einiger Lanthanoide und Actinoide von polykristalinem Ti [1]

Element	Heliumatmosphäre		Vakuum	
	$T_{0,5}$ (K)	$-\Delta H_a$ (kJ/mol)	$T_{0,5}$ (K)	$-\Delta H_a$ (kJ/mol)
La	1735	456	-	-
Pr	1595	419	1496	351
Nd	1735	456	-	-
Sm	-	-	1361	319
Eu	-	-	1293	303
Gd	1725	453	1623	380
Am	-	-	1255	332
Cf	-	-	1245	334

Systematische Untersuchungen zur Desorption der Actinoide von Tantaloberflächen liegen nicht vor. Als Vergleichsdaten geben wir in Tabelle 8 Meßergebnisse für Lanthanoide an.

Tabelle 8: Ergebnisse der thermischen Desorption einiger Lanthanoide von Tantaloberflächen

Element	E_a (kJ/mol)	
	[58]	[59]
La	531	531
Ce	521	589
Nd	473	454
Pm	531	-
Eu	-	174
Gd	589	415
Tm	531	116
Yb	405	-
Lu	618	434

In der Regel wird die Kinetik von Desorptionsprozessen stark vom chemischen Ausgangszustand der Proben, der Oberflächenbeschaffenheit der Matrixmetalle und der Zusammensetzung der angrenzenden Atmosphäre beeinflusst.

Die experimentell ermittelten Aktivierungsenergien der Desorption charakterisieren deshalb den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer möglicherweise komplexen Oberflächenreaktion.

Die aus einstufigen Prozessen erhaltenen Daten sind aber als Orientierungsgrößen für praktische Schlußfolgerungen wertvoll. Eine eindeutige Charakterisierung der Teilchen-Adsorbens-Wechselwirkung kann durch mehrstufige Prozesse wie die Thermochromatographie erfolgen.

3.2.3.4.2 Thermochromatographie

Für die Untersuchung der Adsorption seltener, nur in Tracermengen zugänglicher, chemisch reaktiver Elemente an Metalloberflächen ist die vielstufige Thermochromatographie geeignet. Bei der Thermochromatographie, einer Variante der Gas-Adsorptionschromatographie im stationären Temperaturgradienten, bilden die untersuchten Spezies innere Chromatogramme, deren Peakpositionen durch experimentelle Parameter und die Stärke der Teilchen-Oberfläche-Wechselwirkung bestimmt sind.

Mit thermochromatographischen Methoden wurde die Adsorption von Sm, Eu, Dy, Yb, Pr und Gd an Ti [1,2] untersucht.

Thermochromatographische Untersuchungen elementarer Actinoide konzentrierten sich auf die schweren, relativ flüchtigen Actinoide Am, Cf, Es, Fm und Md sowie Ti als Adsorbensmetall [2-4,60,61,66].

Experimentelle Ergebnisse (Abscheidungstemperaturen T_a und Adsorptionseenthalpien ΔH_a sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9: Ergebnisse thermochromatographischer Experimente mit Lanthanoiden und Actinoiden in Ti und Zr-Kolonnen

Element	Adsorbensmetall	Abscheidungs- temperatur T_a (K)	Adsorptions- enthalpie $-\Delta H_a$ (kJ/mol)	Quelle
Sm	Ti	1168	233	[1]
Eu	Ti	1133	216	[1]
		1125	264	[2]
Dy	Ti	1203	247	[1]
Yb	Ti	1173	233	[1]
	Ti	875	201	[2]
Am	Ti	970	285	[60]
Cf	Ti	930	268	[61]
	Ti	775	176	[3]
Es	Ti	720	163	[3]
	Ti	930	220	[4]
Fm	Ti	720	163	[3]
	Ti	890	210	[4]
Md	Zr	870	222	[61]
	Zr	930	239	[61]
	Ti	715	162	[3]
	Zr	870	222	[61]
	Zr	930	239	[61]

In Abb. 18 sind die experimentellen Literaturdaten, die durch thermische Desorption und thermochromatographische Untersuchungen mit Lanthanoiden und Actinoiden gewonnen wurden, mit berechneten Daten [5,56] verglichen.

Dabei zeigt sich, daß insbesondere bei der einstufigen thermischen Desorption durch die Abfolge verschiedener Reaktionen beträchtliche Streuungen der Meßergebnisse und größere Abweichungen von den berechneten Daten, die sich ausschliesslich auf die Bindungsenergien zwischen Atomen und Metalloberflächen beziehen, auftreten.

Der Vergleich erlaubt die Schlußfolgerung, daß die berechneten Daten eine realistische Voraussage für das zu erwartende Desorptionsverhalten der Actinoide von Metalloberflächen ermöglichen.

3.2.4 Phasenstabilität und Verträglichkeit der Metalle Ti und Ta

Titan und Tantal sind bei hohen Temperaturen unbegrenzt mischbar; d.h. β -Ti und Ta bilden eine komplette Reihe fester Lösungen. In α -Ti hat Ta nur eine begrenzte Löslichkeit. Die Existenzbereiche der Phasen sind nachfolgend zusammengestellt:

$T(K) < 1155$	α -Ti	(hcp)
$1155 < T(K) < 1933$	β -Ti	(bcc)
$1933 < T(K) < 4500$	liq.	
$T(K) < 3269$	Ta	(bcc).

Aufgrund der Eigenschaften des binären Systems Ta-Ti muß damit gerechnet werden, daß bei hohen Temperaturen eine Vermischung der Komponenten eintritt. Der niedrigste Schmelzpunkt im System ist mit der Schmelztemperatur des Titans gegeben.

4 Aufbau und Funktionserprobung

4.1 Konzeption der Atomstrahlquelle

Ausgehend von den thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen über den chemischen Zustand und den Stofftransport ist erkennbar, daß das Anforderungsspektrum an eine Actinoiden-Atomstrahlquelle hoher Effektivität nicht durch einfache Verflüchtigung von einer ausgewählten Metalloberfläche erfüllt werden kann.

Als Konzept für den Aufbau einer solchen Quelle kommt nur eine Sandwich-Anordnung mit einer abgestimmten Materialkombination in Betracht.

Als selbst bei hohen Temperaturen mechanisch stabiles Quellenmaterial bietet sich Tantal an. Tantal zeigt sehr günstige Eigenschaften hinsichtlich der Oberflächenanreicherung von Actinoiden. Es wirkt gleichzeitig als Diffusionsbarriere.

Die Eigenschaften

- starkes Reduktionspotential
- niedrige Elektronenausstrittsarbeit
- geringe Adsorptionseenthalpie für metallische Actinoide
- hohe Diffusionsgeschwindigkeit für Actinoide

vereinigt das Titan.

Dieses Metall bietet sich als geeignetes Medium für die Oberflächenprozesse an. Zweckmäßig erscheint das Aufbringen der Actinoide auf Tantal und die dichte Abdeckung dieses Präparates mit einer dünnen Titanschicht.

Durch die Verbindung der drei zeitkonsumierenden, thermisch aktivierten Elementprozesse der Reduktion, der Diffusion und der Desorption sollte das Aussteuern einer gleichmäßigen, relativ langsamen und weitgehend vollständigen Verflüchtigung der Actinoide im elementaren Zustand über die Temperatur möglich sein.

4.2 Herstellung der Sandwich-Filamente (Ta-Actinoid-Ti)

Im ersten Schritt erfolgt die Abscheidung der Actinoide auf Tantal. Dazu wird ein elektrochemisches Verfahren verwendet [53], bei dem die Actinoide in Form ihrer Hydroxide mit einem Durchmesser von 3 mm auf der als Kathode geschalteten Tantal-Unterlage (Dicke = 50 μ m; Länge = 11 mm; Breite 3.5 mm) abgeschieden werden. Die Abscheidung erfolgte in der Regel aus einer Ammonium-

sulfatlösung, deren pH-Wert mit Schwefelsäure auf $\text{pH} = 1.8$ eingestellt wurde, bei einer Stromdichte von 3.7 A/cm^2 im Verlaufe von 60 Minuten.

In einem zweiten Schritt werden die getrockneten Präparate mit einer Titanschicht von etwa $1 \mu\text{m}$ Dicke bedeckt. Diese Bedeckung wird entweder durch Bedampfung im Hochvakuum oder durch Aufspütern des Titans erzeugt.

Zur Kontrolle der Homogenität der Titanabdeckung wird jeweils das Alpha-Spektrum des so hergestellten Präparats gemessen. Abb. 19 zeigt das Spektrum eines ^{239}Pu -Filaments. Die gute Auflösung und die definierte Energieverschiebung (0.20 MeV) weisen auf eine gleichmäßig dünne und lückenlose Bedeckung mit Titan hin. Aus der Energieverschiebung errechnet sich mit der Bethe-Bloch-Gleichung [54] eine Schichtdicke von etwa $0.9 \mu\text{m}$.

4.3 Untersuchungen der Ta-Actinoid-Ti-Sandwich-Filamente durch Resonanzionisations-Massenspektroskopie

Die Erprobung der Sandwich-Filamente wurde mittels Resonanzionisationsmassenspektroskopie (RIMS) durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 20 dargestellt. Durch Heizen des Sandwich-Filaments wird ein Atomstrahl erzeugt. Dieser wird von 3 Laserstrahlen gekreuzt, die die Atome in einem dreistufigen Prozeß resonant anregen und ionisieren. Die Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und in einem Flugzeit-Massenspektrometer analysiert.

Das Lasersystem besteht aus 3 abstimmbaren Farbstofflasern, die von zwei gepulsten KupferdampfLasern gepumpt werden. Die hohe Repetitionsrate der Laser (6.5 kHz) ist notwendig, um den für eine hohe Nachweisempfindlichkeit erforderlichen zeitlichen Überlapp mit dem kontinuierlichen Atomstrahl zu gewährleisten.

Der geschilderte Aufbau wird zum Ultraspurennachweis von Actinoiden sowie für laserspektroskopische Untersuchungen an kleinsten Probenmengen, wie z.B. die Suche nach autoionisierenden Zuständen oder die Bestimmung der Ionisationsenergie der Transplutoniumelemente, eingesetzt. Für den Spurennachweis ist insbesondere die Reproduzierbarkeit der atomaren Verdampfung, verbunden mit einer hohen Ausbeute, für laserspektroskopische Anwendungen eine kontrollierte, gleichmäßige Verdampfung der Actinoide von Bedeutung.

Deshalb wurden die Filamente im Hinblick auf Reproduzierbarkeit, zeitlichen Verlauf des Verflüchtigungsprozesses und parasitäre Oxidverflüchtigung untersucht. Die Anwendbarkeit wurde für Pu, Cm, Bk und Cf demonstriert.

4.3.1 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit wurde durch Messung der Gesamteffizienz der RIMS-Experimente von Plutonium-Proben bestimmt. Die Gesamteffizienz ergibt sich aus dem Verhältnis der gezählten Ionen zur Anzahl der auf das Filament aufgetragenen Plutoniumatome. 10^{11} Atome Plutonium wurden elektrochemisch auf Tantalfoliestreifen abgeschieden. 9 Proben wurden mit Titan bedampft und 6 weitere durch Sputtern mit Titan abgedeckt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 21 dargestellt.

Bemerkenswert ist die deutliche Verminderung der Schwankungsbreite im Falle der Proben, die durch Aufspalten des Titans hergestellt wurden. Dieses Verfahren führt gegenüber der Bedampfung offensichtlich zu gleichmäßigeren Bedeckungen. Für Plutonium wurde mit den Sandwich-Filamenten eine Gesamteffizienz von $3 \cdot 10^{-5}$ erzielt.

Nach der Verdampfung bei nur 1000 °C wurde im Anschluß an die RIMS-Messung durch alpha-spektrometrische Messungen die Plutonium-Verflüchtigung nach 2-4-stündigen Ausheizperioden zu etwa 99 % bestimmt.

4.3.2 Zeitverhalten der Actinoidenverflüchtigung

Als Beispiel für den Ablauf der Verflüchtigung wurde ein Ta-Ti-Sandwich-Filament mit 10^{11} Atomen Curium hergestellt. Bei einer Ausheiztemperatur von 1140 °C wurde über 90 min das Verflüchtigungsprofil gemessen.

Abb. 22 zeigt die registrierten Cm-Ionen der RIMS-Messung als Funktion der Verdampfungszeit. Aus dem Kurvenverlauf lassen sich die geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozesse ableiten. Der ansteigende Ast bildet sich aus als Wirkung des Antransports von Cm an die Oberfläche - kontrolliert durch die thermisch aktivierten Prozesse der Reduktion und der Diffusion - und die Überlagerung durch Desorption. Der abfallende Ast ist kennzeichnend für die fortschreitende Verarmung der Quelle sowohl zwischen Ta und Ti als auch an der Titanoberfläche.

Das Zeitprofil der Verflüchtigung ist geeignet, um spektroskopische Untersuchungen durchzuführen.

4.3.3 Neutralverdampfung von Atomen und Molekülen

Das Abdampfungsverhalten wird wegen des Präparationsverfahrens der Actinoide (oxidischer Ausgangszustand) vom Verhältnis der atomar verdampfenden Actinoide und ihrer molekular verdampfenden Monoxide bzw. Dioxide repräsentiert.

Die angestrebte hohe Ausbeute an atomaren Spezies ist nur erreichbar, wenn der Substanzverlust durch Oxidverflüchtigung auf ein Minimum beschränkt werden kann.

Abb. 23 zeigt das Flugzeit-Massenspektrum einer Plutonium-Probe mit Ta als Unterlage und Titan als Abdeckschicht.

Außer dem Plutoniumsignal ($M=239$) sind noch Peaks bei den Massen 255 und 271 zu erkennen. Diese können den Molekülen PuO und PuO₂ zugeordnet werden, die nicht resonant durch das Laserlicht ionisiert werden. Da die Wirkungsquerschnitte für diesen nichtresonanten Prozeß nicht bekannt sind, ist aus dem Verhältnis der Signalhöhen kein quantitativer Rückschluß auf Verluste durch Oxidverflüchtigung möglich. Ein Vergleich der gemessenen Gesamteffizienz mit dem theoretisch erwarteten Wert ergibt jedoch, daß die Oxidverdampfung gering ist.

4.3.4 Anwendungen

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit dieses Atomstrahlquellentyps wurden außer mit Plutonium und Curium weitere Messungen mit Berkelium und Californium durchgeführt. In Tabelle 11 sind einige experimentelle Parameter und Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 11: Experimentelle Bedingungen von RIMS-Messungen mit Ta-Actinoiden-Ti-Sandwich-Filamenten.

Parameter	Actinoid			
	Plutonium	Curium	Berkelium	Californium
Verflüchtigungstemperatur (°C)	1000	1120	750	750
Gesamteffizienz	$3 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	--
Nachweisgrenze (Zahl der Atome)	$1 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^6$	--
Oxidverflüchtigung	gering	gering	keine	keine

Ausgehend von den Abstufungen im Flüchtigkeitsverhalten der Actinoide im elementaren Zustand, den Adsorptionseigenschaften auf den entsprechenden Metalloberflächen und der Reduzierbarkeit der Oxide kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß grundsätzlich auch mit schweren Actinoiden unter ähnlich günstigen Bedingungen mit hoher Effektivität ein Atomstrahl gebildet werden kann. Für die leichteren Actinoide sind weitere experimentelle Untersuchungen möglich und notwendig.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ermutigen zu dem Vorschlag, auch temperaturkontrollierte fraktionierte Trennungen mit gemischten Präparaten zu erproben (Isobarentrennung).

Abschließend sollen die Betriebstemperaturen dieses Filamenttyps mit noch nicht untersuchten Actinoiden abgeschätzt werden. Dabei werden folgende Modellbedingungen zugrunde gelegt:

- geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Desorption;
- die Verflüchtigung erreicht einen Wert von $F = 0.9$ (90 %);
- als Verflüchtigungsdauer werden $t = 5400$ s angenommen.

Mit der Beziehung

$$T_v = \frac{-\Delta H_a}{R \left(\ln \left(\frac{t}{(-\ln(1-F))} \right) + \ln v_o \right)} \quad (19)$$

wurden die in Abbildung 24 dargestellten Betriebstemperaturen der Filamente für alle Actinoide berechnet.

Die Grundfrequenz v_o wurde aus der Debye-Temperatur für Titan (426 K), die aus der spezifischen Wärme abgeleitet wurde [57], mit

$$v_o = \frac{k \cdot \Theta}{h} = 8.8736 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad (20)$$

berechnet.

Die Ergebnisse zeigen für die bisher experimentell untersuchten Actinoide Pu(94), Cm(96) und Bk(97) und Cf(98) bemerkenswerte Übereinstimmung.

Th, Pa und U erfordern Filamenttemperaturen, die in der Nähe des Schmelzpunktes für Titan liegen. In diesem Temperaturbereich wird Ti vermutlich weitgehend in das Tantalbacking eindiffundieren. Die Funktionsfähigkeit der beschriebenen Filamente müßte experimentell überprüft werden. Als Alternative wird für die leichten Actinoide einer Ta-Actinoid-Zr-Atomstrahlquelle vorgeschlagen.

Für die Elemente Am(95) und Es(99) bis Lr(103) kann eine sichere Funktionsweise der Ta-Actinoid-Ti-Atomstrahlquelle prognostiziert werden. Dabei sind die berechneten Arbeitstemperaturen entsprechend den Modellbedingungen als Untergrenzen aufzufassen.

5 Literatur

- [1] Eichler, B., C. Frink, G. Herrmann, N. Trautmann: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 335 (1989) 656.
- [2] Hübener, S., I. Zvara: *Radiochimica Acta* 27 (1980) 157.
- [3] Hübener, S., I. Zvara: *Radiochimica Acta* 31 (1982) 89.
- [4] Hübener, S., B. Eichler, M. Schädel, W. Brüchle, K.E. Gregorich, D.C. Hoffman: *J. of Alloys and Compounds*, 213/214 (1994) 429.
- [5] Eichler, B., S. Hübener, H. Rossbach: Report ZfK-560 Rossendorf (1985).
- [6] Eichler, B., H. Rossbach: Report ZfK-649, Rossendorf (1988).
- [7] Ames, F., et al.: *Appl. Phys. B* 51, 200 (1990).
- [8] Erdmann, N., et al.: *AIP Conf. Proc.* 329 (1994), 507.
- [9] Urban, F.-J.: Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1994).
- [10] Trautmann, N.: *J. Alloys and Compounds* 213/214 (1994) 28.
- [11] De Boer, M.J.: *Mobility of Molecules along Adsorbing Surfaces*, in: *Molecular Processes on Solid Surfaces*. Eds. E. Drauglis, R.D. Gretz, R.J. Jaffee, Mc Graw-Hill-Book Company N.Y. (1968).
- [12] Matzke, H.J.: *J. Nucl. Mat.* 23 (1967) 209.
- [13] Miedema, A.R.: *Farad. Symp. Chem. Soc.* 14/15 (1980) 136.
- [14] Gingerich, K.A.: *Farad. Symp. Chem. Soc.* 14/15 (1980) 109.
- [15] Kleinschmidt, P.D., J. W. Ward: *J. Less-Common.Met.* 121 (1986) 61.
- [16] Phipps, T.E., G.W. Sears, O.C. Simpson: *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 724.
- [17] Smith, P.K., D.E. Peterson: *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 4963.
- [18] Ackermann, R.J., R. L. Faircloth, M.R. Rand: *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3698.

- [19] Haire, R.G.: *J. Alloys and Compounds* 213/214 (1994) 185.
- [20] Ackermann, R.J., M.S. Chandrasekharaiah: IAEA-SM 190/44 in: *Thermodynamics of Nuclear Materials 1974*, IAEA Vienna (1975) 3.
- [21] Ackermann, R.J., E.G. Rauh, R.J. Thorn, M.C. Cannon: *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 762.
- [22] Benezech, G., J.P. Contures, M. Foex: IAEA-SM-190/27 in: *Thermodynamics of Nuclear Materials 1974*, IAEA Vienna (1975) 337.
- [23] Ackermann, R.J., R.J. Thorn: *Thermodynamics of Nuclear Materials 1974*, IAEA Vienna (1962).
- [24] Donovan, J.A., D.J. Rankin, J.R. Stuckey, W.R. McDonell: *Transact. Am. Nucl. Soc.* 13 (1979) 83.
- [25] Knacke, O., O. Kubaschewski, K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag + Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1991).
- [26] Eichler, B., S. Hübener, H. Rossbach: Report ZfK-609, Rossendorf (1986).
- [27] Fast, J.D.: *Interaction of Metals and Gases, Vol. 1: Thermodynamics and Phase Relations*, Centrex Publishing Company Eindhoven (1965).
- [28] Quach-Kamimura, T.M., D. David, G. Beranger, A. Falanga, G. Lozes: *J. Less-Common Met.* 125 (1986) 59.
- [29] Tetot, R., C. Picard, G. Bourneau, P. Gerdanian: *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 326.
- [30] Kubaschewski, O.: *Titanium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys*, Special Issue No. 9, IAEA, Vienna (1983).
- [31] Fromm, E., R. Kirchheim: *Z. Metallkunde* 66 (1975) 144.
- [32] Von Goldbeck, O., D.T. Livey: *Tantalum: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys*, Special Issue No. 3, IAEA, Vienna (1972).
- [33] Boureau, G., P. Gerdanian: *J. Phys. Chem.* 42 (1981) 744.
- [34] Gilles, P.W., B.R. Conard, R.J. Sheldon, J.E. Bennett: IAEA-SM-190/55 In: *Thermodynamics of Nuclear Materials 1974*, IAEA, Vienna (1975) 499.
- [35] Languille, A.: *Mem. Sci. Rev. Met.* 68 (1971) 435.
- [36] Katz, J.J., G.T. Seaborg, L.R. Morss: *The Chemistry of the Actinide Elements, Vol. II.*, Chapman and Hall Ltd. N.Y. (1986) 1284.
- [37] Morss, L.R.: *J. Less-Common Met.* 93 (1983) 301.
- [38] Morss, L.R., J. Fuger, J. Joffart, N. Edelstein, G.V. Shalimov: *J. Less-Common Met.* 127 (1987) 251.

- [39] Paul, A.R., R.P. Agarwala: IAEA-SM-190/31, Thermodynamics of Nuclear Materials 1974, IAEA Vienna (1975) 109.
- [40] Hood, G.M.: J. Phys. F.: Metal Phys. 6(1) (1976) 19.
- [41] Beyer, G.-J., A.V. Novgorodov, A.S. Kovalev: Isotopenpraxis 18 (1981) 23.
- [42] Legoux, Y., J. Merini: J. Less-Common Met. 144 (1988) 165.
- [43] Legoux, Y., J. Merini: J. Less-Common Met. 121 (1986) 49.
- [44] Legoux, Y., J. Merini: J. Less-Common Met. 160 (1990) 363.
- [45] Le Claire, A.D.: Report AERE-R 8662 Materials Development Division, Harwell 1971.
- [46] Radzig, A.A., B.M. Smirnov: Spravocnik po atomnoi i molekularnoi fizike, Atomizdat, Moskva (1980).
- [47] Fomenko, V.S., F.A. Podchernjaeva: Emissionnye i adsorpcionnye svoistva veshchestv i materialov, Atomizdat, Moskva (1975).
- [48] Gurvic, L.B.: Energija Razriva khimiceskikh Svajzei, Izd. Nauka, Moskva (1974).
- [49] Beyer, G.J., E. Herrmann, A. Piotrowski, V.J. Raiko, H. Tyrroff: Nucl. Instr. Meth. 96 (1971) 437.
- [50] Chiotti, P.: The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Part 5, The Actinide Binary Alloys, IAEA Vienna (1984) 182.
- [51] Ackermann, R.J., R.L. Faircloth, E.G. Rauh, R.J. Thorn: J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 111.
- [52] Reetz, T.: Stofftransport in Metallen und Oxiden, Dissertation B; Technische Universität Dresden (1977).
- [53] Wendeler, H., et al.: Nucl. Instr. Meth. A334 (1993) 93.
- [54] Marmier, P. and E. Sheldon: Physics of Nuclei and Particles...
- [55] Urban, F.-J., et al.: Inst. Phys. Conf. Ser. 128 (1992) 223.
- [56] Eichler, B., S. Hübener, H. Rossbach: Report ZfK-561, Rossendorf (1989) .
- [57] Gschneidner, K.A., Solid State Physics 16 (1964) 275.
- [58] Beyer, G.-J., A.F. Novgorodov: ZfK-Report ZfK-305 (1976).
- [59] Medvedev, B.K., et al.: Fiz. Tverd. Tela 16 (1974) 1903.
- [60] Eichler, B., E. Rhede: Kernenergie 23 (1980) 191.
- [61] Eichler, B., G.V. Buklanov, S.N. Timokhin: Kernenergie 30 (1987) 469.

- [62] Kubaschewski, O.: *Praktische Anwendung der metallchemischen Thermodynamik*, Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften, Vorträge N 232, Westdeutscher Verlag, Opladen (1973) 16.
- [63] Reetz, T., B. Eichler: *Kernenergie* 18 (1975) 162.
- [64] Chuikov, B.L., R. Reetz, I. Zvara: *Radiokhimiya* 27 (1986) 24.
- [65] Katz, J., G.T. Seaborg, L.R. Morss: *The Chemistry of the Actinide Elements*, Vol. 2. Chapman and Hall, New York (1986) 1278.
- [66] Ward, J.W., P.D. Kleinschmidt, D.E. Peterson: in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*. Eds.: A.J. Freeman, C. Keller, Elsevier Science Publishers B.V. (1986) 309.
- [67] Komarek, K.L., M. Silver: *Thermodynamics of Nuclear Materials* IAEA, Vienna (1962).

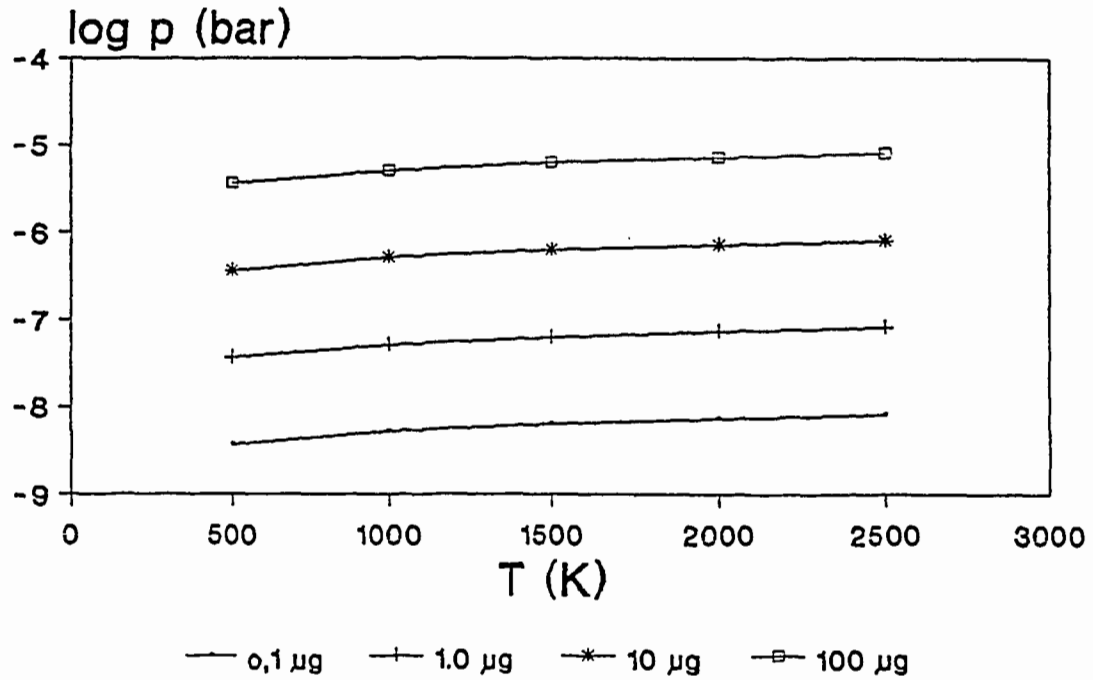


Abb. 1 Mindestdampfdrucke zur Verdampfung vorgegebener Mengen hypothetischer Substanzen unter isochronen Bedingungen (1200 s) ins Vakuum (berechnet mit Gl. (1)).

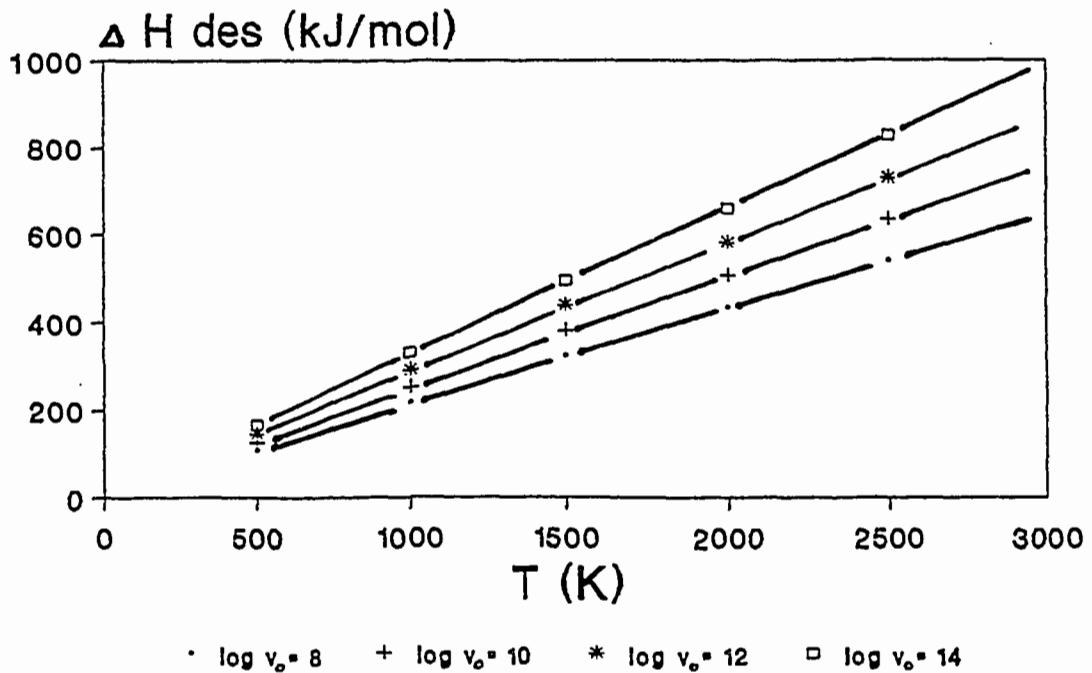


Abb. 2 Temperaturabhängigkeit der Desorptionenthalpien hypothetischer Substanzen zur 50%-Verflüchtigung unter isochronen Bedingungen (1200 S) (berechnet mit Gl. (2)) unter Vorgabe verschiedener Grundfrequenzen ν_0 .

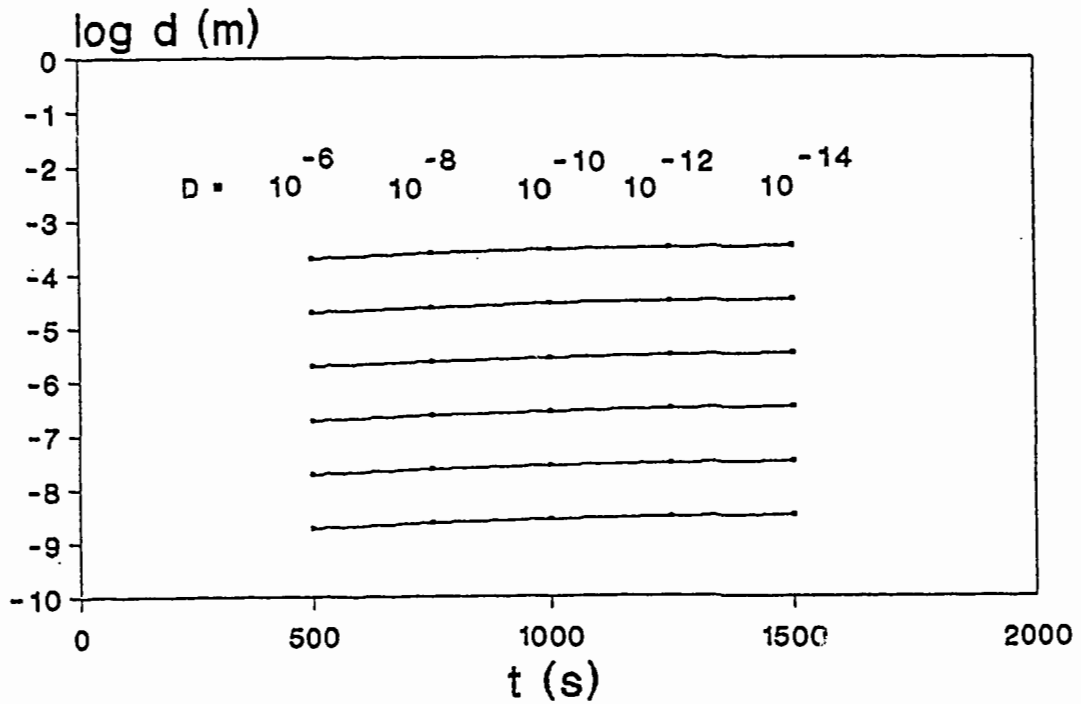


Abb. 3 Zusammenhang zwischen Schichtdicke einer Metallmatrix und Zeitintervall zur Freisetzung von 80 % einer flüchtigen hypothetischen Fremdschubstanz (berechnet mit Gl. (3) unter Annahme verschiedener Diffusionskoeffizienten).

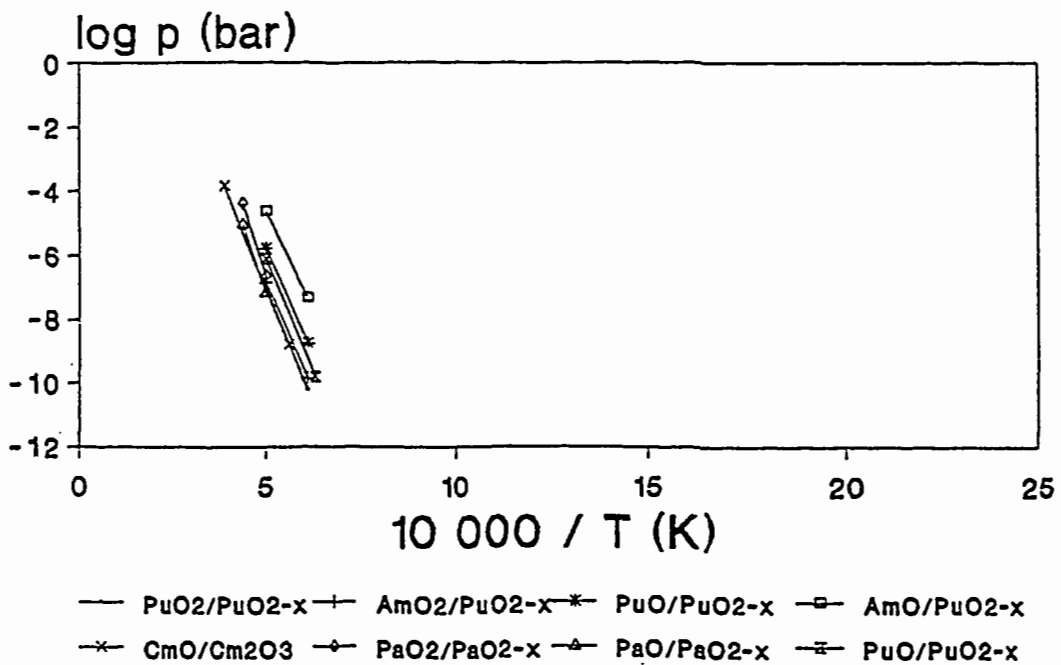


Abb. 4 Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke von Actinoidendioxiden und -monoxiden über festen unterstöchiometrischen Dioxiden [15,16,18] und Curiumsesequioxid [17].

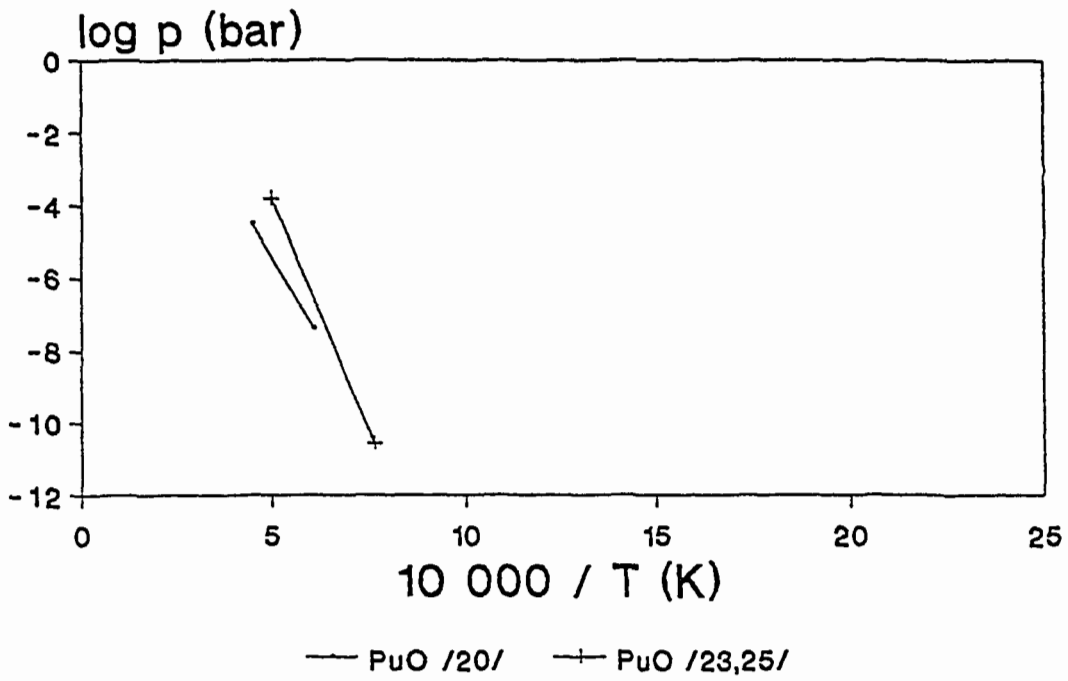


Abb. 5 Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von Plutoniummonoxid [20,23,25].

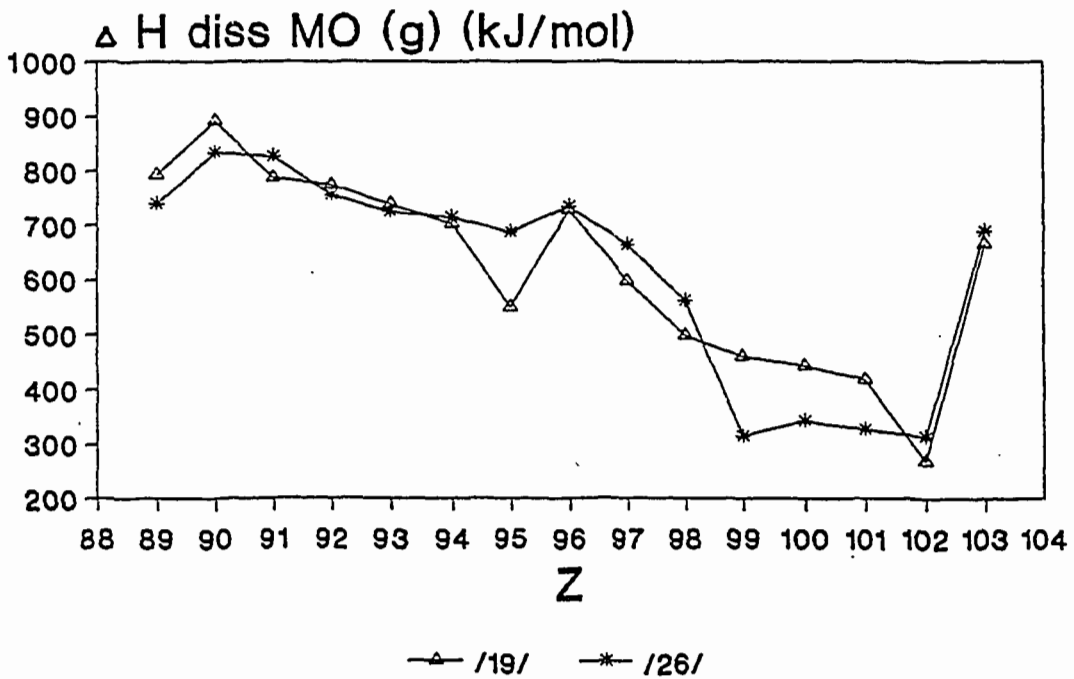


Abb. 6 Dissoziationsenthalpien der gasförmigen Monoxide des Actiniums und der Actinoide [19,26].

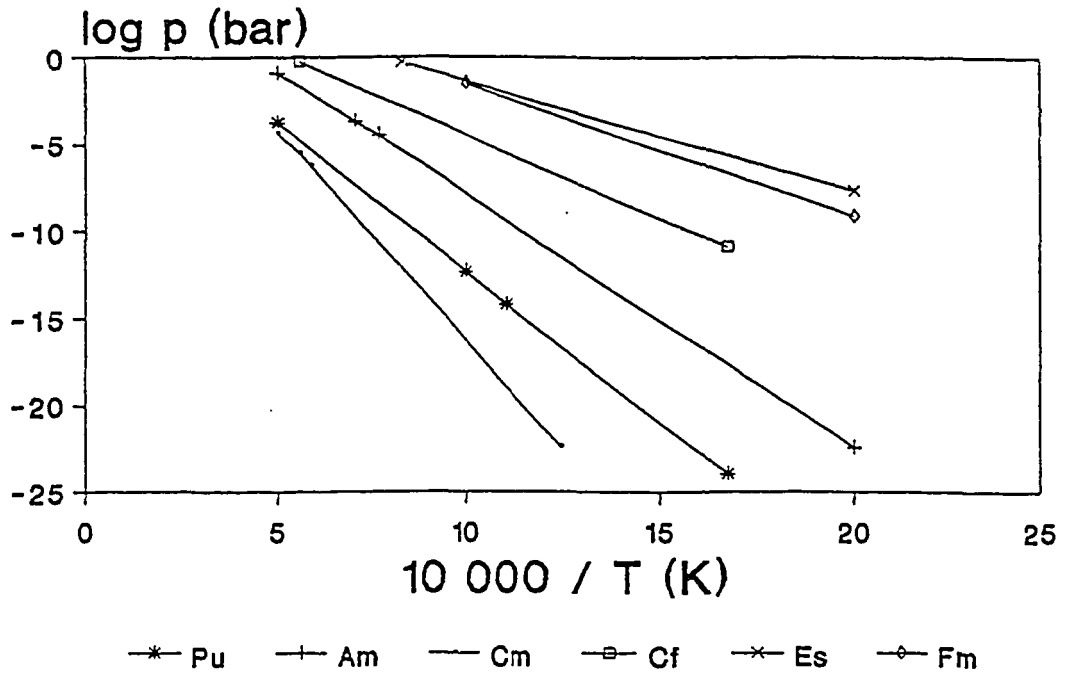


Abb. 7 Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes der Actinoide [66].

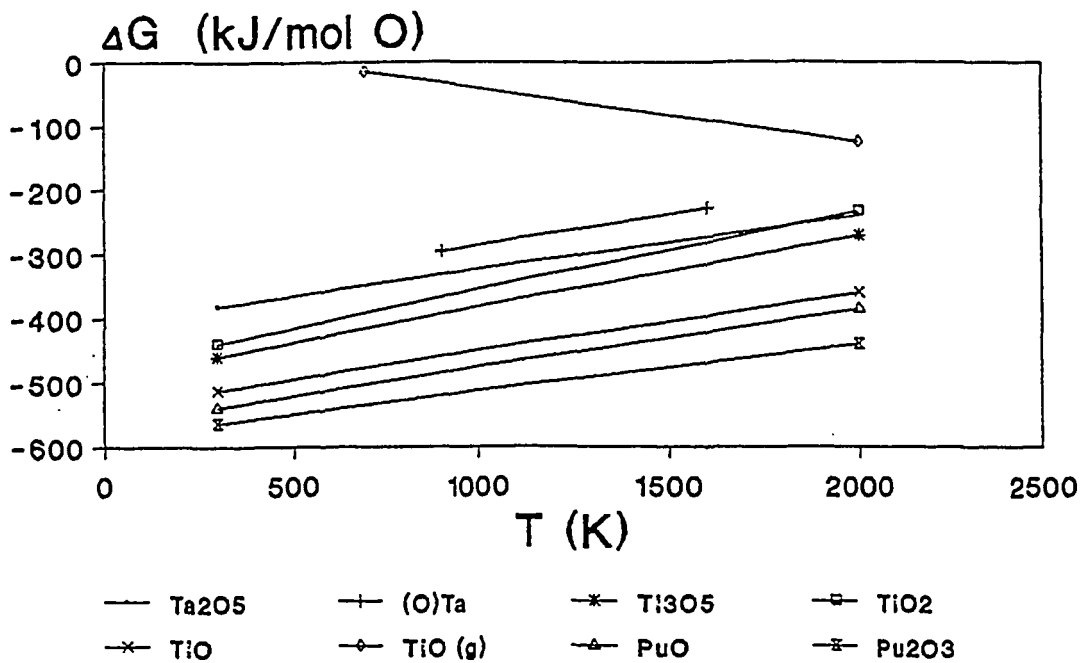


Abb. 8 Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Standardpotentiale der Oxide des Ti, Ta und Pu [25].

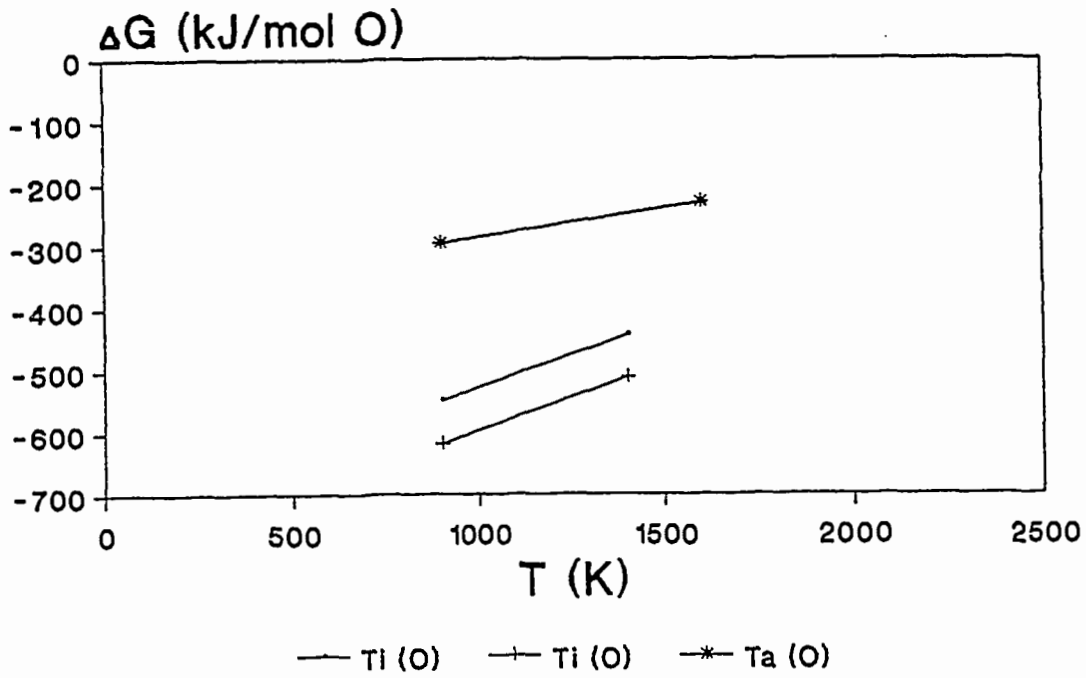


Abb. 9 Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Standardpotentiale der Lösung des Sauerstoff in Ti [67] und Ta [31].

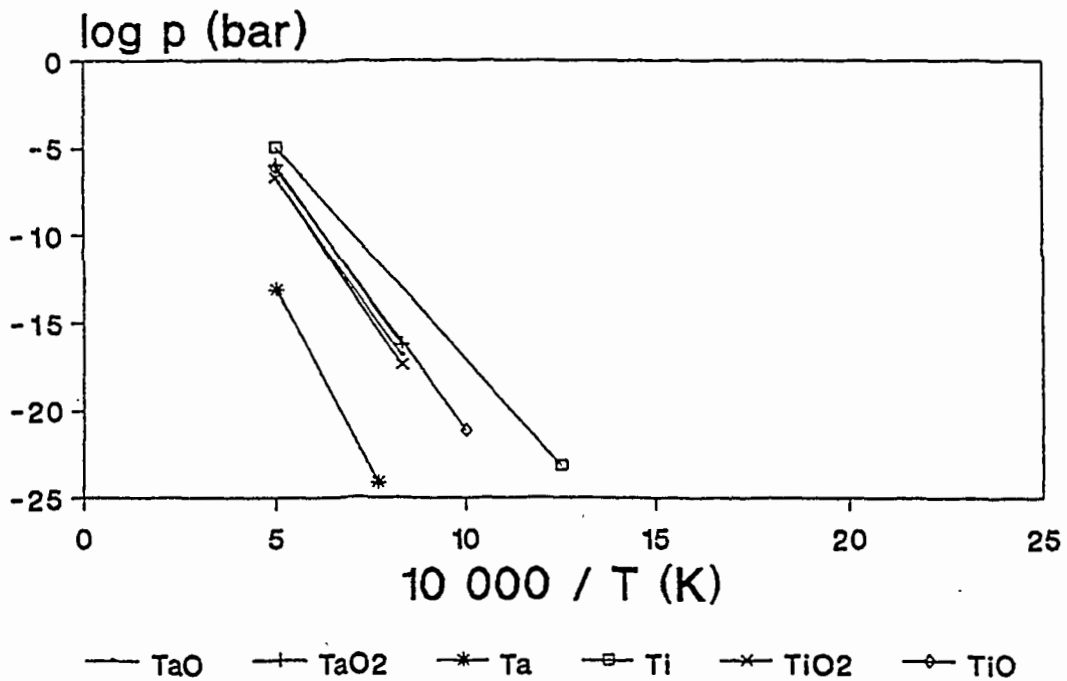


Abb. 10 Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke des Titans und Tantal sowie ihrer Oxide [25].

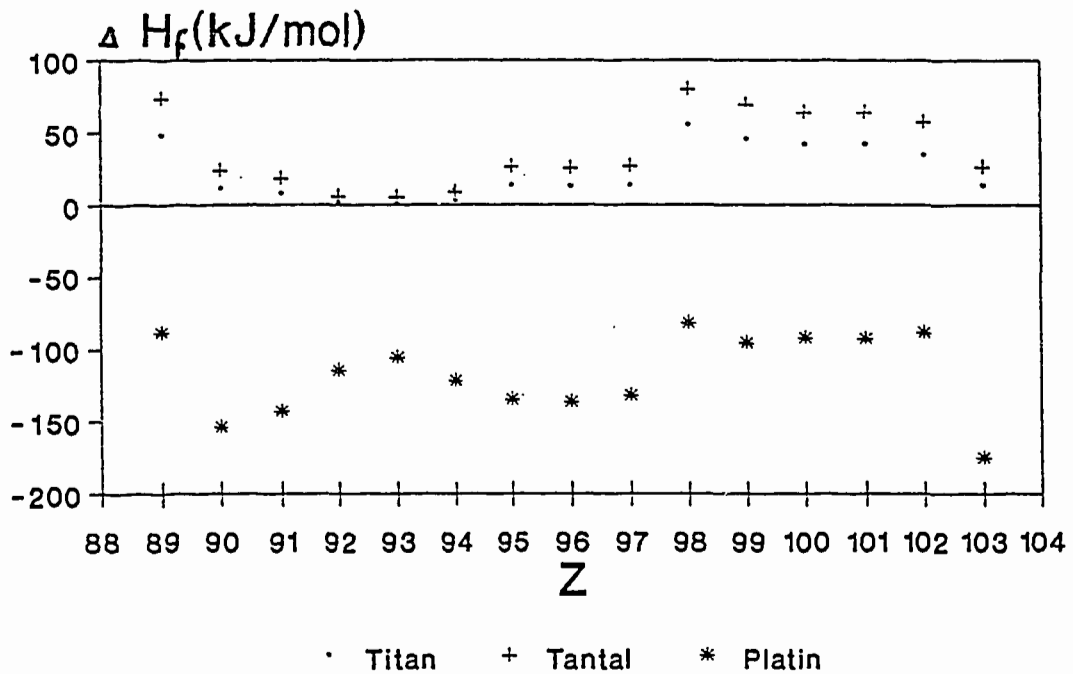


Abb. 11 Bildungsenthalpien fester geordneter äquimolarer intermetallischer Verbindungen der Actinoide mit Titan, Tantal und Platin (berechnet mit dem MIEDEMA-Modell [6]).

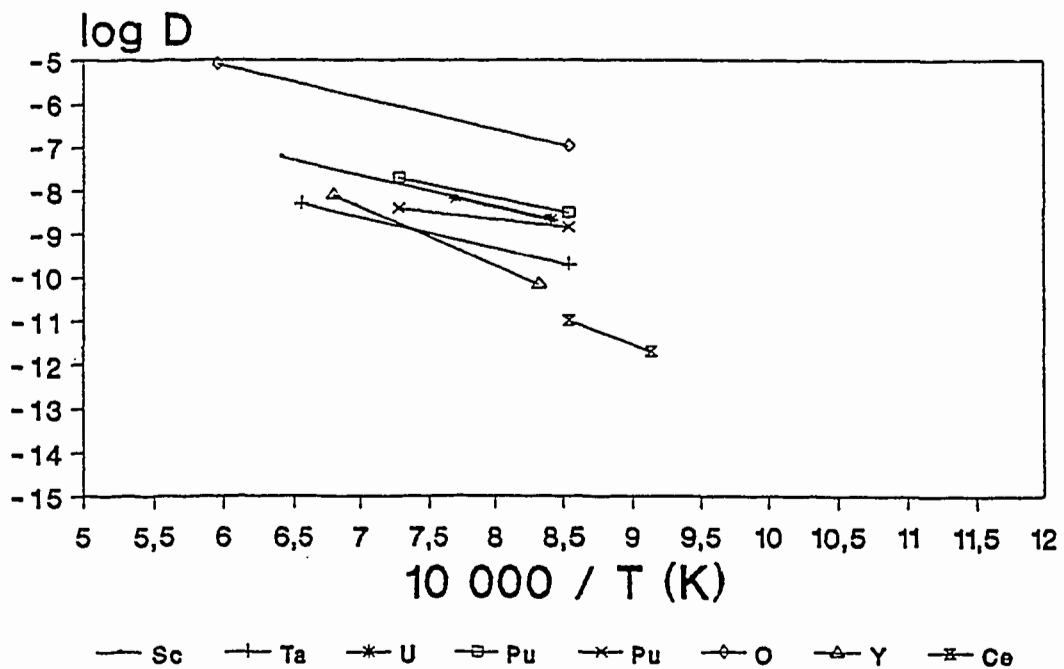


Abb. 12 Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Spurenelementen in Titan (Y, Ce in Zr).

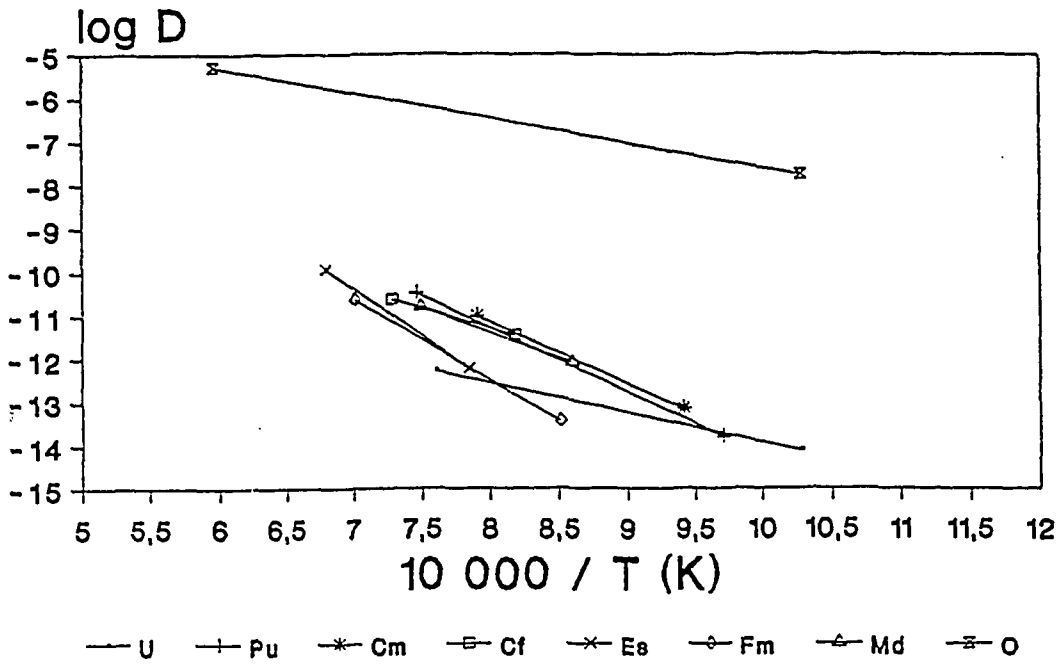


Abb. 13 Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der Actinoide und des Sauerstoffs in Tantal [42-44].

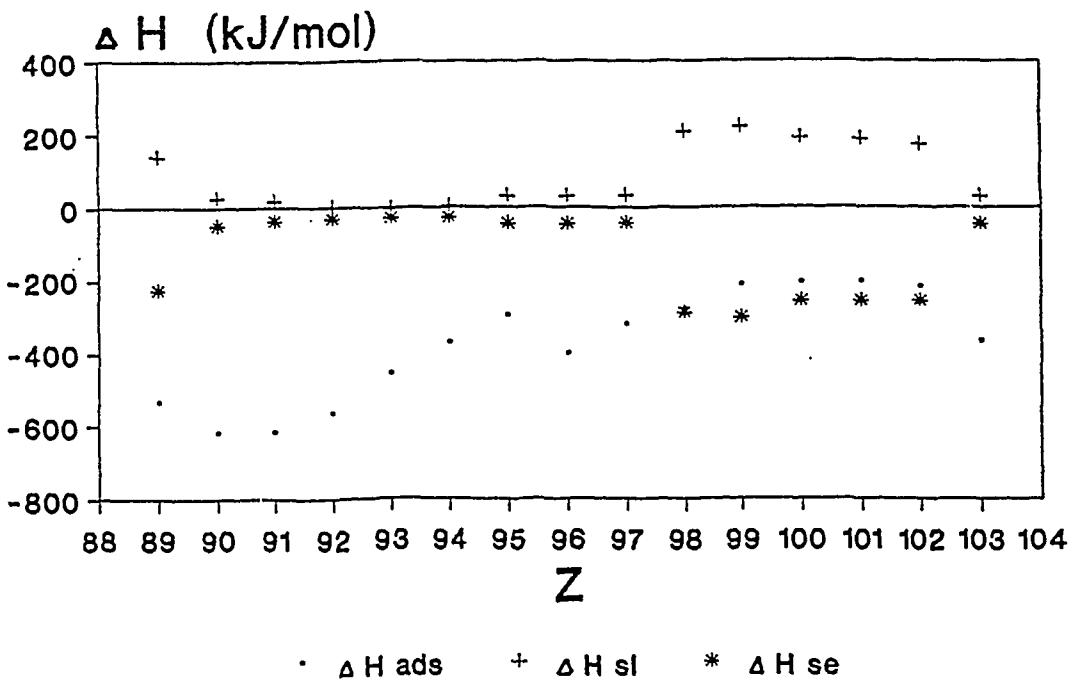


Abb. 14 Enthalpien der Adsorption, Lösung [5] und Oberflächenanreicherung der Actinoide auf einer Titanoberfläche (Berechnung).

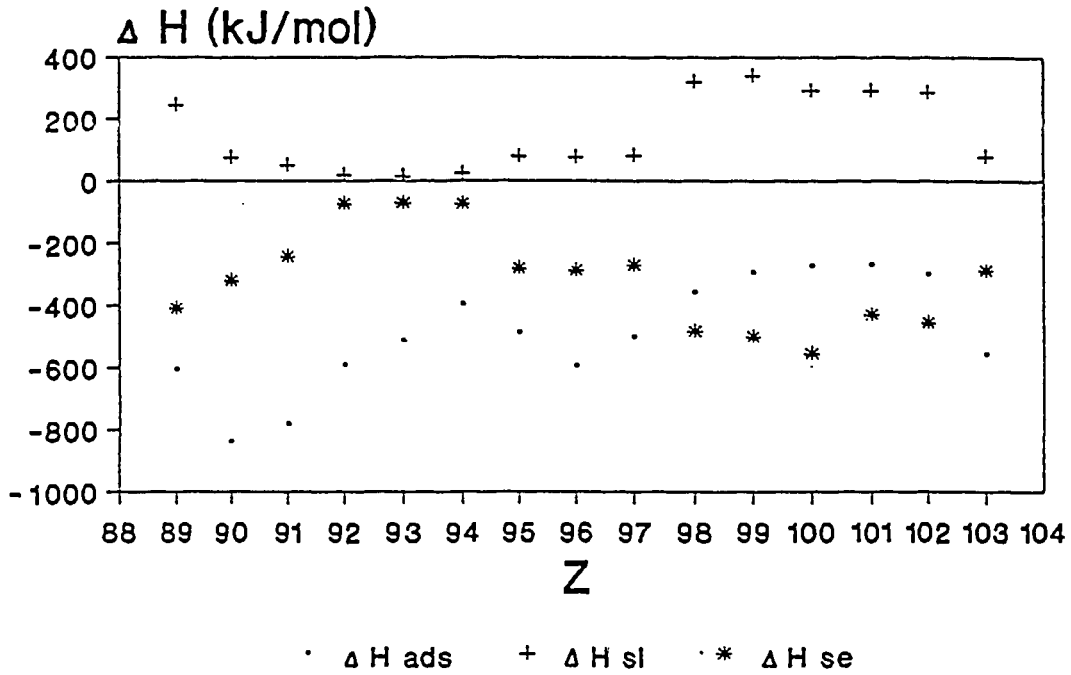


Abb. 15 Enthalpien der Adsorption, Lösung [5] und Oberflächenanreicherung der Actinoide auf einer Tantaloberfläche (Berechnung).

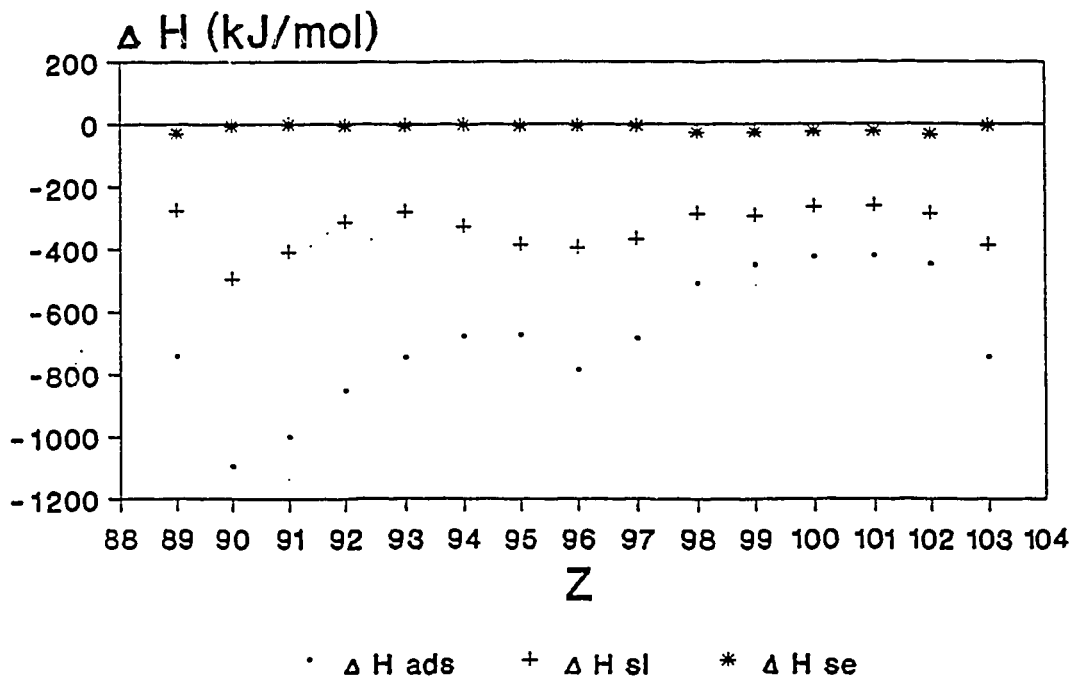


Abb. 16 Enthalpien der Adsorption, Lösung [5] und Oberflächenanreicherung der Actinoide auf einer Platinoberfläche (Berechnung).

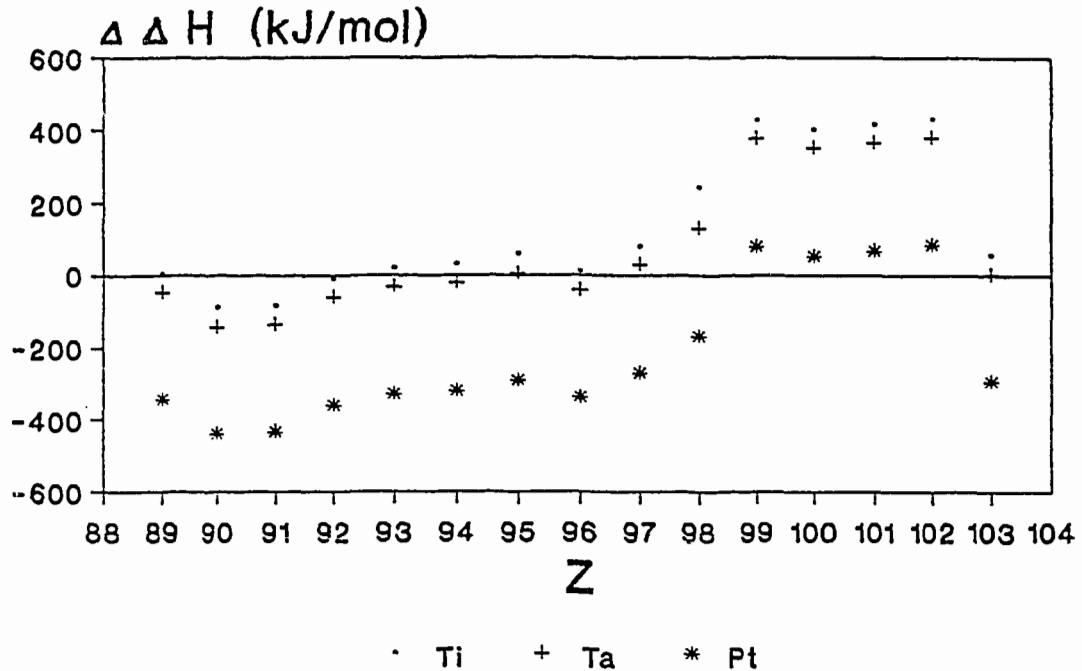


Abb. 17 Differenzen der Enthalpien der assoziativen Desorption als AO und der atomaren Desorption der Actinoide von Titan-, Tantal- und Platin-Oberflächen (Berechnung).

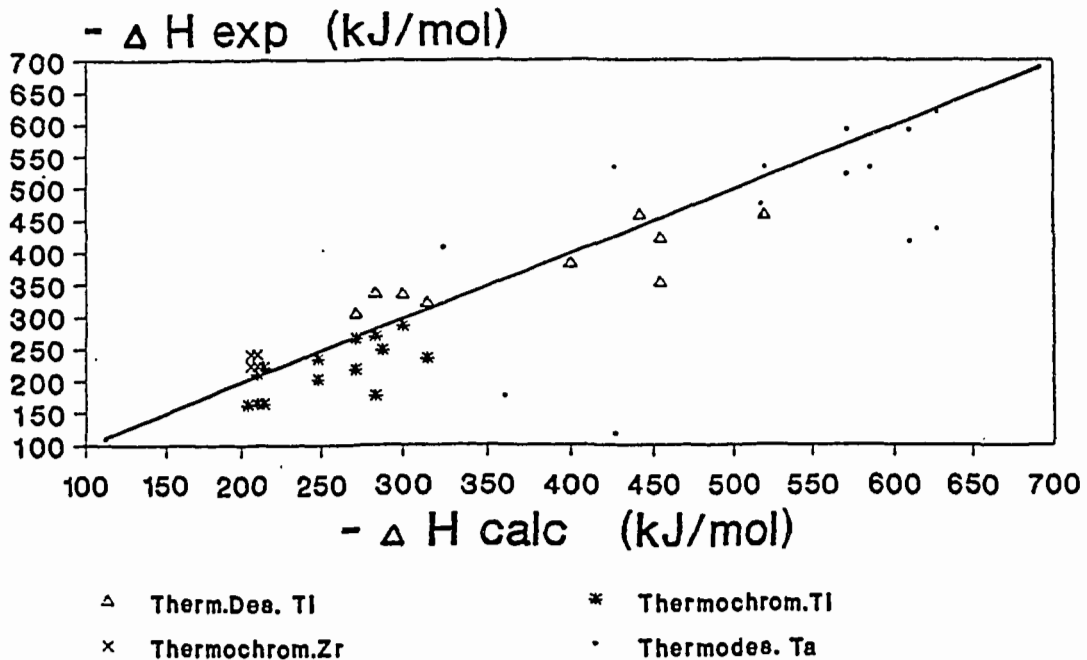


Abb. 18 Vergleich experimenteller und berechneter Werte für die Adsorptionenthalpien von Lanthanoiden und Actinoiden auf Ti-, Zr- und Ta-Oberflächen.

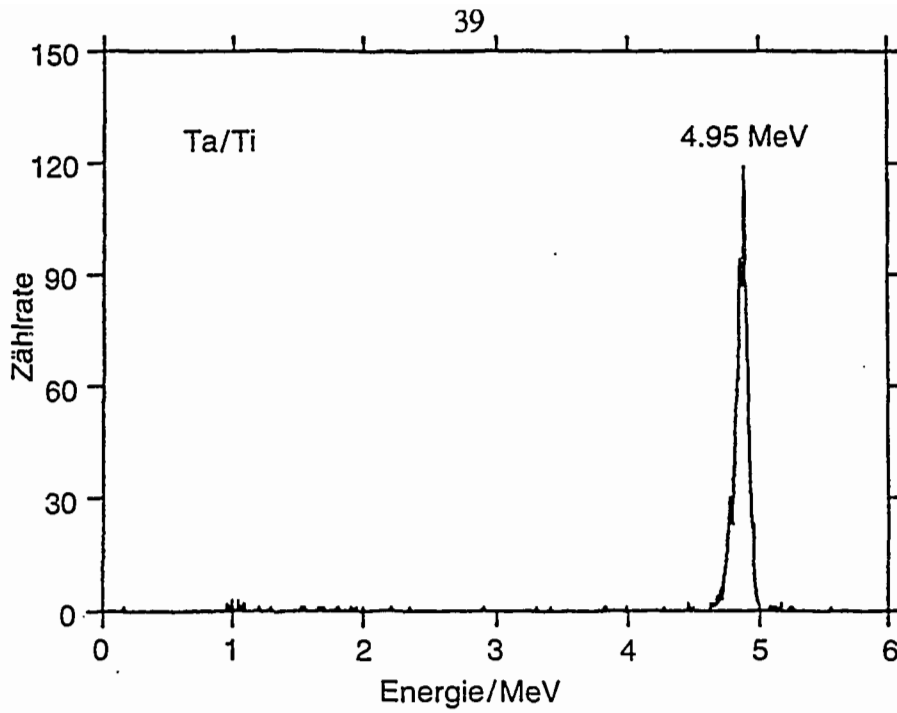


Abb. 19 Alpha-Spektrum einer Plutoniumprobe mit aufgespaltener Ti-Deckschicht.

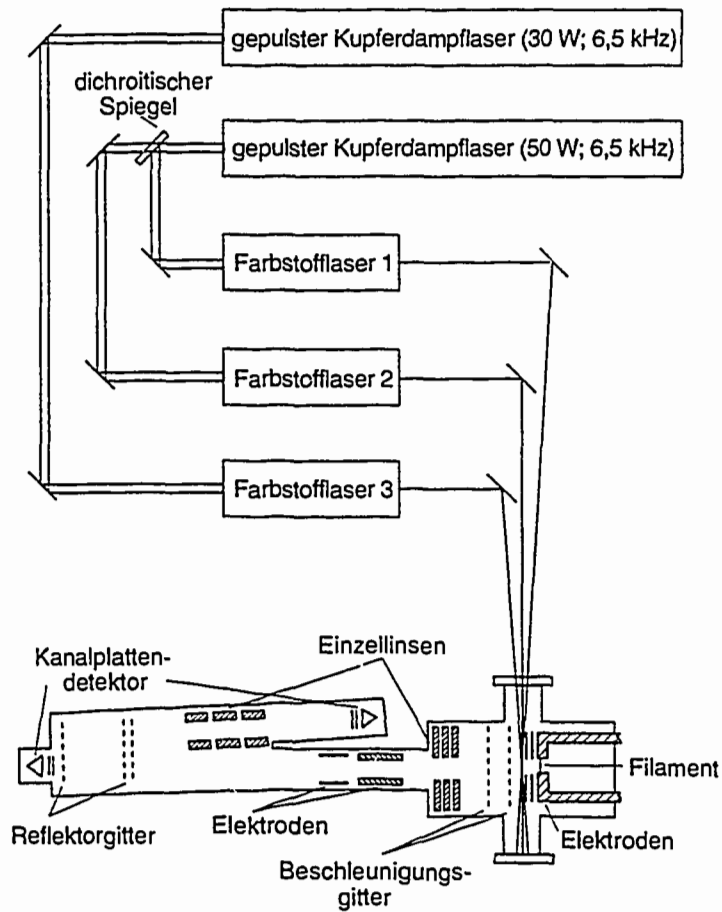


Abb. 20 Schematischer Aufbau der RIMS-Apparatur.

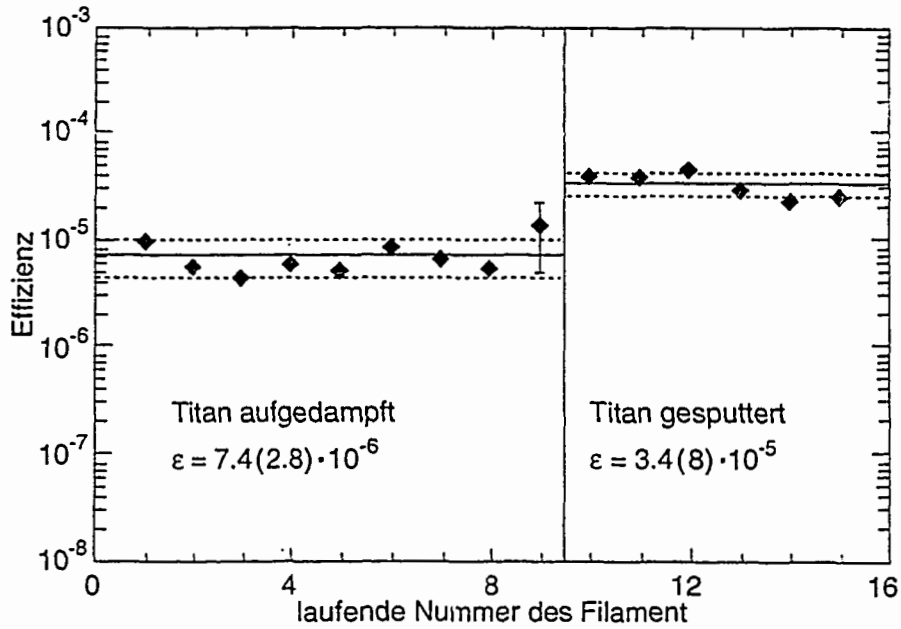


Abb. 21 Totaleffektivität der RIMS-Messungen mit dem Ta-Plutonium-Ti-Sandwich-Filament
 a) Titanbeschichtung durch Bedampfung
 b) Titanbeschichtung durch Aufspattern.

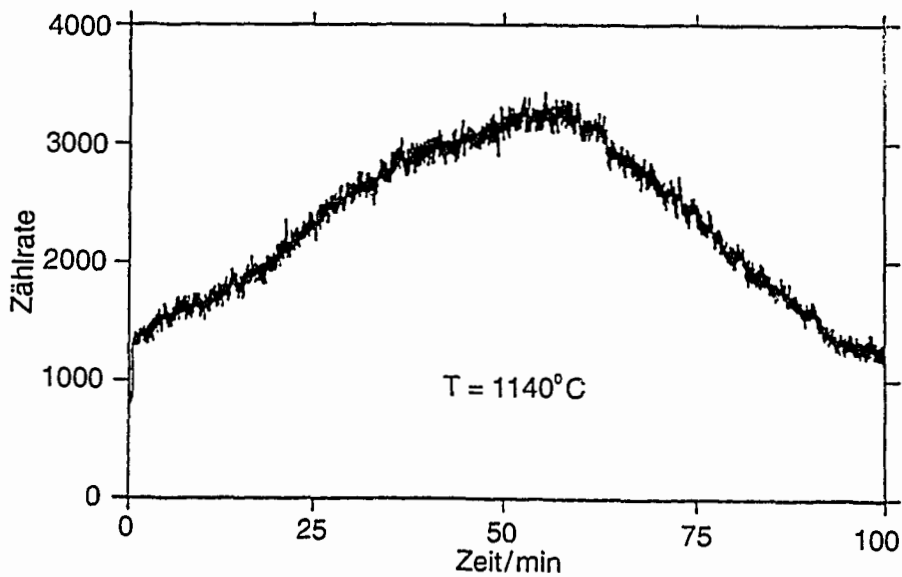


Abb. 22 Verflüchtungsverhalten des Curium von einem Ta-Curium-Ti-Sandwich-Filament.

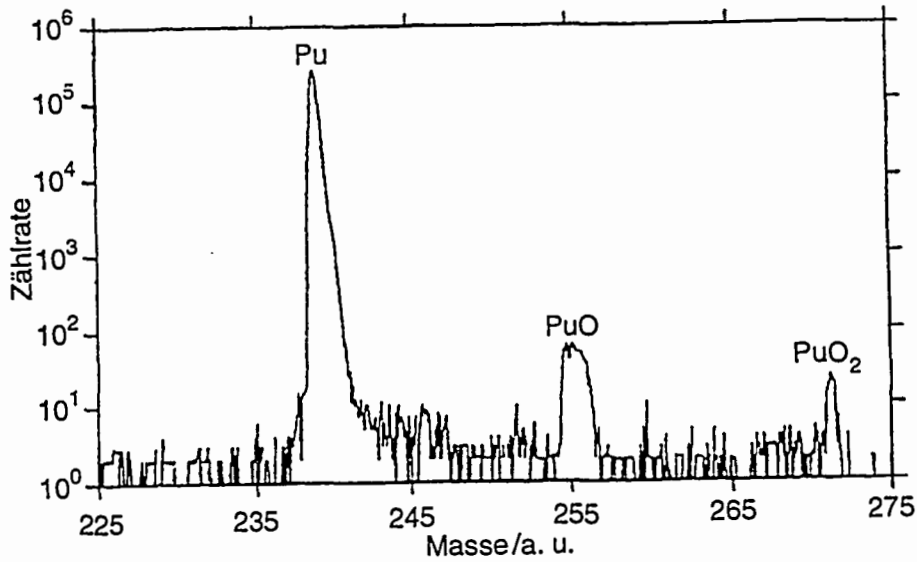


Abb. 23 Flugzeit-Massenspektrum einer Plutoniumprobe.

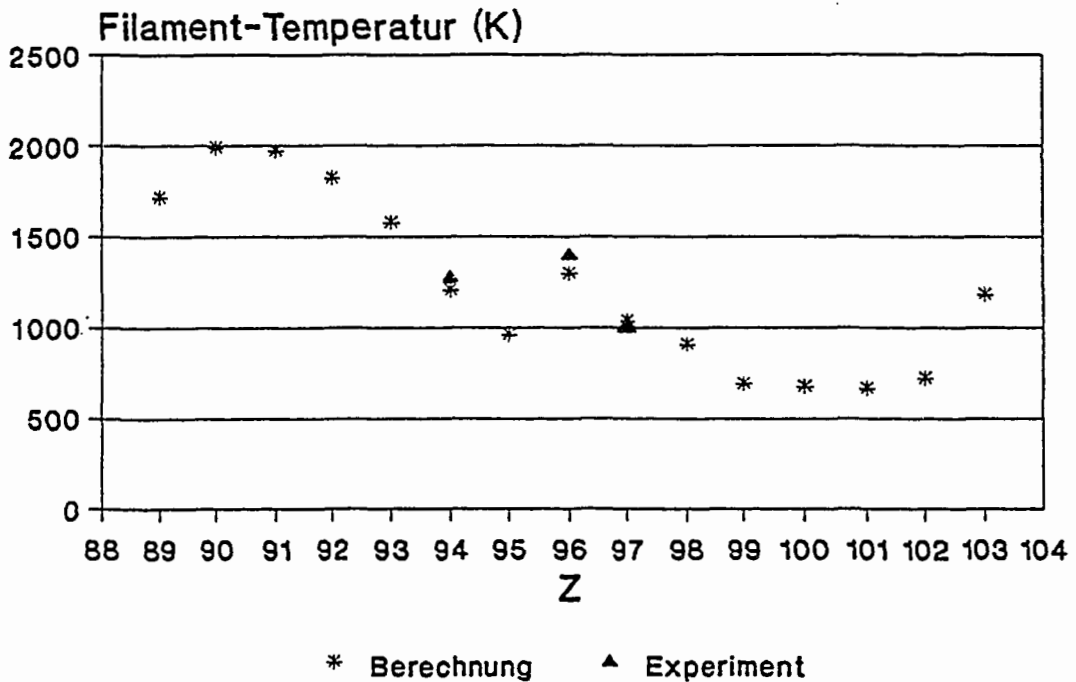


Abb. 24 Berechnete Werte der Betriebstemperaturen für Ta-Actinoid-Ti-Atomstrahlquellen für Actinoide der Ordnungszahlen Z; Vergleich mit experimentellen Betriebstemperaturen.