

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 50 (1977)
Heft: 5

Artikel: Lebensdauer der Positronen in Silberbromid
Autor: Surbeck, H.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-114883>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 16.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Lebensdauer der Positronen in Silberbromid

von H. Surbeck

Laboratorium für Festkörperphysik ETH Zürich, Hönggerberg CH-8093 Zürich (Switzerland)

(13.V.1977)

Abstract. Measurements of positron lifetime in AgBr crystals grown by different techniques are presented. The time spectra for annealed samples are analyzed in the frame of a 'two-state' model which takes into account the polarization by the positron's charge and the contribution from the silver d-shell electrons. The annihilation rates from the two states turn out to be $4.35 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ and $3.16 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ respectively. The transition rate varies from 10^9 s^{-1} to $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ for the crystals investigated. From massspectrographic analysis and from the influence of doping or illumination on the positron lifetime it is concluded that the transition rate cannot be attributed to trapping of positrons at cation vacancies. However, a systematic correlation between the mean lifetime and the occurrence of the molecular ions AgBr^+ and Br_2^+ was noted in the massspectrographic studies.

Einleitung

Die Methode der Positronenannihilation (Zweiquanten-Winkelkorrelation, Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie und Lebensdauer) wurde in den letzten Jahren mit Erfolg zur Untersuchung von Defekten in Metallen eingesetzt. Dabei traten die Arbeiten an Ionenkristallen etwas in den Hintergrund, wohl nicht zuletzt deshalb, weil sich das Schicksal der Positronen in Nichtmetallen als wesentlich komplexer erwiesen hat als ursprünglich angenommen wurde. Während sich 1953 die Lebensdauermessungen von Bell und Graham [1] an NaCl noch mit einer einzigen Komponente anpassen ließen, führten die Verbesserung der Zeitauflösung und der Auswertmethoden dazu, daß heute bis zu 4 Lebensdauerkomponenten aus den Messungen an KCl separiert werden können [2]. Man ist aber noch weit davon entfernt, dieses komplexe Verhalten der Positronen zu verstehen, d.h. aus den mit andern Methoden bestimmten Kristalleigenschaften das Lebensdauerspektrum vorauszusagen oder aus Lebensdauermessungen exakte Aussagen über Kristalleigenschaften zu gewinnen. Dennoch hat sich das Positron als sehr empfindliche Sonde für Kristalldefekte erwiesen. So genügt beispielsweise in KCl eine F-Zentren-Konzentration von 10^{17} cm^{-3} , um im Lebensdauerspektrum deutlich eine langlebige Komponente erscheinen zu lassen [36].

Bei den Silberhalogeniden sind die Verhältnisse insofern einfacher, als bei unbelichteten Proben bisher nur zwei Lebensdauerkomponenten beobachtet wurden [3–7]. Die Resultate der verschiedenen Autoren weichen aber stark voneinander ab. Zudem beobachteten Bardyshev et al. [5] bei belichteten AgCl- und AgBr-Pulvern eine dritte Komponente, während Kelly und Quick [7] keinen Einfluß der Belichtung feststellen.

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel von Silberbromid gezeigt, daß diese

widersprüchlichen Resultate nicht nur durch apparative Unterschiede oder Streuungen, sondern durch den Zustand der Probe bedingt sind. Zur Interpretation der für viele verschiedene Proben (verschieden in Zuchtmethode und Verunreinigungen) aufgenommenen Lebensdauerspektren wird ein Modell vorgeschlagen, das berücksichtigt, daß die Ladung des Positrons zu einer lokalen Polarisierung des Kristalles führt und daß auch Annihilationen mit den Silber-d-Elektronen möglich sind.

Mit diesem Modell wird versucht, eine Synthese zwischen den für Metalle und kovalente Halbleiter einerseits und für ionische Substanzen andererseits existierenden Modellvorstellungen zu erreichen.

Die Proben wurden zur Charakterisierung massenspektrographisch analysiert. Dabei konnte erstmals eine Korrelation zwischen der Positronenlebensdauer und der Bildung von Matrixmolekülonen (AgBr^+ und Br_2^+) im Funkenmassenplasma beobachtet werden.

Der Einfluss mechanischer oder thermischer Vorbehandlung der Kristalle auf das Lebensdauerspektrum ist in [62] beschrieben.

1. Grundlagen

Der über die Spinorientierungen gemittelte Wirkungsquerschnitt σ ist bei kleinen Relativgeschwindigkeiten v zwischen Positron und Elektron:

$$\sigma = \pi r_0^2 c / v \quad (\pi r_0^2 c = 7.48 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) \quad (1)$$

mit r_0 = klassischer Elektronenradius, c = Lichtgeschwindigkeit. Damit wird die Annihilationsrate λ :

$$\lambda = \sigma v n_e(e^+) = \pi r_0^2 c n_e(e^+) \quad (2)$$

mit $n_e(e^+)$ = Elektronendichte am Ort des Positrons.

Obwohl sich diese Arbeit mit der Lebensdauer der Positronen in einer polaren Substanz befaßt, ist eine kurze Betrachtung der Modelle für die Annihilation in Metallen und Elementhalbleitern recht aufschlußreich; sie zeigt den Weg, kovalente Bindungsanteile in ionischen Substanzen zu berücksichtigen.

1.2. Annihilation in Metallen

Die Leitungselektronen in einem Metall können grob als freies Elektronengas beschrieben werden. Die Annihilationsrate wird damit:

$$\lambda = \pi r_0^2 c n \xi_l, \quad n = \frac{N\rho}{A} \quad (3)$$

N = Avogadro'sche Zahl

ρ = spezifische Dichte

A = Atomgewicht

ξ_l = Anzahl Leitungselektronen pro Atom.

In (3) wird die lokale Änderung der Elektronendichte durch die Ladung des Positrons (Enhancement) vernachlässigt, die Übereinstimmung mit experimentellen Werten ist auch entsprechend schlecht (Fig. 1). λ_{exp} ist durchwegs größer als mit (3)

berechnet und strebt für kleine Elektronendichten gegen $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Wesentlich besser paßt:

$$\lambda = \lambda_0 + \pi r_0^2 c n \xi_l f_1 \quad (4)$$

λ_0 = spingemittelte Annihilationsrate des freien Positroniums
 $= \pi r_0^2 c |\psi(0)|^2$ mit $\psi(r) = (\pi a_{ps}^3)^{1/2} \exp(-r/a_{ps})$ und
 $a_{ps} = 2a_H = 2 \times 0.529 \text{ \AA}$

f_1 = Enhancementfaktor für die Leitungselektronendichte.

λ_0 kann so verstanden werden, daß ein positroniumähnlicher Zustand gebildet wird, an dem aber nicht ein einzelnes Elektron beteiligt ist. Ein rascher Austausch ($t_{\text{Austausch}} < 1/\lambda_0$) mit den Elektronen der Umgebung führt zu einer Spinmittelung. Der zweite Term in (4) beschreibt einen «Pick-off»-Prozeß. Mit dem Enhancementfaktor f_1 wird die Polarisierbarkeit des Elektronengases berücksichtigt [8, 9, 10].

Für einfache Metalle (Alkali- und Erdalkalimetalle) wird λ recht gut durch (4) mit $f_1 = 2$ wiedergegeben. Bei den Übergangsmetallen müssen aber offensichtlich Annihilationen mit d -Elektronen mitberücksichtigt werden. Bei den Lebensdauer-messungen ist dieser «core»-Anteil nicht vom Anteil der s - und p -Elektronen zu trennen, da bei Metallen nur eine einzige Lebensdauer beobachtet wird.

Eine grobe Abschätzung des «core»-Anteils liefern Messungen der Impuls-verteilung der an den Annihilationen beteiligten Elektronen. Bei der 2γ -Winkelkorrelationsmessung führen Annihilationen mit «freien» Elektronen zu einem annähernd parabelförmigen Beitrag, die Annihilationen mit «core»-Elektronen dagegen zu einer breiten gaußförmigen Verteilung. Die gleiche Information, wenn auch mit wesentlich schlechterer Impulsauflösung, läßt sich auch aus der Messung der Dopplerverbreiterung der 511 keV Linie gewinnen. Bei Berücksichtigung des «core»-Anteils ergibt sich für die Annihilationsrate:

$$\lambda = \lambda_0 + \pi r_0^2 c n (\xi_l f_l + \xi_c f_c) = \lambda_0 + \pi r_0^2 c n \xi_l f_l \left(1 + \frac{\xi_c f_c}{\xi_l f_l} \right) \quad (5)$$

ξ_c = «core»-Elektronen pro Atom

f_c = Enhancementfaktor für die «core»-Elektronendichte.

Der Zusammenhang zwischen den Lebensdauer- und Winkelkorrelationsmessungen ist

$$\xi_l f_l \propto P, \xi_c f_c \propto G: \frac{\xi_c f_c}{\xi_l f_l} \simeq \frac{G}{P} \quad (6)$$

P = relative Fläche unter der Parabelverteilung

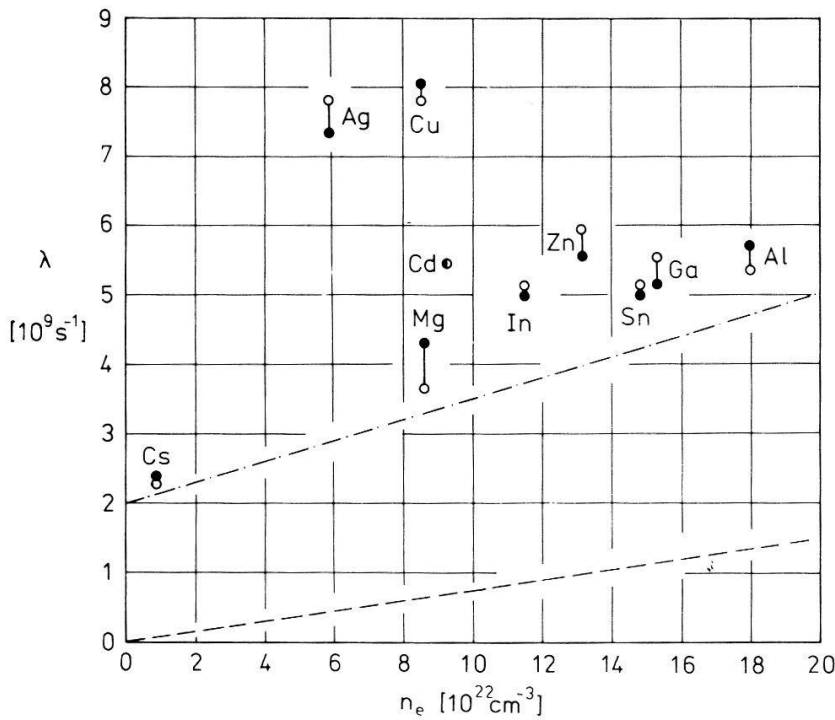
G = relative Fläche unter der Gaußverteilung

Normierung: $P + G = 1$

d.h.

$$\lambda = \lambda_0 + \pi r_0^2 c n \xi_l f_l \left(1 + \frac{G}{P} \right) \quad (7)$$

Figur 1 zeigt einen Vergleich von (3), (4) und (7) mit neueren Lebensdauer- und Winkelkorrelationsmessungen (oder Dopplerverbreiterungsmessungen). Für die Berechnungen wurde $f_l = 2$ gesetzt, ein Wert der für Metalle gerechtfertigt scheint [11, 12] (λ_0 und f_l stecken bei Brandt et al. im «Enhancementfaktor» $h(r_s) = 1 + [(r_s^3 + 10)/6]$, r_s = Wigner-Seitz-Radius).



Figur 1

Vergleich der berechneten mit den experimentellen Annihilationsraten. $n_e = n\xi_l$ = Leitungselektronendichte, ●: Experiment [13, 14, 15]; -----: berechnet mit (3); - · - · - ·: berechnet mit (4), $f_l = 2$; ○: berechnet mit (7), $f_l = 2$, Ref. für G : [15–19].

1.2. Annihilation in Halbleitern und Isolatoren

Winkelkorrelationsmessungen an den Elementhalbleitern Si und Ge [20] zeigen, daß sich Valenzelektronen ähnlich wie freie Elektronen verhalten. Bei den Lebensdauermessungen wird wie bei den Metallen nur eine einzige Komponente beobachtet. Analog zu (7) läßt sich damit die Annihilationsrate als

$$\lambda = \lambda_o + \pi r_o^2 c n \xi_v f_v \left(1 + \frac{G}{P} \right) \quad (8)$$

schreiben. (Der Index v bedeutet, daß sich diese Größen auf die Valenzelektronen beziehen.) Mit den experimentellen Werten für λ und G [14, 20–25] ergibt sich $f_v(\text{Ge}) = 1.4$ und $f_v(\text{Si}) = 1.3$. Nach Fieschi et al. [24] Brandt und Reinheimer [26] kann dieser Unterschied damit erklärt werden, daß f_v vom mittleren Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband (E_{gap}) abhängt, der für Si etwas größer ist als für Ge [$E_{\text{gap}}(\text{Si}) = 5.0 \text{ eV}$, $E_{\text{gap}}(\text{Ge}) = 4.0 \text{ eV}$].

E_{gap} kann näherungsweise mit

$$\bar{\epsilon} - 1 \simeq \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_{\text{gap}}} \right)^2 \quad (9)$$

berechnet werden. Dabei bedeuten:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi}{m_e}} \xi_v n, \quad \bar{\epsilon} = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_o} \right)$$

mit ϵ_∞ = optische Dielektrizitätskonstante
 ϵ_o = statische Dielektrizitätskonstante.

Diese Rechnung führt für AgBr mit $\xi_v = 8$ und $\bar{\epsilon} = 8.19$ zu $\overline{E_{\text{gap}}} = 5.7$ eV.

Bei polaren Halbleitern und Ionenkristallen sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter, die Lebensdauerspektren lassen sich meistens in mehrere Komponenten zerlegen und diese Zerlegung ist außerdem in vielen Fällen nicht eindeutig. Erfreulicherweise konnten aber Bertolaccini et al. [27] für eine große Anzahl ionischer Substanzen zeigen, daß zwischen der mittleren Annihilationsrate $\bar{\lambda}^1$) und der molekularen Dichte n folgender Zusammenhang besteht:

$$\bar{\lambda} = \lambda_o + \pi r_o^2 c n^* \xi, \quad n^* = n v_- / (1 - 4\pi/3 r_+^3 n v_+) \quad (10)$$

mit $n = N\rho/M$, M = Molekulargewicht

$$\xi = 6.1$$

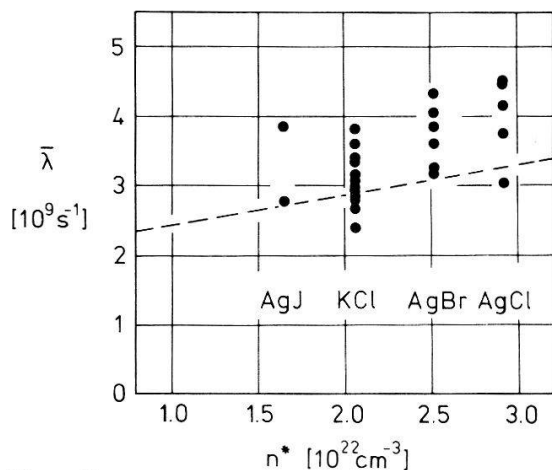
r_+ = Kationradius

v_- = Anionen/«Molekül»

v_+ = Kationen/«Molekül»

Diese Beziehung wird damit erklärt, daß das Positron mit einem Elektronenpaar der Anionen korreliert ist, es kann dabei aus dem Singulettzustand mit einem Elektron des Paares oder mit einem der 6 verbleibenden Elektronen der äußeren Anionschale annihilieren.

Dabei wird angenommen, daß sich das Positron nicht beim Kation aufhalten kann und damit eine größere Dichte der Anionen «sieht», was durch die Verwendung von n^* anstelle von n berücksichtigt wird. Die Übereinstimmung von (10) mit experimentellen Werten ist im allgemeinen sehr gut. Es sind aber einige Lebensdauer-messungen bekannt, die große Abweichungen von (10) zeigen (Fig. 2).



Figur 2

$\bar{\lambda}$ für KCl [27–39]; AgJ [3, 4]; AgBr [3–7]; AgCl [3, 4, 5]. — — — — berechnet mit (10).

Da $\bar{\lambda}$ (λ_1 in [27]) nach Bertolaccini et al. einer «bulk»-Annihilationsrate entspricht, sind diese Abweichungen nicht durch Unterschiede in der Reinheit oder der mechanischen Bearbeitung erklärbar. Daß hier wirklich ein Problem steckt, scheint bis jetzt nicht erkannt worden zu sein. Es fehlte auch eine systematische Untersuchung vieler Proben unterschiedlicher Zucht und Präparation der gleichen Substanz. Die mit der im folgenden Kapitel 2. beschriebenen Apparatur durchgeführten Messungen sollen diese Lücke zumindest für AgBr schließen.

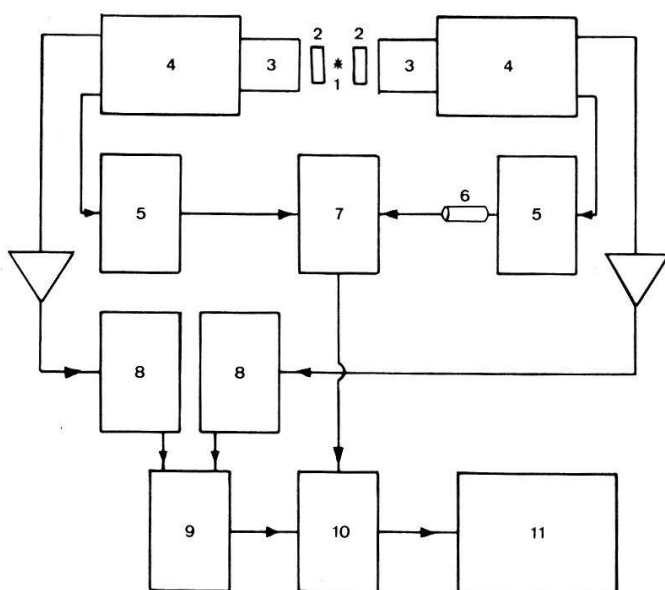
¹⁾ Def. $\bar{\lambda} \equiv \sum_i \frac{I_i}{\tau_i}$, mit τ_i = Lebensdauer der Komponente i ; I_i = rel. Intensität der Komponente i , siehe auch Kap. 2.3.

2. Messapparatur

2.1. Aufbau

Die Positronen aus einer zwischen die Probenhälften geklemmten ^{22}Na -Quelle werden in der Probe rasch auf thermische Geschwindigkeiten abgebremst und annihilieren mit den Elektronen unter Emission von zwei 511-keV-Gammaquanten. Praktisch gleichzeitig mit einem Positron emittiert die Quelle ein 1.27-MeV-Quant (die Lebensdauer des angeregten ^{22}Ne -Kerns beträgt nur 3 ps). Dieses Quant dient als Startsignal für eine elektronische Uhr, die durch eines der Annihilationsquanten wieder gestoppt wird.

Die Apparatur ist nach der konventionellen «fast-slow»-Methode aufgebaut (Fig. 3). Die schnellen Signale werden an der Anode abgegriffen und auf Diskriminatoren des «constant-fraction»-Typs [40, 41] geführt, deren Ausgangspulse einen Zeit-Amplituden-Konverter (TAC) starten oder stoppen. Über die an der letzten Dynode angeschlossenen langsamen Kanäle ist eine Energieselektion möglich. Damit kann verhindert werden, daß Ausgangssignale des TAC, die von einem 511-keV–511-keV-Ereignis stammen, vom Vielkanalanalysator (MCA) verarbeitet werden.



1.33-MeV-Kaskade nur 0.7 ps beträgt. Die Auflösungskurve der für diese Arbeit benützten Apparatur lässt sich bis hinunter zu einigen Prozent gut durch eine Gaußkurve G mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von (335 ± 5) ps beschreiben.

$$G(t, T_0) = \frac{1}{s\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(t - T_0)^2}{s^2}\right) \quad (11)$$

mit T_0 = Zeitnullpunkt und $\text{FWHM} = 2\sqrt{\ln 2}s$

2.3. Auswertung

Für die Häufigkeitsverteilung $P(t)$ der Zeitdifferenz zwischen der Emission und der Annihilation eines Positrons wird angenommen, daß sie sich als eine Summe von Exponentialfunktionen beschreiben läßt:

$$P(t) = \sum_i \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (12)$$

mit τ_i = Lebensdauer der i -ten Komponente
 I_i = relative Intensität der i -ten Komponente
 Normierung: $\sum_i I_i = 1$.

Die gemessene Verteilung $N(j)$ ergibt sich durch Faltung von P mit der Auflösungsfunktion G , Integration über den Zeitbereich des Kanals j und Addition der zufälligen Koinzidenzen.

Mit dem von Kirkegaard und Eldrup entwickelten Computerprogramm POSITRONFIT [42, 43] kann die Verteilung $N(j)$ nach den Komponenten τ_i und I_i aufgelöst werden ($i \leq 4$).

Zwei Beispiele für an AgBr gemessene Lebensdauerspektren sind in Figur 5 gezeigt. Die Angaben für τ und I sind die Resultate der Auswertung mit POSITRONFIT, die eingezeichneten Geraden geben den ungefalteten Verlauf der Komponenten wieder.

Für die Auswertung werden jeweils 200 Kanäle benützt, die nach einer Meßzeit von 20 Stunden total $5 \times 10^5 - 10^6$ Koinzidenzen enthalten. Die im folgenden angegebenen Resultate sind Mittelwerte aus mindestens 4 solchen «runs».

Leider ist die Zerlegung eines Spektrums in seine Komponenten nicht immer so eindeutig wie für die Beispiele in Figur 5.

Folgende Schwierigkeiten können auftreten:

- (1) Ein «best-fit» ist mit einer unterschiedlichen Anzahl von Komponenten möglich.
- (2) Bei kleiner Intensität einer kurzlebigen Komponente kann diese nicht mehr eindeutig aufgelöst werden. Der Grund dafür liegt sehr wahrscheinlich darin, daß die für die Auswertung benützte Faltungsfunktion nicht genau der wirklichen Auflösungsfunktion entspricht. Über ähnliche Schwierigkeiten berichten auch Petersen et al. [44].

In solchen Fällen ist die beste Observable sicher die mittlere Lebensdauer $\bar{\tau}$

$$\bar{\tau} \equiv \sum_i I_i \tau_i.$$

Sie hängt nur wenig von der Art der Zerlegung ab.

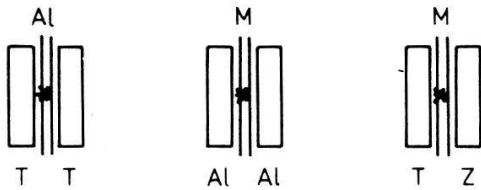
2.4. Annihilationen in der Quelle

Das Quellmaterial ($^{22}\text{NaCl}$) befindet sich zwischen zwei dünnen Kunststoff-Folien. Die Absorption der Positronen im Quellmaterial kann durch geeignete Präparation auf weniger als 1% reduziert werden. Der Anteil der Annihilationen in den Deckfolien ist jedoch nicht zu vernachlässigen. Dieser Anteil hängt nicht nur von der Dicke der Folien sondern auch vom Rückstreukoeffizienten der Probe ab.

Für Betastrahler mit einem kontinuierlichen Energiespektrum ist die Schwächung beim Durchgang durch den Absorber der Dicke d näherungsweise durch $I/I_0 = \exp[-(\mu/\rho)d]$ gegeben [47]. (μ/ρ = Massenabsorptionskoeffizient). Der Anteil der in den Folien annihilierenden Positronen P_f wird damit für dünne Folien und bei Berücksichtigung der Rückstreuung:

$$P_f = \alpha(1 + \beta)/[1 - \beta(1 - 2\alpha)]$$

mit $\alpha = (\mu/\rho)d$ und β = Rückstreukoeffizient im Probenmaterial. Für μ/ρ existieren recht unterschiedliche Angaben, die sich alle auf die Absorption von Elektronen beziehen [45, 46, 47]. P_f wurde deshalb direkt aus Positronenlebensdauermessungen bestimmt, was nach Bisi und Braicovich [48] mit den folgenden Proben- und Quellenanordnungen möglich ist:



Al: Aluminium, M: Melinex, T: Teflon, Z: Material mit der Kernladung Z, * Quellmaterial

Da sowohl für Teflon als auch für Melinex eine lange Lebensdauerkomponente beobachtet wird (3.7 ns für Teflon und 1.7 ns für Melinex), die in Metallen nicht auftritt, kann aus der Intensität dieser Komponente der Anteil der im Teflon oder Melinex annihilierenden Positronen bestimmt werden.

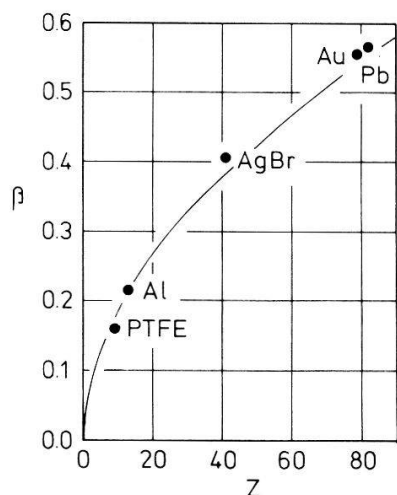
Aus diesen Messungen folgt $\mu/\rho = (3.4 \pm 0.3) \times 10^{-2} \text{ mg}^{-1} \text{ cm}^2$ für die Positronen aus einer ^{22}Na -Quelle. Zum gleichen Wert führt die Berechnung mit der von Evans [47] angegebenen Beziehung zwischen μ/ρ und der maximalen Beta-Energie E_m :

$$\frac{\mu}{\rho} [\text{g}^{-1} \text{ cm}^2] = \frac{17}{E_m^{1.14} [\text{MeV}]} \quad (15)$$

Die ebenfalls aus diesen Messungen bestimmten Rückstreukoeffizienten werden mit der von Bisi und Braicovich angegebenen Beziehung

$$\beta(Z) = 6 \times 10^{-2} \sqrt{Z} \quad (16)$$

recht gut wiedergegeben (Fig. 4). Bertolaccini und Zappa [49] finden eine ähnliche Z-Abhängigkeit für den Anteil der in den Deckfolien annihilierenden Positronen. Die von Mackenzie et al. [50] ebenfalls aus Positronenexperimenten (Dopplerverbreiterung) bestimmten Werte weichen nicht wesentlich von (16) ab.



Figur 4

Rückstreuoeffizient als Funktion der Kernladungszahl Z . — $\beta(Z) = 6 \times 10^{-2} \sqrt{Z}$. Die mittlere Kernladungszahl für Verbindungen wurde mit berechnet.

$$Z_{AnBm} = \sqrt{\frac{nZ_A^2 + mZ_B^2}{n + m}} \quad (17)$$

Für AgBr-Proben ($\beta = 0.41$) muß damit bei Verwendung von $6\text{-}\mu\text{m}$ -Melinex-folien ($\cong 0.83 \text{ mg cm}^{-2}$) folgender Anteil vom «rohen» Spektrum subtrahiert werden:

Anteil am gesamten Spektrum: 6.7%

Lebensdauerspektrum von Melinex (ICI):

$$\tau_1 = (400 \pm 20) \text{ ps}$$

$$\tau_2 = (1700 \pm 50) \text{ ps}$$

$$I_2 = (34 \pm 3)\%$$

Der Einfluß dieser Korrektur ist in Figur 5a zu sehen (zufällige Koinzidenzen $\simeq 5/\text{Kanal}$).

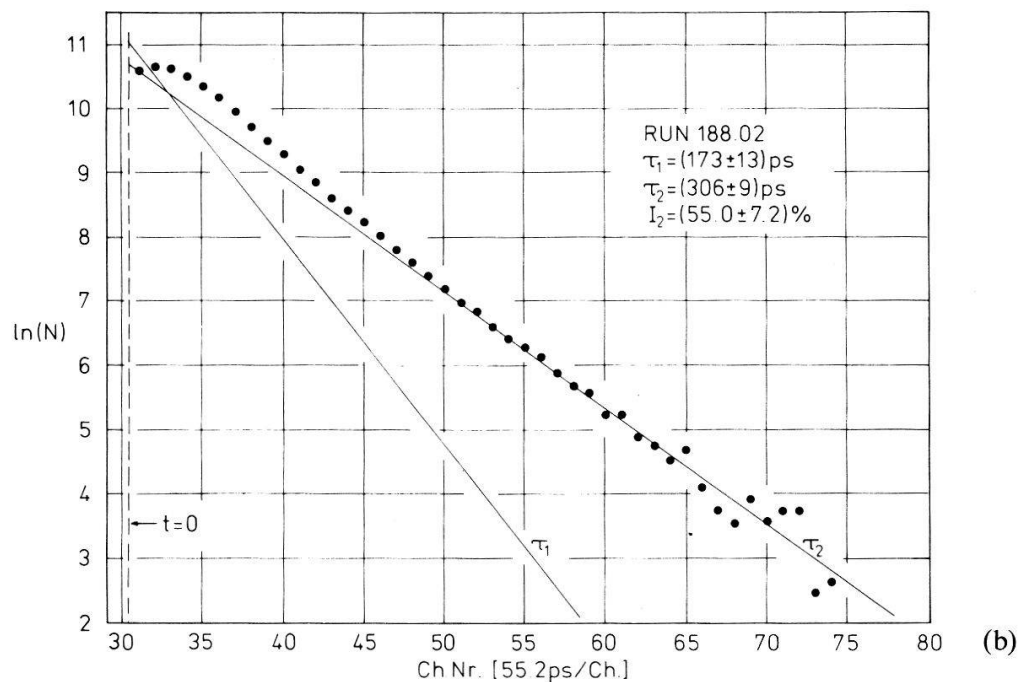
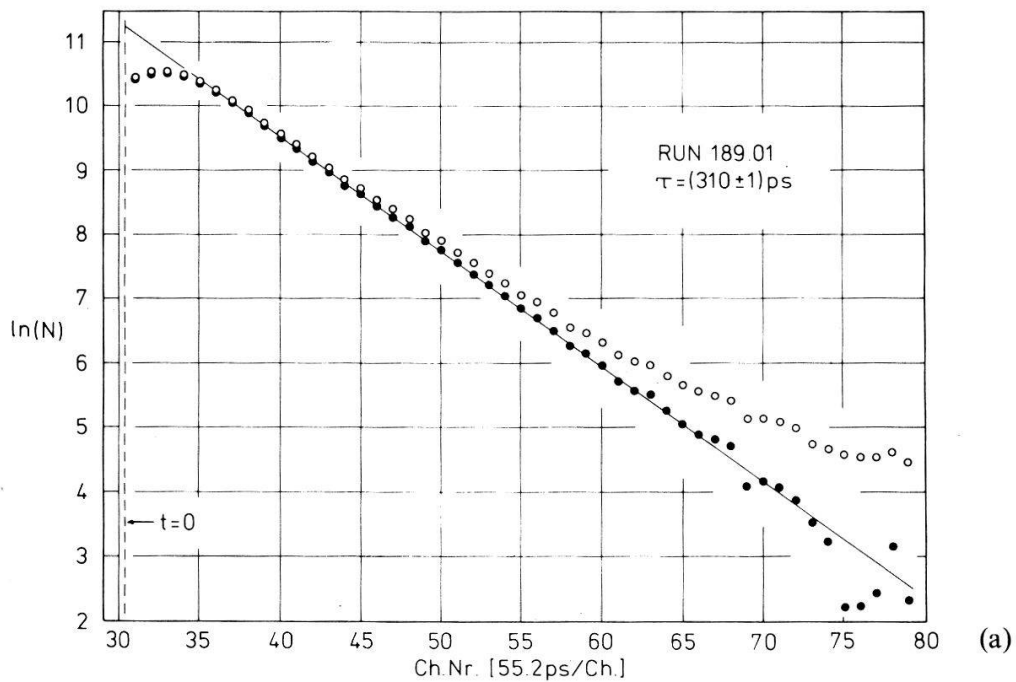
3. Messungen an Silberbromid

Für die in Tabelle 1 aufgeführten Proben wurde das Lebensdauerspektrum mit der beschriebenen Apparatur bei einer Zeitauflösung von 335 ps (FWHM) aufgenommen und mit POSITRONFIT ausgewertet. Probentemperatur während des Messungen: $(293 \pm 3) \text{ K}$.

3.1. Resultate (Fig. 6)

Die stabilste Größe, die aus einem Lebensdauerspektrum gewonnen werden kann, ist sicher die mittlere Lebensdauer $\bar{\tau}$, deren Wert nur wenig von der Art der Zerlegung abhängt (siehe auch Kap. 2.3.).

Da zunächst nicht klar ist, nach welchen Kriterien die Messungen geordnet werden sollen, wird eine etwas unkonventionelle Datstellung der Resultate gewählt: als Abszisse dient die integrale Größe $\bar{\tau}$, in der Ordinate sind Lebensdauer und



Figur 5

Typische Lebensdauerspektren für AgBr-Proben, ausgewertet mit POSITRONFIT. ○: «rohes» Spektrum, ●: zufällige Koinzidenzen und Anteil der Annihilationen in den Deckfolien der Quelle subtrahiert. (a) AgBr (300 ppm Pb); (b) AgBr (100 ppm J).

Intensität der Komponenten aufgetragen, die zu diesem $\bar{\tau}$ -Wert führen. Eine zweite integrale Größe, die mittlere Annihilationsrate $\bar{\lambda}$, ist ebenfalls als Funktion von $\bar{\tau}$ dargestellt, da $\bar{\lambda}$ im Gegensatz zu $\bar{\tau}$ stark von der Art der Zerlegung des Lebensdauerspektrums abhängt. (Nicht, oder nicht richtig aufgelöste kurzlebige Komponenten können den Wert von $\bar{\lambda}$ verfälschen.)

Tabelle 1
Liste der AgBr-Proben. Die Probennummerierung entspricht den Zahlen in Figur 6

Abschnitte von selbstgezüchteten Kristallen:

- 1: gepreßt und getempertes AgBr-MERCK-LAB-Pulver.
 - 2–5: gezüchtet mit der Stöber-Methode [51], Ausgangsmaterial AgBr MERCK LAB, getempert.
 - 6–8: AgBr MERCK LAB, zonengeschmolzen, getempert.
6, 7: Anfang des Stabes, 8: Ende des Stabes.
 - 9: AgBr MERCK LAB, zonengeschmolzen, im Bromdampf (≈ 100 Torr) getempert.
 - 10: AgBr-MERCK-SELECTIPUR-Pulver, gepreßt und getempert.
 - 11: AgBr MERCK SELECTIPUR, zonengeschmolzen und getempert.
-

Abschnitte von einem am MAX-PLANCK-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart mit der Bridgman-Methode gezüchteten Kristall. Ausgangsmaterial AgBr MERCK LAB:

- 12, 13: getempert.
 - 14: im Bromdampf (≈ 500 Torr) getempert.
 - 15: im Bromdampf (≈ 100 Torr) aufgeschmolzen, unter Argon getempert.
-

Proben von der CIBA-GEIGY Photochemie A.G. in Fribourg:

- 16, 17: nach der «Tropfenmethode» [52] aus den Elementen hergestellt.
- 18, 19: aus der Schmelze gezogen, enthalten 300 molppm Pb.
- 20–27: nach der Bridgman-Methode gezüchtet, das Ausgangsmaterial wurde nach der Tropfenmethode hergestellt und die Dotierungen der Schmelze beigegeben (in der Form von AgJ, CdBr₂ oder CuBr)

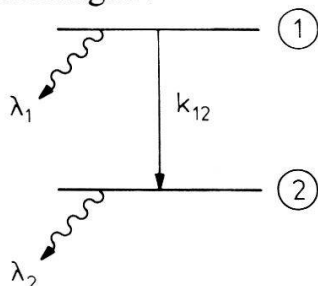
Nominelle Dotierungskonzentration in molppm

- | | | |
|---------------|------------------------------|-----------------------------|
| 20: 10 ppm J | 22: 1 ppm Cd ⁺⁺ | 25: 1 ppm Cu ⁺ |
| 21: 100 ppm J | 23: 10 ppm Cd ⁺⁺ | 26: 10 ppm Cu ⁺ |
| | 24: 100 ppm Cd ⁺⁺ | 27: 100 ppm Cu ⁺ |
-

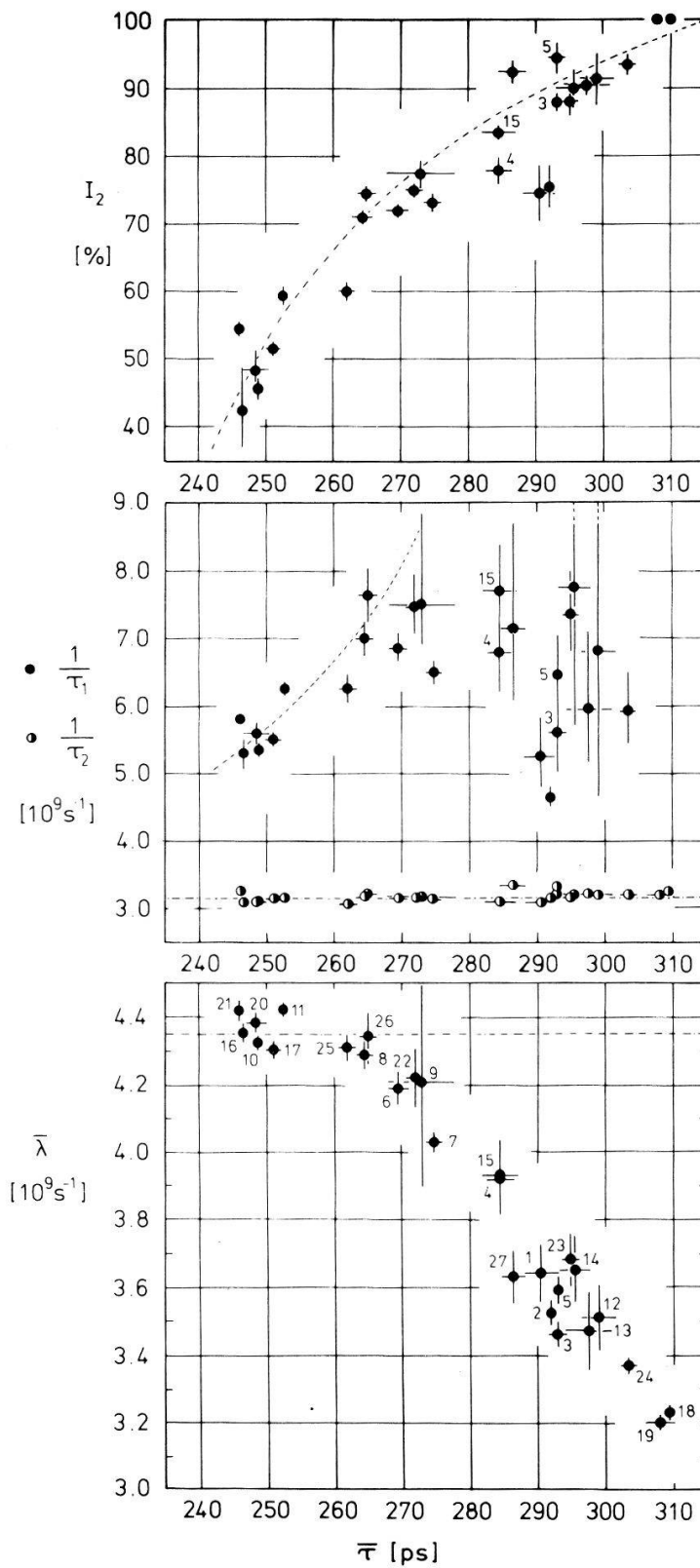
3.2. Diskussion

Falls $1/\tau_1$ und $1/\tau_2$ direkt den Annihilationsraten aus Zuständen unterschiedlicher Elektronendichte zugeordnet werden, d.h. daß keine Übergänge zwischen diesen Zuständen möglich sind, dann sind die höchsten $1/\tau_1$ -Werte nur durch die Anwesenheit großer Silbercluster metallischer Dichte zu erklären. Kleine Silberkolloide können in geringer Konzentration durchaus auch in gut getemperten unbelichteten Proben vorhanden sein. Das Lebensdauerspektrum ändert sich aber nicht, wenn durch Blichtung Silberkolloide in großer Zahl erzeugt werden (Fig. 7).

Gegen die Interpretation von $1/\tau_1$ als Annihilationsrate in Silberclustern sprechen auch die Lebensdaueremessungen von Kelly und Quick [7] an AgBr-Mikrokristallen, bei denen durch die Wahl der Ag-Konzentration bei der Fällung ein Silberüberschuß eingebaut wurde. Diese Messungen zeigen nur eine schwach Abhängigkeit von der Ag-Konzentration und die kürzeste beobachtete Lebensdauer ist zudem ≈ 300 ps, also überhaupt nicht vergleichbar mit τ_1 in Figur 6. Daher wird das folgende Modell vorgeschlagen:



① entspricht den freien, thermalisierten Positronen, die mit der Rate λ_1 aus diesem «Zustand» annihilieren können oder mit der Rate k_{12} in den Zustand ② übergehen und dort mit der Rate λ_2 annihilieren. Für dieses Modell muß vorausgesetzt werden, daß die Positronen in ② stärker an den Kristall gebunden sind als die freien Positronen.



Figur 6
 Resultate der Auswertung mit POSITRONFIT für die Proben nach Tabelle 1. — — —: mit (18) berechneter Verlauf von $1/\tau_1$ und I_2 . — — —: für diese Rechnung benutzte Werte für λ_1 und λ_2 .

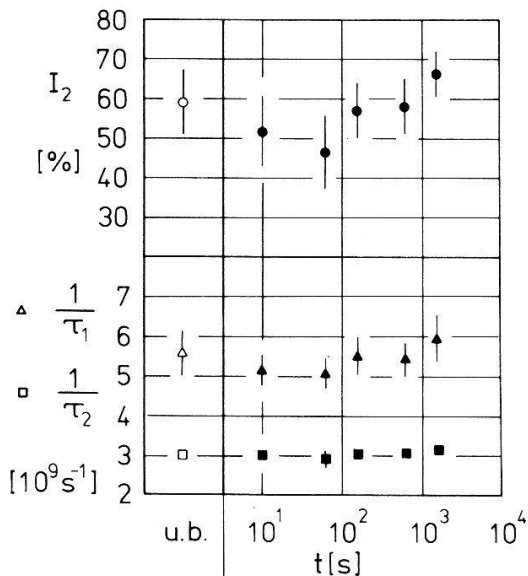
Mit den Anfangsbedingungen $N_1(t=0) = 1$ und $N_2(t=0) = 0$ (N_i = Besetzungszahl des Zustandes i) ergibt sich folgendes Lebensdauerspektrum:

$$P(t) = J_1 \mu_1 \exp(-\mu_1 t) + J_2 \mu_2 \exp(-\mu_2 t) \quad (18)$$

mit $\mu_1 = \lambda_1 + k_{12}$

$$\mu_2 = \lambda_2$$

$$J_2 = k_{12}/(\mu_1 - \mu_2), J_1 + J_2 = 1$$



Figur 7

Einfluß der Belichtung auf das Lebensdauerspektrum der Positronen in nominell reinem polykristallinem AgBr. u.b.: unbelichtet. Daneben die gleiche Probe nach verschiedenen Belichtungszeiten t . Lichtquelle: Hg-Dampf-Lampe mit 436-nm-Filter (Filtraflex K2). Intensität auf der Probe: $\approx 0.3 \text{ mWcm}^{-2}$.

Die Bezeichnungen J and μ werden hier gebraucht um diese Modellgrößen von den gemessenen Größen I und τ zu unterscheiden.

Beim Vergleich dieses Modells mit den Messungen in Figur 6 muß berücksichtigt werden, daß sehr kurzlebige, schwache Lebensdauerkomponenten nicht notwendigerweise richtig aufgelöst werden. Bei der Auswertung der Spektren zeigte sich, daß für $\tau_1 \lesssim 130 \text{ ps}$ und $I_1 \lesssim 25\%$ (was $\bar{\tau} \lesssim 265 \text{ ps}$ entspricht) die numerische Korrelation zwischen τ_1 und I_2 sehr stark wird. Daher soll die Zuordnung von τ_1 , τ_2 und I_2 zu den Modellparametern für die Messungen mit $\bar{\tau} \leq 265 \text{ ps}$ und für die mit $\bar{\tau} > 265 \text{ ps}$ separat ausgeführt werden:

$\bar{\tau} \leq 265 \text{ ps}$: τ_1 wird ohne Schwierigkeiten aufgelöst, also: $1/\tau_1 = \lambda_1 + k_{12}$, $1/\tau_2 = \lambda_2$, $I_2 = J_2$. Die mittlere Annihilationsrate $\bar{\lambda}$ ist damit gleich λ_1 .

$\bar{\tau} > 265 \text{ ps}$: τ_1 wird nicht richtig aufgelöst, also: $1/\tau_1 < \lambda_1 + k_{12}$, $1/\tau_2 = \lambda_2$, $I_2 \neq J_2$ und damit: $\bar{\lambda} < \lambda_1$.

Im folgenden wird angenommen, daß λ_1 für alle Proben konstant ist und aus den Messungen mit $\bar{\tau} \leq 265 \text{ ps}$ entnommen werden kann. Diese Annahme kann nicht bewiesen werden, es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß sich λ_1 gerade dort ändern sollte, wo die Schwierigkeiten mit der Auflösung von τ_1 beginnen.

3.3. Die Interpretation von λ_1 , λ_2 und k_{12}

Die Winkelkorrelationsmessungen von Herlach und Oggenfuss an AgBr [53] zeigen eine breite gaußförmige Verteilung, die der Annihilation mit core-Elektronen zugeordnet werden kann und eine annähernd parabelförmige Verteilung, die damit erklärt wird, daß pro AgBr-«Molekül» $\simeq 8$ Elektronen ins Valenzband abgegeben werden. Es liegt daher nahe, die Beziehung (8) auch auf polare Substanzen auszuweiten, d.h. das ionische Modell von Bertolaccini et al. durch die Berücksichtigung der core-Annihilationen zu erweitern. Die Annihilationsrate der freien Positronen aus dem Zustand ① wird damit:

$$\lambda_1 = \lambda_0 + \pi r_0^2 c n (\xi_v f_v + \xi_c f_c). \quad (19)$$

Eine Abschätzung von f_c/f_v liefert der entsprechende Wert für metallisches Silber, da die Abstände des d-Bandes vom Leitungsband im Metall und in AgBr vergleichbar sind [54, 55]. Mit (6) folgt aus den Messungen von Mackenzie et al. [15] $f_c/f_v = 0.57$. Wird dieser Wert zusammen mit $\xi_v = 8$, $\xi_c = 10$, $\lambda_1 = 4.35 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ in (19) eingesetzt, ergibt sich $f_v = 1.1$, was gut zu f_v für Si oder Ge paßt, wenn man den etwas größeren mittleren Bandabstand in AgBr berücksichtigt (Siehe dazu auch Kap. 1.2.).

Falls der Zustand ② Positronen zugeordnet wird, die vorwiegend bei den Anionen lokalisiert sind, folgt λ_2 aus λ_1 durch Vernachlässigung des core-Anteils:

$$\lambda_2 = \lambda_0 + \pi r_0^2 c n \xi_A f_A \quad (\text{A: Anion}). \quad (20)$$

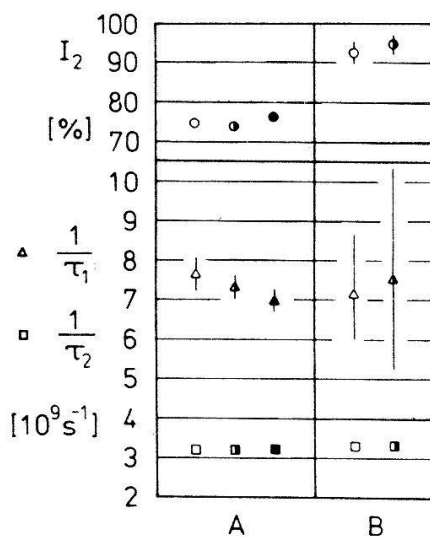
Mit $\xi_A = \xi_v = 8$ und $f_A = f_v = 1.1$ wird λ_2 mit $3.34 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ etwas größer als der experimentelle Wert von $3.16 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Es ist aber nicht möglich, daraus auf $\xi_A < \xi_v$ oder $f_A < f_v$ zu schließen; dazu ist der Ansatz (19) zu grob und die Bestimmung von f_c/f_v aus den Metallmessungen zu unsicher. Eine Verbesserung von (19) und (20) ließe sich sicher dadurch erreichen, daß der Beitrag der Br-4s-Elektronen separat behandelt wird, da das s-Band energetisch wesentlich unter dem p-Band liegt. Der Zusammenhang zwischen der Bandstruktur und dem Enhancementfaktor ist dazu aber zu wenig bekannt. Weitere Lebensdauermessungen an polaren Substanzen mit stark kovalentem Bindungsanteil könnten hier mehr Klarheit schaffen.

Falls k_{12} als Einfangrate in Kationleerstellen interpretiert wird, wie dies von Brandt et al. [56, 57, 58] für Alkalihalogenide vorgeschlagen wurde, entspricht λ_2 der Annihilationsrate mit den Elektronen der die Leerstelle umgebenden Anionen. Nach Kelly [4] verhindert aber die große Dielektrizitätskonstante des Silberbromids eine Lokalisierung des Positrons in der unmittelbaren Umgebung des Defektes, λ_2 sollte sich daher nur um $\simeq 1\%$ von der «bulk»-Annihilationsrate λ_1 unterscheiden. Auch die folgenden, experimentellen Tatsachen sprechen gegen diese Interpretation:

- (1) k_{12} nimmt zwar mit zunehmender Cd^{++} -Konzentration zu (Proben 22, 23 und 24 in Fig. 6), steigt aber auch bei einer Dotierung mit Cu^+ (25, 26 und 27 in Fig. 6). Da Cu^+ nach Müller [59] bei Raumtemperatur auf regulären Gitterplätzen eingebaut ist, sollte diese Dotierung mit einem einwertigen Kation nicht zu einer Erhöhung der Silberleerstellenkonzentration führen. Aus den Photolumineszenzmessungen von Hediger [60] an gleich hergestellten Proben kann geschlossen werden, daß das Kupfer mindestens zum größten Teil als Cu^+ eingebaut ist.
- (2) Die funkenmassenspektrographischen Analysen zeigen, daß auch in Proben

mit kleinem k_{12} große Verunreinigungskonzentrationen auftreten können [61].

- (3) Cu^{++} -Zentren, die durch die Belichtung Cu^+ haltiger AgBr-Kristalle erzeugt wurden, haben keinen Einfluß auf das Lebensdauerspektrum (Fig. 8).
- (4) Die Dotierung mit Jod ergibt ebenfalls keine Änderung von k_{12} (Proben 20 und 21 in Fig. 6), obwohl der erhöhte Raumbedarf des J^- zu einer bevorzugten Lückenanhäufung in der unmittelbaren Nachbarschaft der Fremdionen und damit zu einer Störung des Frenkelgleichgewichts führt.
- (5) Die großen Positronenlebensdauern die Kelly [4] in sehr reinen AgBr-Kristallen (< 1 mol ppm mehrwertige Metallverunreinigungen) findet, lassen sich nur mit einem Einfang der Positronen in Kationleerstellen erklären, falls diese Kristalle mindestens 100 ppm mehrwertige Metalle enthalten.



Figur 8

Einfluß der Belichtung Cu^+ haltiger AgBr-Kristalle auf das Lebensdauerspektrum der Positronen. A: AgBr (10 ppm Cu^+); B: AgBr (100 ppm Cu^+); □ △ ○: unbelichtet; ■ ▲ ●: 200 s mit 0.3 mWcm^{-2} (436 nm) belichtet; ■ ▲ ●: 500 s belichtet.

Einen möglichen Weg zum Verständnis der Übergangsrate zeigt aber der Zusammenhang zwischen der mittleren Positronenlebensdauer und der Häufigkeit von Molekülonen im Funkenmassenplasma. Für Proben mit kleinem $\bar{\tau}$ (entsprechend kleinem k_{12}) wurden im Massenspektrum große Konzentrationen von AgBr^+ und Br_2^+ beobachtet [61].

Für das Auftreten von Matrixmolekülonen ist sehr wahrscheinlich eine Störung der Bindungsverhältnisse verantwortlich. Durch eine Verkleinerung der Ladungsasymmetrie zwischen Kation und Anion, d.h. einer lokalen Bevorzugung kovalenter Bindung, könnte die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Molekülonen erhöht werden. λ_1 wäre damit die Annihilationsrate in solchen «gestörten» Gebieten. Die Tatsache, daß der große Wert, der für λ_1 gefunden wurde, durch die Berücksichtigung von Annihilationen mit Silber-d-Elektronen erklärt werden kann, paßt sehr gut in dieses Bild. k_{12} entspricht danach der Übergangsrate der Positronen in ungestörte Kristallgebiete, in denen sie mit der «ionischen» Rate λ_2 annihilieren.

Ein Modell mit einer mit k_{12} vergleichbaren «detrapping» Rate k_{21} kann die

beobachtete Konstanz von τ_2 nicht erklären. Das Positron muß daher im Zustand ② stärker an den Kristall gebunden sein als im Zustand ①. Diese Energiedifferenz kann neben der Anregung von Schwingungen des ungestörten Gitters auch durch die Streuung der Positronen an Verunreinigungen abgegeben werden. k_{12} wird damit einerseits durch das Ausmaß der »Störung« und andererseits durch die Konzentration der Streuzentren bestimmt.

Mit dieser Vorstellung einer Störung der Bindungsverhältnisse in Richtung eines stärker kovalenten Anteils kann zwar der Zusammenhang zwischen den Lebensdauermessungen und dem Auftreten von Matrixmolekülonen im Funkenmassenplasma plausibel gemacht werden, die Ursache und die Natur dieser Störung bleiben aber unklar. Einen Hinweis für die Lösung dieses Problems könnte die beobachtete Abhängigkeit von der Zuchtmethode geben: Die Molekülkonzentration ist für Kristalle, die mit der Stöber- oder Bridgman-Methode gezüchtet wurden, durchwegs kleiner als für Kristalle vergleichbarer Reinheit die durch Elementarsynthese hergestellt wurden.

Herrn Prof. Dr. F. Heinrich möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und deren Förderung herzlich danken.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. J. T. Muheim für die massenspektrographischen Analysen und für klärende Diskussionen.

Den Herren Dr. P. Junod und H. Walliser von der CIBA-GEIGY Photochemie AG in Fribourg, Herrn Dr. E. Schönherr und Fräulein G. Müller vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart danke ich für die Kristalle die sie mir zur Verfügung stellten.

Herrn M. Racheter und Herrn R. Spring bin ich für die Ausführung der mechanischen Arbeiten und meinen Kollegen für kritische Diskussionen dankbar.

Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung hat diese Arbeit finanziell unterstützt.

LITERATUR

Einen Überblick über die Methode der Positronenannihilation gibt West in: R. N. West, *Advances in Physics* 22, 263 (1973).

- [1] R. E. BELL und R. L. GRAHAM, *Phys. Rev.* 90, 644 (1953).
- [2] S. DANNEFAER, G. W. DEAN und B. G. HOGG, *Phys. Rev.* 13B, 3715 (1976).
- [3] S. COVA, A. DUPASQUIER und M. MANFREDI, *Nuovo Cimento* B47, 263 (1967).
- [4] T. M. KELLY, *Phot. Sc. E.* 17, 201 (1973).
- [5] I. I. BARDYSHEV, V. I. GOLDANSKII und A. D. MOKRUSHIN, *Sov. Phys. Sol. St.* 14/3, 803 (1972).
- [6] A. GAINOTTI, *Phys. Lett.* 43A, 405 (1973).
- [7] T. M. KELLY und N. R. QUICK, *J. Appl. Phys.* 46, 3278 (1975).
- [8] J. C. GARG und B. L. SARAF, *J. Phys. Soc. Jap.* 27, 1695 (1969).
- [9] J. C. GARG und B. L. SARAF, *J. Phys. Soc. Jap.* 27, 1697 (1969).
- [10] J. C. GARG und B. L. SARAF, *Phys. Lett.* 30A, 369 (1969).
- [11] W. BRANDT und J. REINHEIMER, *Phys. Lett.* 35A, 109 (1971).
- [12] W. BRANDT, *Appl. Phys.* 5, 1 (1974).
- [13] H. WEISBERG und S. BERKO, *Phys. Rev.* 154, 249 (1967).
- [14] I. K. MACKENZIE, T. E. JACKMAN und N. THRANE, *Phys. Rev. Lett.* 34, 512 (1975).
- [15] I. K. MACKENZIE, T. E. JACKMAN und P. C. LICHTENBERGER, *Appl. Phys.* 9, 259 (1976).
- [16] P. HAUTOJÄRVI, *Sol. St. Comm.* 11, 1049 (1972).
- [17] P. KUBICA und A. T. STEWART, *Phys. Rev. Lett.* 34, 852 (1975).
- [18] W. TRIFTSHÄUSER, *Phys. Rev.* 12B, 4634 (1975).

- [19] S. M. KIM und A. T. STEWART, *Phys. Rev.* **11B**, 2490 (1975).
- [20] P. COLOMBINO, B. FISCELLA und L. TROSSI, *Nuovo Cimento* **31**, 950 (1964).
- [21] E. KURAMOTO, S. TAKEUCHI, N. NOGUCHI, T. CHIBA und N. TSUDA, *Appl. Phys.* **4**, 41 (1974).
- [22] M. DORIKENS, C. DAUWE und L. DORIKENS-VAUPRAET, *Appl. Phys.* **4**, 271 (1974).
- [23] P. SEN und C. SEN, *J. Phys.* **C7**, 2776 (1974).
- [24] R. FIESCHI, A. GAINOTTI, C. GHEZZI und M. MANFREDI, *Phys. Rev.* **175**, 383 (1968).
- [25] M. NOGUCHI, T. CHIBA, T. MITSUHASHI und N. TSUDA, *J. Phys. Soc. Jap.* **33**, 572 (1972).
- [26] W. BRANDT und J. REINHEIMER, *Phys. Rev.* **2B**, 3104 (1970).
- [27] M. BERTOLACCINI, A. BISI, G. GAMBARINI und L. ZAPPA, *J. Phys.* **4C**, 734 (1971).
- [28] A. BISI, A. FIORENTINI und L. ZAPPA, *Phys. Rev.* **131**, 1023 (1963).
- [29] C. BUSSOLATI, A. DUPASQUIER und L. ZAPPA, *Nuovo Cimento* **52B**, 529 (1967).
- [30] M. BERTOLACCINI und A. DUPASQUIER, *Phys. Rev.* **1B**, 2896 (1970).
- [31] P. HAUTOJÄRVI und P. JAUHO, *Physics of Impurity Centres in Crystals* (Academy of Science of the Estonian SSR, Tallin) p. 645 (1972).
- [32] K. P. SINGH, R. M. SINGRU, M. S. TOMAR und C. N. RAO, *Phys. Lett.* **32A**, 10 (1970).
- [33] W. BRANDT und H. F. WAUNG, *Phys. Rev.* **3B**, 3432 (1971).
- [34] W. C. MALLARD und F. H. HSU, *Phys. Lett.* **38A**, 164 (1972).
- [35] P. HAUTOJÄRVI, R. NIEMINEN, *Phys. St. Sol.* **56B**, 421 (1973).
- [36] A. DUPASQUIER, *Nuovo Cimento Lett.* **4**, 13 (1970).
- [37] S. DANNEFAER, G. TRUMPY und R. M. J. COTTERILL, *J. Phys.* **7C**, 1261 (1974).
- [38] F. H. HSU, W. C. MALLARD und J. H. HADLEY Jr., *Appl. Phys.* **4**, 83 (1974).
- [39] R. NIEMINEN, P. HAUTOJÄRVI und P. JAUHO, *Appl. Phys.* **5**, 41 (1974).
- [40] D. A. GEDCKE und W. J. McDONALD, *Nucl. Instr. Meth.* **55**, 377 (1967).
- [41] D. A. GEDCKE und W. J. McDONALD, *Nucl. Instr. Meth.* **58**, 253 (1968).
- [42] P. KIRKEGAARD und M. ELDRUP, *2nd Int. Conf. Pos. Ann.* (1971).
- [43] P. KIRKEGAARD und M. ELDRUP, *Comp. Phys. Comm.* **3**, 240 (1972).
- [44] K. PETERSEN, N. THRANE, G. TRUMPY und R. W. HENDRICKS, *Appl. Phys.* **10**, 85 (1976).
- [45] G. I. GLEASON, J. D. TAYLOR und D. L. TABERN, *Nucleonics* **8/5** (May), 12 (1951).
- [46] L. KATZ und A. S. PENFOLD, *Rev. Mod. Phys.* **24**, 28 (1952).
- [47] R. D. EVANS, *The Atomic Nucleus*, McGraw-Hill, New York (1955).
- [48] A. BISI und L. BRAICOVICH, *Nucl. Phys.* **58**, 171 (1964).
- [49] M. BERTOLACCINI und L. ZAPPA, *Nuovo Cimento* **52B**, 487 (1967).
- [50] I. K. MACKENZIE, C. W. SHULTE, T. JACKMAN und J. L. CAMPBELL, *Phys. Rev.* **7A**, 135 (1973).
- [51] F. STÖBER, *Z. Krist.* **61**, 299 (1925).
- [52] P. JUNOD, B. KILCHÖR und H. WALLISER, *J. Cryst. Growth*, **10**, 144 (1971).
- [53] D. HERLACH und A. OGGENFUß, nicht veröffentlicht.
- [54] Y. BAER, P. F. HEDÉN, J. HEDMAN, M. KLASSON, C. NORDLING und K. SIEGBAHN, *Sol. St. Comm.* **8**, 517 (1970).
- [55] M. G. MASON, *Phys. Rev.* **11B**, 5094 (1975).
- [56] W. BRANDT in 'Positron Annihilation', A. T. Stewart und L. O. Roellig (Editors), Academic Press, New York (1967) p. 178.
- [57] W. BRANDT, H. F. WAUNG und P. LEVY in 'Proceeding of an International Symposium on Color Centers in Alkali Halides' Rom, 1968 (Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rom, Italien, 1968) p. 48.
- [58] W. BRANDT, H. F. WAUNG und P. W. LEVY, *Phys. Lett.* **26**, 496 (1971).
- [59] P. MÜLLER, *Phys. St. Sol.* **12**, 775 (1965).
- [60] H. HEDIGER, Dissertation, Univ. Freiburg (Schweiz) 1975.
- [61] J. T. MUHEIM, H. SURBECK, *Helv. Phys. Acta* **48**, 446 (1975).
- [62] H. SURBECK, *Helv. Phys. Acta* **49**, 736 (1976).

