Helvetica Physica Acta
52 (1979)
2
Einfang von Positronen in Vakanzen in Pb-TI-Legierungen
Heinrich, F. / Zimmermann, U.

#### 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. <u>Mehr erfahren</u>

#### **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. <u>En savoir plus</u>

#### 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. <u>Find out more</u>

## Download PDF: 07.08.2025

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

# Einfang von Positronen in Vakanzen in Pb-Tl-Legierungen

## F. Heinrich und U. Zimmermann

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

#### (11. I. 1979)

Abstract. The peak height of the 2-quanta angular correlation function of positrons annihilating in Pb–Tl-alloys (0, 25, 50, 60, 65, 68, 72 and 100% Tl) has been measured as a function of temperature between room temperature to near the melting point. Between 0 and 87.5 at.% Tl this binary system forms solid solutions with fcc structure. The physical properties of these alloys are simple: The ions  $Tl^{+3}$  and  $Pb^{+4}$  are isoelectronic. The lattice constant, electrical resistivity and other parameters vary slowly in the full range of concentration and temperature, mentioned above. One of the components (Pb) is known to show pronounced positron trapping whereas in thallium trapping effects have not been observed.

The experimental data are discussed in the framework of the model of Bergersen and Stott for the trapping of positrons by monovacancies in metals. The most striking result is that the trapping effect disappears abruptly at a Tl-concentration of 70%. The monovacancy formation energies have been calculated using the trapping model and the semiempirical method given by MacKenzie and Lichtenberger. The values obtained by these two methods show distinct differences.

Several conditions, the validity of the simple trapping model relies on, are discussed with respect to the measured data. Taking into account that positrons can also be trapped from prethermalized states leads to slightly lower values for the vacancy formation energy.

The abrupt disappearance of the trapping effect at 70% Tl is qualitatively explained using a simple model which takes trapping in different kinds of vacancies into account. It is assumed that a lattice relaxation at the vacancies makes both the binding energy of the positron and the vacancy formation energy to depend on the Tl-concentration.

## I. Einführung

Die bei Positronenannihilationsexperimenten auftretenden Messgrössen (Winkelkorrelationsfunktion, Lebensdauer- und Dopplerspektren) hängen in vielen Fällen empfindlich von der Defektstruktur des Festkörpers ab. Von Vakanzen in Metallen können thermalisierte Positronen eingefangen werden (Trapping) und mit der Vakanz einen gebundenen Zustand bilden (Uebersichtsartikel: A. Seeger [1] und W. Triftshäuser [2]). Die Dichte der Leitungs- und Coreelektronen, die einem eingefangenen Positron als Annihilationspartner zur Verfügung stehen, und die Impulsverteilung der annihilierenden  $e^+e$ -Paare kann bei Metallen erheblich von den entsprechenden Werten im ungestörten Kristall abweichen: Für eingefangene Positronen ist die Annihilationswahrscheinlichkeit mit den gebundenen Elektronen ('Core-Annihilation') kleiner, mit Leitungselektronen grösser als im 'bulk'. Bei Winkelkorrelationsexperimenten äussert sich dies durch eine mit wachsender Vakanzkonzentration zunehmende Koinzidenzrate beim Korrelationswinkel Null ('Peakköhe' = PH). Bei Messungen des 511 keV-Linienprofils nach der Dopplermethode beobachtet man eine entsprechende Linienverschärfung. In den Lebensdauerspektren tritt eine zusätzliche langlebige Komponente auf, deren relative Intensität mit der Vakanzkonzentration zunimmt. Im thermischen Gleichgewicht ist die Vakanzkonzentration stark von der Temperatur abhängig. Dies führt zu einem S-förmigen Verlauf der Peakhöhe als Funktion der Temperatur: Unterhalb einer gewissen Schwellentemperatur ist die Vakanzkonzentration so klein, dass praktisch keine Positronen eingefangen werden; oberhalb dieser Schwellentemperatur steigt die Peakhöhe an und geht bei hohen Temperaturen asymptotisch in einen Sättigungswert über; Sättigung bedeutet: Alle Positronen sind in Vakanzen eingefangen. Aus den sog. 'S-Kurven' lassen sich die Vakanzbildungsenergien bestimmen.

Gegenüber den 'klassischen Methoden' Vergleich (z.B. der Gitterkonstantenänderung mit der makroskopischen Längenänderung) bietet diese Methode wesentliche Vorteile: Bei den meisten Metallen liegen die Schwellentemperatur und der Temperaturbereich maximaler Empfindlichkeit weit unterhalb des Schmelzpunktes, während die klassischen Methoden erst bei viel höheren Temperaturen empfindlich werden. So liegt z.B. Bei Aluminium die Schwellentemperatur bei ca. 180°C und das Gebiet maximaler Empfindlichkeit bei ca. 300°C, die klassischen Methoden sind dagegen nur oberhalb von 400°C anwendbar (vergl. [1] Fig. 1). Da bei hohen Temperaturen Vakanzagglomerate entstehen können, führen die klassischen Methoden häufig zu erheblichen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Bildungsenergien.

Der Trapping-Effekt tritt allerdings bei gewissen Metallen (z.B. Alkalimetalle,  $\beta$ -Sn, Tl, Hg, Ga, Sb und Bi) nicht auf. Es schien daher interessant, ein binäres Legierungssystem zu untersuchen, bei dem der eine Legierungspartner (Pb) einen starken, der andere (Tl) aber keinen Einfangeffekt zeigt. Das System Pb-Tl erfüllt diese Bedingung und zeichnet sich durch eine Reihe für die Experimente und deren Interpretation vorteilhafter Eigenschaften aus:

- Die Ionen  $Tl^{+3}$  und  $Pb^{+4}$  besitzen gleiche Elektronenkonfiguration.
- Das System bildet zwischen 0 und 87.5 at.% Tl eine feste Lösung mit der kubischen Struktur des reinen Bleis (fcc) (Y.-C. Tang und L. Pauling [3]). Bei 75 und 87.5 at.% Tl existieren geordnete Phasen: PbTl<sub>3</sub> und PbTl<sub>7</sub>.
- Die Aenderung der Gitterkonstanten mit der Tl-Konzentration ist gering (ca. 2%) und zudem sehr genau bekannt [3].
- Zwischen 0 und 75 at.% Tl fallen die Liquidus- und die Soliduskurve fast zusammen und steigen von 327°C (reines Blei) bis zu einem flachen Maximum von 380°C bei ca. 65% Tl beinahe linear an.

Für die Messungen wurde eine  $2\gamma$ -Winkelkorrelationsapparatur mit starrem Korrelationswinkel Null (Peakhöhen-Methode) und relativ breiter Winkelauflösung gebaut. Sie verbindet hohe mechanische Stabilität mit einer guten statistischen Zählausbeute. Die Peakhöhen-Methode wurde gegenüber der  $e^+$ -Lebensdauerspektroskopie bevorzugt, weil kürzlich von S. C. Sharma, S. Berko und W. K. Warburton [4] am Beispiel des Bleis gezeigt wurde, dass die aus Lebensdauerspektren bestimmten Werte für Vakanzbildungsenergien stark vom Auswertungsverfahren abhängen.

## II. Grundlagen

Typische für Annihilationsexperimente verwendete radioaktive Quellen wie <sup>22</sup>Na, <sup>64</sup>Cu, <sup>58</sup>Co u.a. emittieren Positronen mit einer Grenzenergie von einigen 100 keV. Positronen dieser Energie werden beim Eindringen in Materie durch Bremsstrahlungs- und Ionisationsverluste so rasch (ca.  $3 \cdot 10^{-15}$  s) auf Energien von einigen eV abgebremst, dass praktisch keine Annihilationen während dieser Zeit stattfinden können (W. Heitler [5]). Nach G. E. Lee-Whiting [6] und J. P. Carbotte und H. L. Arora [7] erfolgt die weitere Abbremsung durch Stösse mit Leitungselektronen und beansprucht bis zur Thermalisierung die Zeit von  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  s. Da die Lebensdauer der Positronen in Metallen grösser als  $10^{-10}$  s ist, sind praktisch alle Positronen im Annihilationsmoment thermalisiert. A. T. Stewart und J. B. Shand [8] und S. Kim, A. T. Stewart und J. P. Carbotte [9] finden dieses Verhalten bei den Alkalimetallen bis hinunter zu Temperaturen von 100-200 K bestätigt. Neuere Experimente von P. Kubica und A. T. Stewart [10] zeigen, dass bei Na, K, Mg und Al die Thermalisierung sogar bis zu Temperaturen von ca. 10 K gewährleistet ist. Dies bestätigt die Annahme von A. Perkins und J. P. Carbotte [11], dass  $e^+$ -Phonon-Wechselwirkungen in der Schlussphase des Abbremsvorganges eine wesentliche Rolle spielen. Bei Metallen darf man daher davon ausgehen, dass im Bereich zwischen Zimmertemperatur und Schmelzpunkt der  $e^+$ -Impuls viel kleiner als der Impuls der Elektronen ist. Der Schwerpunktsimpuls des annihilierenden  $e^+e^-$ -Paares ist gleich dem Gesamtimpuls der beim Annihilationsprozess emittierten Quanten und entspricht daher im wesentlichen dem Impuls des Elektrons.

Nach R. A. Ferrell [12] findet in Metallen keine Positroniumbildung statt. Die Häufigkeit von  $2\gamma$ -Annihilationen von freien Partnern ist nach A. Ore und J. L. Powell [13] um einem Faktor 370 grösser als die der  $3\gamma$ -Annihilation. Im folgenden werden daher ausschliesslich 2-Quantenannihilationsprozesse betrachtet.

## (a) Der Einfluss von Defekten

Die beobachtete Veränderung der Winkelkorrelationsfunktionen [14] und die Zunahme der mittleren Lebensdauer [15] mit der Temperatur bei vielen Metallen sind nicht alleine durch thermische Ausdehnungseffekte (z.B. Aenderung der Fermi-Energie, 'Aufweichung' der Fermi-Fläche etc.) erklärbar. I. K. MacKenzie, T. L. Khoo, A. B. McDonald und B. T. A. McKee [15], J. H. Kusmiss und J. W. Swanson [16] und F. Badoux und F. Heinrich [17] konnten ihre Messungen an verschiedenen Metallen qualitativ erklären, wenn angenommen wird, dass ein gebundener Zustand zwischen Positron und Vakanz existiert ('Trapping'). Diese Vorstellung hat sich bei der Interpretation der Temperaturabhängigkeit der Annihilationscharakteristiken von Metallen als sehr erfolgreich erwiesen, sodass die  $e^+$ -Annihilationsmethode in der Folge zu einem nützlichen Werkzeug für Untersuchungen von Defekten in Metallen geworden ist.

Um das Zustandekommen eines gebundenen Zustandes verstehen zu können, bedient man sich der Modellvorstellungen über Vakanzbildung, wie sie von F. G. Fumi [18] zur Bestimmung von Vakanzbildungsenergien benutzt wurden. Danach stellt man sich die positiven Ladungen der Metallionen gleichmässig über den ganzen Kristall verteilt vor; die Leitungselektronen bewegen sich frei. Eine Vakanz entsteht, wenn ein Ion von seinem Gitterplatz entfernt und über die Oberfläche des Kristalls verschmiert wird. Das so entstandene 'Loch' im positiven Ionenuntergrund bewirkt eine Relaxation des Elektronengases (Screening), und die Leitungselektronendichte in der Umgebung der Vakanz wird daher reduziert (M. Manninen, R. Nieminen und P. Hautojärvi [19]). Somit wirkt das Loch für das Positron als attraktives Potential: C. H. Hodges [20] berechnet für das Positron ein effektives Potential (Trapping-Potential) und die Bindungsenergie  $E_b$  unter Berücksichtigung der Abschirmung durch die Leitungselektronen und der Wechselwirkung zwischen diesen. Die Bindungsenergie  $E_b$ , d.h. die Energiedifferenz zwischen den Grundzuständen im freien ('zero-point energy') und gebundenen Zustand, ergibt sich daraus für die Alkalimetalle zu ~0.1 eV und für die meisten übrigen Metalle zu 0.8 (Tl, Cd) bis 2 eV (Al). Nimmt man als Grössenordnung für die 'Escape-Rate' [1]

$$\delta = \frac{kT}{h} e^{-E_{\rm b}/kT}$$

an, so erhält man aus der Bedingung  $1/\delta > \tau$  ( $\tau =$  Lebensdauer  $\approx 0.2$  ns) als kritische Bindungsenergie

$$E_{\rm b} > kT \cdot \ln \frac{kT\tau}{h} = \begin{cases} 0.18 \, \text{eV} & \text{für} \quad T = 300 \, \text{K} \\ 0.72 \, \text{eV} & \text{für} \quad T = 1000 \, \text{K} \end{cases}$$

Diese Zahlen zeigen, dass der  $e^+$ -Einfang bei den Alkalimetallen viel unwahrscheinlicher sein sollte als bei den übrigen Metallen. Tatsächlich wurden weder bei Winkelkorrelationsexperimenten (J. H. Kusmiss und A. T. Stewart [21]) noch bei Lebensdauermessungen (W. Brandt und H. F. Waung [22], I. K. MacKenzie, T. W. Craig und B. T. A. McKee [23] an Alkalimetallen Trapping-Effekte beobachtet.

A. Seeger [1] diskutiert den Einfluss der Ionenradien, der Valenz und der Gitterrelaxation auf das Trapping-Potential und die Bindungsenergie  $E_b$ . Er findet, dass Trapping-Effekte umso ausgeprägter sind, je grösser die Valenz des Metalls und die Ionenradien sind. Die Relaxation des Gitters in der Umgebung der Vakanz reduziert den Trapping-Effekt. Anhand dieser Kriterien können die unterschiedliche Stärke bzw. das Verschwinden der Einfang-Effekte (z.B. Hg, Ga, Sb, Bi, Tl) qualitativ verstanden werden.

Die Veränderung der Winkelkorrelationsfunktion für an Vakanzen gebundene Positronen kommt hauptsächlich dadurch zustande, dass das Positron nicht wie im ungestörten Kristall durch ebene Wellen oder Blochwellen beschrieben werden kann, sondern am Ort der Bakanz lokalisiert ist. Daher werden Umklappprozesse und wegen des fehlenden Ions Core-Annihilationen seltener, und die Intensität der breiten Komponente in der Winkelkorrelationsfunktion wird reduziert. Die Form des Core-Anteils ändert sich dabei nur wenig [17]. Weil andererseits die Gesamtzahl der Annihilationen unverändert bleibt, muss die Wahrscheinlichkeit für Annihilationen mit Leitungselektronen zunehmen. Die Form des Beitrages der freien Elektronen wird nur geringfügig geändert, da die Impulsverteilung der Leitungselektronen in der Umgebung der Vakanz im wesentlichen erhalten bleibt (E. A. Stern [24]). Allerdings tritt eine deutliche Verschmierung des Fermi-Cutoffs auf. Dies ist ebenfalls eine Folge der Lokalisierung des Positrons [17] und kann als weiteres Indiz für das Auftreten eines gebundenen Zustandes angesehen werden.

## (b) Das Trapping-Modell

× 1/×

Für ein thermalisiertes Positron in einem Metall mit einer Vakanzkonzentration  $c_v$  ergeben sich zwei mögliche Schicksale: Entweder annihiliert es aus einem ungebundenen Zustand mit einer Rate  $\lambda_f$ , d.h. in gleicher Weise wie im ungestörten Metallgitter, oder es wird mit einer Rate  $\gamma_e$  in Vakanzen eingefangen und annihiliert dort mit einer Rate  $\lambda_v$ . Es ist naheliegend, die Einfangrate proportional zur Vakanzkonzentration  $c_v$  zu setzen (B. Bergersen und M. J. Stott [25]):  $\gamma_e = \mu \cdot c_v$ . Setzt man voraus, dass die Thermalisierungszeit verschwindend klein ist im Vergleich zu allen in Fig. 1 aufgeführten reziproken Raten, und nimmt man ferner an, dass in Vakanzen eingefangene Positronen vor ihrer Annihilation nicht aus der Vakanz entweichen (kein 'Escape-Effekt'), so ergeben sich für die beiden Kanäle die Annihilationswahrscheinlichkeiten gemäss Fig. 1.

$$\varphi_f = \lambda_f / (\lambda_f + \mu c_v)$$

$$\varphi_v = \mu c_v / (\lambda_f + \mu c_v)$$
(1)

Jeder Kanal liefert einen Beitrag  $W_f(\theta)$  bzw.  $W_v(\theta)$  zur gesamten Winkelkorrelationsfunktion

$$W(\theta) = \varphi_f W_f(\theta) + \varphi_v W_v(\theta) \tag{2}$$

Dabei ist  $\theta = p_z/m_e C$  der Korrelationswinkel und  $p_z$  die Impulskomponente senkrecht zur  $\gamma$ -Emission. Zieht man nur Monovakanzen in Betracht, so ist im thermischen Gleichgewicht

$$c_v(T) = e^{S/k} e^{-Q/kT} \tag{3}$$

mit Q = Defektbildungsenergie und S = Bildungsentropie pro Vakanz. Bei der Peakhöhenmethode beschränkt man sich auf die Messung von W beim Winkel  $\theta = 0$ :  $W(\theta = 0, T) \equiv W(T)$ . Mit (1), (2) und (3) folgt

$$W(T) = \frac{W_f + W_v \frac{\mu}{\lambda_f} c_v}{1 + \frac{\mu}{\lambda_f} c_v} = \frac{W_f + W_v \frac{\mu}{\lambda_f} e^{S/k} e^{-Q/kT}}{1 + \frac{\mu}{\lambda_f} e^{S/k} e^{-Q/kT}}$$
(4)



Figur 1

Schema für den Einfang thermalisierter Positronen,  $\delta =$ 'Escape-Rate' (in (1):  $\delta = 0$ ).



Figur 2 Qualitativer Temperaturgang der Peakhöhe ('S-Kurve').

W(T) ist in Fig. 2 qualitativ dargestellt. Die Sättigung beim Wert  $W_n$ , entsprechend dem Einfang aller  $e^+$ , tritt bei vielen Metallen bereits bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes MP auf. Aus (4) lassen sich die 4 Parameter Q,  $\mu/\lambda_f e^{S/k}$ ,  $W_f$  und  $W_v$  bestimmen.

Das Studium von Metalldefekten mit Hilfe der Positronen-Annihilations-Methode ist nur dann möglich, wenn die Parameter  $\mu$ ,  $\lambda_f$ ,  $W_f$  und  $W_v$  des Trapping-Modells temperaturunabhängig sind oder aber deren T-Abhängigkeit bekannt ist. In den meisten bisherigen Arbeiten wird angenommen, dass alle diese Parameter unabhängig von T sind.

Die T-Abhängigkeit von  $\mu$  ist umstritten. Vorgeschlagen wurden z.B.

$$\mu \approx T^{x} \text{ mit} \begin{cases} x = \frac{1}{2} & (\text{D. C. Connors und R. N. West [26]}) \\ x = -\frac{1}{2} & (\text{A. Seeger [1]}) \\ x = 0 & (\text{C. H. Hodges [27], [20] und B. Bergersen und D. W. Taylor [28]}). \end{cases}$$

Auch Experimente zur Bestimmung der T-Abhängigkeit von  $\mu$  führten zu widersprüchlichen Resultaten (B. T. A. McKee, H. C. Jamieson und A. T. Stewart [29]: T. M. Hall, K. C. Jain und R. W. Siegel [30]). Glücklicherweise dominiert in (4) der Boltzmannfaktor (vgl. (3)), sodass eine eventuelle, sicher nicht sehr starke T-Abhängigkeit von  $\mu$  wenig ins Gewicht fällt.

Bei allen Metallen findet man einen linearen Anstieg von W(T) unterhalb des Bereichs, in dem der Einfang von Positronen eine Rolle spielt ([2], [31]).

Das hat folgende Gründe:

- (i) Die thermische Ausdehnung der Probe vermindert die Leitungselektronendichte und damit den Fermi-Winkel.
- (ii) Der relative Anteil der Corevolumina wird bei Expansion des Gitters ebenfalls vermindert, d.h. der Beitrag der Core-Annihilationen nimmt ab.
- (iii) Schliesslich ist auch die  $\gamma$ -Absorption im Probenmaterial *T*-abhängig (K. G. Malmfors [32]).

Gesamthaft ist also anstelle von  $W_f$  in (4)

 $W_f(1+\alpha T)$ 

zu setzen, wobei  $\alpha$  aus dem Experiment zu bestimmen ist. Oberhalb des Schmelzpunktes findet man nach W. Triftshäuser [31] für In, Pb und Al praktisch keine T-Abhängigkeit der Peakhöhe.

Daraus schliesst man, dass die Effekte (i) und (ii) keine Rolle spielen, wenn die Annihilation aus dem gebundenen Zustand erfolgt. Der Effekt (iii) kann durch experimentelle Massnahmen (vgl. Kap. III) vernachlässigbar klein gemacht werden. Man setzt daher meist  $W_v$  als T-unabhängig an.

 $\lambda_f^{-1}$  ist von denselben Ausdehnungseffekten betroffen wie  $W_f$  mit Ausnahme des  $\gamma$ -Absorptioneffektes (iii). Tatsächlich findet man z.B. für Blei bei Lebensdauer-Messungen von S. C. Sharma, S. Berko und W. K. Warburton [4] und bei Winkelkorrelationsmessungen von W. Triftshäuser [31] sowohl für  $W_f$  als auch für  $\lambda_f^{-1}$  die gleiche lineare Abhängigkeit von T (nämlich  $dW_f/dT = d(\lambda_f^{-1})/dT =$  Volumenexpansionskoeffizient).

## **III. Experimentelles**

### (a) Experimentelle Anordnung

Das eigens für Peakhöhenmessungen konzipierte  $2\gamma$ -Spektrometer ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Im Interesse einer hohen mechanischen Stabilität wurde



Figur 3

2y-Winkelkorrelationsapparatur mit starrem Korrelationswinkel Null,

K = Hauptkollimator,

P = Probe,

- PM = Photomultiplier,
- S =Szintillatoren NaI(Tl) 50  $\phi \times 250$  mm,
- VK = Vorkollimatoren,

VV = Vorverstärker.

ein System mit starrem Korrelationswinkel  $\theta = 0$  gewählt. Die Probenkammer, die Vor- und Hauptkollimatoren und die Detektoren sind auf einem stabilen Aluminiumträger montiert. Die Szintillationsdetektoren S sind zylindrische NaI(Tl)-Kristalle (5 cm Durchmesser, 25 cm Länge), an deren Stirnflächen je zwei Photomultiplier PM (Philips XP-2000) optisch angekoppelt sind. Die Spaltbreite der Kollimatoren s = 2 mm, der Abstand Probe-Detektor a = 660 mm sowie die dachförmige Gestaltung der Probenoberfläche (vgl. Fig. 4) bestimmen die Winkelauflösungsfunktion  $g(\theta)$  mit einer Breite von 3.4 mrad (FWHM). Die Eindringtiefe der Positronen in das Probenmaterial ist so klein (Mittelwert  $30 \ \mu$ m), dass dieser Beitrag zur Breite von  $g(\theta)$  vernachlässigt werden darf. Der im Vergleich zu typischen  $2\gamma$ -Korrelationsspektrometern breiten Winkelauflösung liegt ein Kompromiss zwischen Zählausbeute und Dämpfung des PH-Effektes zugrunde.

Grosse Sorgfalt wurde auf den Aufbau des Quellen-Proben-Raums verwendet. Anzustreben sind insbesondere:

- Minimale Aenderungen der Geometrie bei Variation der Probentemperatur.

- Beschränkung des Raumwinkels Quelle-Probe sowie des 'Koinzidenz-Sichtbereiches' auf die Probenoberfläche (Ausschluss von Annihilationen in Fremdmaterialien).
- Gute Homogenität der Probentemperatur.
- Minimale Aenderung der  $\gamma$ -Absorption im Probenmaterial bei Variation der Temperatur [32].
- Leichte Auswechselbarkeit der <sup>64</sup>Cu-Quelle.
- Brauchbare Vakuumbedingungen (Oxidation, Gasaufnahme der Probe).
- Hinreichende biologische Strahlenprotektion.

Die Anordnung ist in Fig. 4 dargestellt; sie befindet sich in einer Vakuumkammer  $(5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr})$ . Die *Positronenquelle* (Q) besteht aus Elektrolytkupfer  $16 \times 7,5 \times 0,03 \text{ mm}$ , das durch Neutronenbestrahlung (ca. 17 h bei einem thermischen Neutronenfluss von  $3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) im Reaktor Saphir des Eidgenössischen



Figur 4 Anordnung im Quellen-Proben-Raum.

Instituts für Reaktoroforschung (EIR), Würenlingen aktiviert wurde. Zu Messbeginn stand eine Quellenstärke von ca. 350 mCi<sup>64</sup>Cu zur Verfügung. Störaktivitäten (<sup>66</sup>Cu und <sup>62</sup>Cu) sind zu Messbeginn vollständig abgeklungen. Abweichungen von der <sup>64</sup>Cu-Halbwertszeit  $(12.701 \pm 0.011 h [33])$  wurden nie festgestellt. Der Raumwinkel Quelle-Probe wird durch die Quelldimensionen und die Blende (B) definiert. Q und B sind in einem wassergekühlten Block (WB) eingebettet, der gleichzeitig als biologische Abschirmung wirksam ist. Die Anordnung von Quelle und Blende ist so ausgelegt, dass-von der unbedeutenden Anzahl rückgestreuter Positronen abgesehen-in Fremdmaterialien keine Annihilationsprozesse stattfinden, die im 'Sichtbereich' der  $\gamma$ -Detektoren liegen. Die Probe (P) ist in einem Antikorrodalprobenhalter zusammen mit einem Cu-Konstantanthermoelement TE (0.15 mm  $\phi$  zwischen Glimmer- und Nickelfolien) eingepresst. Durch Hilfsmessungen wurde die Temperaturdifferenz zwischen der Probenoberfläche und der T-Messstelle ermittelt (max. 1.5°C) und entsprechend korrigiert. Der Probenhalter ist über 3 dünnwandige Rohre aus rostfreiem Stahl mit dem Blendensystem verbunden. Die Aenderung des Raumwinkels Quelle-Probe mit der Probentemperatur ist vernachlässigbar klein und wird überdies durch das unten beschriebene Auswerteverfahren eliminiert. Als Heizelement (H) wird eine 100 Watt-Jod-Quarzlampe verwendet, die in einem Hohlraum im Probenhalter (PH) montiert ist. Die Vorkollimatoren (VK in Fig. 3) sowie zusätzliche an (WB) montierte Pb-Hilfskollimatoren sorgen dafür, dass der Koinzidenz-'Sichtbereich' der Detektoren auf die Probenoberfläche beschränkt ist.

Die Temperaturregelung erfolgt elektronisch durch Vergleich der Thermoelementspannung mit einer von der Zeit abhängigen Hilfsspannung. Dadurch wird erreicht, dass sich die Temperatur linear mit einer Rate von ca. -12°C/h ändert. Die Temperatur wurde über die ganze Dauer einer Messung (ca. 25 h) registriert. Die Unsicherheit in den Temperaturangaben beträgt ±1°C. Fig. 5 zeigt die elektronische Einrichtung. Das Koinzidenzauflösungsvermögen  $\tau_{K} = 125$  ns gewährleistet, dass selbst zu Beginn einer Messreihe die Rate zufälliger Koinzidenzen kleiner als 2.5% ist. Die Mischstufen (M) (gewichtete Impulsaddition) wurden so eingestellt, dass die Breite der 511 KeV-Photolinie minimal wird. Unter dieser Bedingung ist die Ansprechwahrscheinlichkeit über die ganze Länge des Szintillators konstant. Die Einkanalanalysatoren erfassen den Spektralbereich 395-605 KeV. Durch Aufheizen der Detektoren wurde der Temperaturkoeffizient für die Einzelraten zu 0.15% pro °C bestimmt. Während der Messungen wurde die Detektorentemperatur laufend registriert und allfällig auftretende Temperaturdrifts korrigiert. Die Messdaten wurden mit einem elektronischen Datenerfassungssystem registriert (vgl. A. Oggenfuss [34]).

## (b) Präparation der Proben

Die Legierungskomponenten Thallium und Blei (Reinheit 99.999%) wurden zunächst im Vakuum mit Hilfe eines Hochfrequenzofens geschmolzen, sorgfältig entgast und die Oxidhaut entfernt. Die Legierungen wurden in einem Tiegel aus Cr-Ni-Stahl unter Schütteln im Vakuum eingeschmolzen. Bei zu langsamem Abkühlen der Schmelze entstehen leicht Einkristalle mit einer Ausdehnung von einigen Millimetern. Um das zu verhindern, wurde am Endes des Schmelzvorganges ein Kühlwasserstoss durch eine an der Tiegelwand angebrachte



#### Figur 5

Blockschema der Elektronik:

- HS = Hochspannungsgerät (1500 Volt),
- $S = Szintillatoren NaI(Tl) 50 \phi \times 250 mm$ ,
- PM = Photomultiplier XP 2000,
- VV = Vorverstärker,
- M = additive Mischstufen,
- LV = Linearverstärker,
- 1-K = Einkanalanalysatoren,
  - KS = Koinzidenzstufe,
  - VK = Verzögerungskabel (Messung zufälliger Koinzidenzen).

Kühlspirale geleitet. Badoux [35] konnte mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen, dass die Gitterkonstanten der auf diese Weise hergestellten Proben innerhalb von 0.04% mit den von Tang und Pauling [3] gegebenen Werten übereinstimmen.

Die Legierungsrohlinge wurden mit Hilfe eines speziellen Presswerkzeugs in den in Fig. 4 dargestellten Probenhalter (*PH*) eingepresst. Dabei wird gleichzeitig eine dachförmige Probenoberfläche geformt. Die Abschrägung (0.5 mm pro 3 mm) führt zwar zu einer geringfügigen Verbreiterung der Winkelauflösungsfunktion  $g(\theta)$ , hat jedoch den Vorteil, dass die  $\gamma$ -Absorption im Probenmaterial um einen Faktor ca. 1.3 vermindert wird. Vor Beginn jeder Messung wurden die Proben während mindestens 5 Stunden bei einer Temperatur von ca. 10°C unterhalb des Schmelzpunktes getempert.

### (c) Auswertung der primären Messdaten

Die in Kap. IV aufgeführten Messdaten wurden aus den gemessenen Koinzidenz-und Einzelraten wie folgt gewonnen: Man korrigiert zunächst die Koinzidenzrate K bezüglich der Halbwertszeit der <sup>64</sup>Cu-Quelle (12.701 h) und der zufälligen Koinzidenzen, die Einzelraten A und B bezüglich Halbwertszeit, Totzeit und Umgebungsuntergrund und bildet dann

$$N = \frac{\dot{K}}{\dot{B}} \sum_{-\infty} W(\theta) g(\theta) d\theta$$
(5)

Damit wird erreicht, dass N unabhängig vom Raumwinkel  $\Omega$  zwischen Quelle und Probe wird. Temperaturdrifts von  $\Omega$  sind experimentell nicht leicht zu erfassen und können trotz optimaler apparativer Vorkehrungen zu systematischen Fehlern führen.

## **IV. Resultate und Diskussion**

+∞

Figur 6 zeigt-für eine der Messreihen-die Variation der Peakhöhe mit der Temperatur für 8 verschiedene Tl-Pb-Legierungen. Die Normierung wurde so gewählt, dass

$$N(T=0 \text{ K})/N_f = 1.$$

Die eingetragenen Fehler sind statistischer Natur; systematische Fehler in N(T) (vgl. (5)) wurden mit den in III beschriebenen Massnahmen weitgehend eliminiert. Die eingezeichneten Kurven sind Best-fits an die Modellfunktion (4), entsprechen also dem einfachen Trapping-Modell für Monovakanzen. Dabei wurde eine Temperaturabhängigkeit von  $W_f$  entsprechend Kap. II angenommen. Die Temperaturabhängigkeit der übrigen Parameter (vgl. Kap. II) wurde vernachlässigt:

$$N(T) = \frac{(1+\alpha T)N_f + N_v A e^{-Q/kT}}{1+A e^{-Q/kT}} \quad \text{mit} \quad A = \frac{\mu}{\lambda_f} e^{S/k}$$
(6)

Für jede Legierungskonzentration wurden mindestens zwei Messreihen aufgenommen. Die Parameter A, Q,  $N_f$ ,  $N_v$  und  $\alpha$  in (6) wurden mit Hilfe eines Computerprogrammes für jede Messreihe gesondert bestimmt. Die gewichteten Mittelwerte dieser Parameter sind in Fig. 7 als Funktion der Tl-Konzentration dargestellt.

Das augenfälligste Resultat ist, dass offenbar bei einer Tl-Konzentration von ca. 70% der Positroneneinfang in Vakanzen abrupt verschwindet.

## (a) Die Bildungsenergie für Monovakanzen

Unter Verwendung von (6) ergeben sich für die Monovakanzbildungsenergien die in Fig. 9e dargestellten Werte. Für reines Blei lieferten 7 unabhängige Messungen [36] den Wert

 $Q = (0.631 \pm 0.012) \,\mathrm{eV}$ 

der mit den Resultaten anderer Autoren verglichen werden kann (Tab. I).



Figur 6

Abhängigkeit der Peakhöhe von Temperatur und Tl-Konzentration. Die Messdaten entsprechen einer der Messreihen. Die eingetragenen Kurven wurden mit Hilfe der Modellfunktion (6) berechnet.



Figur 7 Abhängigkeit der Parameter des Trappingmodells gemäss Gleichung (6) von der Tl-Konzentration.

Q [eV]	Ref.	Methode
$0.49 \pm 0.10$	[37]	$\Delta l/\Delta a$
0.49	[38]	$\frac{\Delta l}{\Delta a}$
$0.50 \pm 0.03$	[39]	Peakhöhe
$0.49 \pm 0.03$	[40]	Lebensdauer
$0.54 \pm 0.02$	[31]	Peakhöhe
$0.624 \pm 0.027$	[41]	Peakhöhe
$0.58 \pm 0.74$	[4]	Lebensdauer

Tabelle I: Experimentelle Werte für die Monovakanzbildungsenergie in Blei.

Die Uebereinstimmung unseres Resultates mit dem von M. A. Shulman [41] nach der gleichen Methode ermittelten Wert ist gut. Die mit Hilfe der klassischen Methoden ( $\Delta l/l$  versus  $\Delta a/a$ ) gewonnenen Werte sind bedeutend kleiner. In der Arbeit von S. C. Sharma, S. Berko und W. K. Warburton [4] wird eindrücklich demonstriert, dass die aus Positronenlebensdauermessungen ermittelten Werte für Q mit erheblichen Unsicherheiten behaftet sind, die auf das Verfahren bei der Auswertung der Zeitspektren zurückzuführen sind.

Der Einfluss einer allfälligen Temperaturabhängigkeit der spezifischen Einfangrate  $\mu$  (vgl. Kap. II) wurde folgendermassen geprüft: Der Parameter A in (6) wurde wahlweise proportional zu  $T^0$ ,  $T^{+1/2}$  und  $T^{-1/2}$  gesetzt. Die unter diesen Annahmen ermittelten Werte von Q weichen untereinander um weniger als 0.01 eV ab. Damit ist gleichzeitig gezeigt, dass auch eine (sicher viel schwachere) Temperaturabhängigkeit von  $\lambda_f$  bei der Bestimmung von Q nicht in Betracht gezogen werden muss.

Das der Gleichung (6) zu Grunde liegende einfache Trapping-Modell enthält die Annahme, dass Positronen, die einmal in einer Vakanz eingefangen wurden, annihilieren, bevor sie aus der Vakanz entweichen ('Escape' oder 'Detrapping'). Dieser Escape-Effekt kann dann vernachlässigt werden, wenn die Bindungsenergie des Positrons in der Vakanz gross ist im Vergleich zu thermischen Energien. Bei vielen Metallen ( $e^+$ /Vakanz-Bindungsenergie ~1 eV) ist das erfüllt. Im Fall der Tl-Pb-Legierungen und bei reinem Thallium kann jedoch die Bindungsenergie wegen der Relaxation des Gitters [1] in der Umgebung der Vakanz klein werden. Die Möglichkeit eines thermischen 'Detrapping' kann also nicht ausgeschlossen werden. In diesem Fall tritt die Escaperate  $\delta$  in Kinkurrenz zur Annihilationsrate  $\lambda_v$ . Durch Einführen von  $\delta$  in das Schema Fig. 1 lässt sich leicht zeigen, dass dadurch lediglich der Parameter A in (6) modifiziert wird:

$$A = \frac{\mu}{\lambda_f} e^{S/k} \cdot \left(1 + \frac{\delta}{\lambda_v}\right)^{-1} \tag{7}$$

Das bedeutet, dass nur eine sehr starke Temperaturabhängigkeit von  $\delta$  zu Aenderungen in Q führen kann.

Eine weitere Voraussetzung des einfachen Trapping-Modells ist die, dass nur thermalisierte Positronen in Vakanzen eingefangen werden. Auf die Unsicherheit dieser Voraussetzung haben bereits S. C. Sharma, S. Berko und W. K. Warburton [4] sowie W. K. Warburton und M. A. Shulman [42] hingewiesen. Für Blei ergeben  $e^+$ -Lebensdauermessungen den Wert  $\tau_f = 1/\lambda_f = 200$  ns. Benützt man die Werte Q und A, wie sie sich aus dem Trapping-Modell gemäss (6) ergeben, so findet man für Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt eine Einfangrate  $\mu c_v \approx 4 \cdot 10^{10} \,\mathrm{s}^{-1}$ . Damit ist aber  $1/\mu c_v$  nur noch um einen Faktor ~10 grösser als die Thermalisierungszeit. Die Berechnung des Einflusses von Positronen, die aus nicht-thermalisierten Zuständen in Vakanzen eingefangen werden, ist im Anhang gegeben. Bei Verwendung von (2) ergibt sich daraus anstelle von (6)

$$N(T) = \frac{\left(1 - \frac{Ae^{-Q/kT}}{B + Ae^{-Q/kT}}\right)(1 + \alpha T)N_f + \left(1 + \frac{1}{B + Ae^{-Q/kT}}\right)N_vAe^{-Q/kT}}{1 + Ae^{-Q/kT}}$$
(8)

Der Best-fit von (8) an die experimentellen Daten liefert bei gleicher statistischer Konsistenz kleinere Q-Werte als (6), z.B. für reines Blei ( $0.586 \pm 0.027$ ) eV statt ( $0.631 \pm 0.012$ ) eV. Der zusätzliche Parameter B lässt sich nur mit sehr grosser Unsicherheit bestimmen, ist jedoch von der Grössenordnung  $\approx 1$ .

Die theoretischen Arbeiten von Z. Popovic, J. P. Carbotte und G. R. Piercy [43] zeigen, dass die Monovakanz-Bildungsenergien Q möglicherweise stark temperaturabhängig sind. Nach S. M. Kim und W. J. L. Buyers [44] gilt dann weiterhin (6), allerdings mit temperaturabhängigem Parameter A ( $A \approx (T/T_0)^x$ , wobei für  $Al T_0 = 640^{\circ}$ K und  $x \approx 4$ ). Mit dieser Modellfunktion finden Kim und Buyers die gleiche statistische Konsistenz bezüglich der experimentellen Daten von Aluminium wie mit temperaturunabhängigem A; die Frage nach der T-Abhängigkeit von Q bleibt daher offen. Auch die hier vorgelegten Daten für Blei bringen keine neuen Erkenntnisse zu diesem Problem. Dies sieht man sofort ein, wenn die Messdaten in der Arrhenius-Darstellung aufgetragen werden: Man korrigiert zunächst die Punkte N(T) von Fig. 6 bezüglich des Parameters  $\alpha$  (s. Gleichung (10)). Die so gewonnene Peakhöhe  $\hat{N}(T)$  ist nach dem einfachen Trapping-Modell durch Gleichung (6) gegeben. Einfaches Umformen von (6) liefert

$$\phi \equiv \frac{\dot{N} - \dot{N}_f}{\dot{N}_n - \dot{N}} = A e^{-Q/kT}.$$

Eine Temperaturabhängigkeit von A müsste sich in der Darstellung ln  $\phi$  versus l/T als Abweichung von der Linearität äussern. Wie Fig. 8 am Beispiel einer der Messreihen an Blei zeigt, ist dies jedoch innerhalb der Messfehler nicht der Fall.

Zu den geschilderten Unsicherheiten bezüglich der Zuverlässigkeit des einfachen Trapping-Modells kommt hinzu, dass die Positronenresultate für Q z.T. widersprüchlich sind (vgl. Tab. I) und auch nicht immer mit den mit Hilfe klassischer Methoden ermittelten Werten übereinstimmen. Wegen dieser Schwierigkeiten haben I. K. MacKenzie und P. C. Lichtenberger [45] eine phänomemologischere Methode zur Bestimmung der Bildungsenergie Q aus Positronendaten vorgeschlagen:

Es wird eine Temperaturschwelle  $T_t$  so definiert, dass oberhalb von  $T_t$  der Einfang von Positronen in Monovakanzen dominiert; unterhalb von  $T_t$  sind nur Ausdehnungseffekte relevant. Trägt man für verschiedene Metalle  $T_t$  gegen die relativ gut bekannten Selbstdiffusionsenergien  $Q_D$  auf, so erhält man einen erstaunlich guten linearen Zusammenhang. Verwendet man noch die Beziehung  $Q_D = 2Q$  zwischen der Selbstdiffusions- und der Defektbildungsenergie, so ergibt sich sehr gute Uebereinstimmung zwischen den mit klassischen Methoden und mit den verschiedenen Positronenannihilations-Methoden bestimmten Q-Werten.





MacKenzie und Lichtenberger haben  $T_t$  visuell ermittelt. Man kann aber zur Difinition von  $T_t$  auch so vorgehen (Fig. 9):

Man ermittelt den Schnittpunkt der Tangente t im Punkt P an die nach (6) bestimmte Modellfunktion mit der Horizontalen  $\hat{N} = \hat{N}_f$  und bezeichnet diesen als Schwellentemperatur  $T_t$ . Ausgehend von (6) kann man dann  $T_t$  leicht aus den Modellparametern A und Q berechnen:

$$T_t = \frac{Q}{k \ln A} \cdot \left(1 - \frac{2}{\ln A}\right)$$





Zur Definition der Schwellentemperatur  $T_t$ .



Figur 10

Monovakanzbildungsenergien für Tl-Pb bestimmt nach dem phänomenologischen Schwellentemperaturverfahren von MacKenzie und Lichtenberger [45].

Mit Hilfe der von MacKenzie und Lichtenberger gegebenen linearen Beziehung zwischen  $T_t$  und  $Q_D$  sowie der Beziehung  $Q = \frac{1}{2}Q_D$  lassen sich dann die Bildungsenergien bestimmen. Die nach dieser Methode ermittelten Werte sind in Fig. 10 dargestellt. Für reines Blei ergibt sich

 $Q = (0.525 \pm 0.016) \text{ eV}$ :

Für die Pb-Tl-Legierungen erkennt man keinerlei Abhängigkeit von der Tl-Konzentration, sodass eine Mittelwertbildung sinnvoll erscheint:

 $\bar{Q} = (0.525 \pm 0.008) \,\mathrm{eV}.$ 

## (b) Temperaturverhalten unterhalb der Einfangschwelle

Die auf T=0 K extrapolierte Peakhöhe  $N_f$  und der lineare Temperaturkoeffizient  $\alpha$  (vgl. Kap. II) beschreiben das Verhalten der Peakhöhe im Temperaturbereich, in dem Einfang von Positronen keine Rolle spielt. Sie können daher unabhängig von den dem Trapping-Modell zugrunde liegenden Annahmen ermittelt werden.

D. G. Lock und R. N. West [46] haben eine einfache Theorie entwickelt, die das Verhalten der Peakhöhe und der Lebensdauer bei ungeordneten binären Legierungen als Funktion der Konzentration erklärt. Die Autoren gehen davon aus, dass in einer binären Legierung die Umgebung des einen Legierungspartners von einem thermalisierten Positron bevorzugt 'abgetastet' wird. Die Stärke dieser unterschiedlichen 'Positronenaffinität' kann mit Hilfe der sog. effektiven Positronenenergie  $E_0$  in den reinen Metallen erklärt werden. Im Falle von Pb und Tl ist  $E_0^{Pb} \simeq E_0^{Tl}$ , d.h. die Positronenaffinität ist im ganzen Pb-Tl-Kristall gleich, sodass keiner der beiden Legierungspartner bevorzugt wird. Ferner sind die mittleren Lebensdauern in reinem Pb und Tl etwa gleich. Unter diesen Voraussetzungen folgt aus der Theorie von Lock und West das anschauliche Resultat

$$N_{\rm f} = N_{\rm Pb-T1} = N_{\rm Pb} - c(N_{\rm Pb} - N_{\rm T1}) \tag{9}$$

Figur 7a zeigt eine – an der Einfachheit des Modells gemessen – recht gute Uebereinstimmung mit (9) im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 72% Tl.

Nach Y. C. Tang und L. Pauling [3] hat das Legierungssystem Pb–Tl zwischen 0 und 87.5 at.% Tl die Struktur des reinen Bleis (fcc); reines Thallium besitzt unterhalb von 230°C hcp-Struktur ( $\alpha$ -Tl). Dies erklärt die Abweichung der Peakhöhe von (9) für reines Thallium.

In Fig. 7b ist die Steigung  $\alpha$  der Peakhöhe unterhalb der Schwellentemperatur als Funktion der TI-Konzentration dargestellt. Die eingezeichnete Gerade wurde aus einer Abschätzung der Effekte (i), (ii) und (iii) von Kap. IIb ermittelt. Es zeigt sich, dass  $\alpha$  zwar bei reinem Blei recht gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt, doch liegen die gemessenen Werte bei grösserer TI-Konzentration z.T. wesentlich höher. Aehnliche Diskrepanzen werden bei den meisten Metallen beobachtet (B. T. A. McKee und T. McMullen [47]), was wegen der einfachen Modelle von Kap. IIb nicht anders zu erwarten ist. Häufig tritt unterhalb der Zimmertemperatur sogar ein nicht-lineares Verhalten auf (H. C. Jamieson, B. T. A. McKee und A. T. Stewart [48], D. Herlach et al. [49], [47]). Der Grund dafür ist nach I. K. MacKenzie (s. [47]) in der thermischen Bewegung der Metallionen zu suchen. Eine andere Erklärung wurde von A. Seeger [50] mit Hilfe des sog. Self-trapping-Konzepts gegeben. Danach induziert ein Positron in seiner Umgebung eine Gitterstörung, in der es ähnlich wie in Vakanzen lokalisiert wird.

Der Phasenübergang von der  $\alpha$ -zur  $\beta$ -Modifikation (bcc) des reinen Thalliums tritt bei 230°C auf und ist mit einer geringen Dichteänderung (1%) verbunden. Eine entsprechende Aenderung der Peakhöhe (Fig. 6) ist jedoch nicht zu erkennen.

## (c) Abbrechen des e<sup>+</sup>-Einfangs bei hoher Tl-Konzentration

Die in Fig. 6 dargestellten Kurven können bezüglich des Parameters  $\alpha$  wie folgt korrigiert werden: Man setzt voraus, dass das Trapping-Modell (6) gültig ist und bildet unter Verwendung der Parameter A und Q (Fig. 7)

$$\hat{N}(T) \equiv N(T) - \frac{\alpha T N_f}{1 + A e^{-Q/kT}} = \frac{N_f + N_v A e^{-Q/kT}}{1 + A e^{-Q/kT}}$$
(10)

Die so gewonnenen Messpunkte  $\hat{N}(T)/\hat{N}_f$  sind in Fig. 11 zusammen mit den entsprechenden Modellfunktionen dargestellt. In dieser Darstellung werden die folgenden wesentlichen Charakteristika der Kurvenschar deutlicher:

(i) Oberhalb von etwa 70% Tl verschwindet der Trapping-Effekt vollständig.

(ii) Unterhalb von etwa 70% Tl misst man praktisch immer denselben Trapping-Effekt. (Die relativ starken Unterschiede in Fig. 11 kommen hauptsächlich durch die Korrekturmethode (10), die ja von den Parametern A und Q Gebrauch macht, zustande).

A. Seeger [1] führt das Verschwinden des Trapping-Effektes beim reinen Thallium darauf zurück, dass häufig bei Metallen, die wie das Thallium einen Phasenübergang von der hcp-Struktur bei Zimmertemperatur zu einer bcc-Struktur bei hoher Temperatur zeigen, starke Gitterrelaxation auftritt. Da der Trapping-Effekt jedoch bereits bei 70% Tl verschwindet, also in einem Gebiet, wo ein solcher Phasenübergang *nicht* auftritt, ist eine erweiterte Betrachtung nötig.





Abhängigkeit der Peakhöhe von Temperatur und Tl-Konzentration nach Korrektur bezüglich  $\alpha$ . Die Messpunkte entsprechen Fig. 6, die eingetragenen Kurven Gleichung (10).

Nach den einfachsten Modellvorstellungen (F. G. Fumi [18]) setzt sich die Bildungsenergie Q für Monovakanzen in einem Metall aus zwei Anteilen zusammen:

$$Q = Q_{\rm E} + Q_{\rm G}.$$

 $Q_E$  stellt den elektronischen Beitrag dar. Dieser resultiert aus der Aenderung der Zustände der Leitungselektronen, die für die Abschirmung der negativen Ladung der Vakanz sorgen und aus der Expansion des Elektronengases wegen der Volumenvergrösserung bei der Bildung einer Vakanz.  $Q_G$  ist der Beitrag, der durch die Relaxation des Gitters hervorgerufen wird. Dieser Beitrag ist stets negativ, bewirkt also eine Reduktion der Bildungsenergie.

Bei einer Legierung können i.A. verschiedene Vakanztypen auftreten, die sich je nach der Zahl der verschiedenen Legierungspartner in der Umgebung der Vakanz in der Bildungsenergie Q und der Bildungsentropie S unterscheiden. Der Beitrag  $Q_E$  ist nach Fumi proportional zur Fermi-Energie und daher für alle Vakanztypen in einer Legierung gleich gross.  $Q_G$  dagegen ist sehr stark von der unmittelbaren Umgebung der Vakanz abhängig: Je grösser die Gitterrelaxation ist, umso kleiner wird die Bildungsenergie. Natürlich sind  $Q_E$  und  $Q_G$  nicht unabhängig voneinander; so wird z.B. die Abschirmung der Ladung der Vakanz durch die Leitungselektronen von der Gitterrelaxation beeinflusst. Die Aussage, dass bei starker Gitterrelaxation die Bildungsenergie abnimmt, ist davon aber nicht betroffen.

Die Trapping-Parameter  $\mu$  und  $N_v$  werden ebenfalls von der Umgebung der Vakanz abhängig sein. Insbesondere ist die Trappingrate  $\mu$  umso kleiner, je grösser die Gitterrelaxation ist [1]. Am Vergleich zwischen Pb und Tl wird dies besonders deutlich: Obwohl nach C. H. Hodges [20] die Bindungsenergien  $E_b$ zwischen Positron und Vakanz in Pb und Tl praktisch gleich gross werden, wenn man die Gitterrelaxation vernachlässigt, tritt beim Pb ein starker Trapping-Effekt auf, bei Tl jedoch nicht.

Das Legierungssystem Pb–Tl geht zwischen 0 und 75% Tl von der ungeordneten Phase in eine geordnete (PbTl<sub>3</sub>) über [3]. Zwischen 75 und 87.5% Tl erfolgt ein Uebergang zu einer weiteren geordneten Phase (PbTl<sub>7</sub>). Die kubische Struktur bleibt dabei jedoch erhalten. Die geordnete Phase PbTl<sub>3</sub> hat die Struktur von AuCu<sub>3</sub> mit einem Pb-Atom bei (0, 0, 0) und 3 Tl-Atomen bei  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$   $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  und  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . In dieser Phase lassen sich nur 2 Typen von Monovakanzen unterscheiden, nämlich

- (a) ein Pb-Atom fehlt; die 12 nächsten Nachbarn sind Tl-Atome
- (b) ein Tl-Atom fehlt; von den 12 nächsten Nachbarn sind dann 8 TL-Atome und 4 Pb-Atome; die letzteren liegen in einer Ebene.

In der ungeordneten Phase mit weniger als 75% Tl ist die Zahl der verschiedenen Vakanztypen wesentlich grösser. Wenn alle Konfigurationen mit gleicher Anzahl von Atomen der Sorte A als gleichwertig angenommen werden dürfen, erhält man immerhin noch 13 verschiedene Vakanztypen. Die Zahl der Tl-Ionen mit j Pb-Atomen als nächsten Nachbarn ist dann bei einer Tl-Konzentration c

$$c_{j}^{(\mathrm{TI})} = c \binom{n}{j} (1-c)^{j} c^{n-j}$$
 (n = 12)

und analog die Konzentration der Pb-Atome mit *i* Tl-Atomen als nächsten Nachbarn

$$c_i^{(\text{Pb})} = (1-c) \binom{n}{i} c^i (1-c)^{n-i}$$

Bei bekannten Parametern  $Q_i$ ,  $S_i$ ,  $\mu$  und  $W_{iv}$  kann man nun das Trapping-Modell von Kap. II auf verschiedene Vakanztypen erweitern (vgl. O. Sueoka [51] oder [52]). Um die Zahl der Parameter zu beschränken, werden folgende vereinfachende Ansätze für die Abhängigkeiten der  $Q_i$ ,  $S_i$ ,  $\mu_i$  und  $W_{iv}$  von der Zahl der nächstbenachbarten Fremdatome gemacht. Setzt man etwa

$$\begin{aligned} Q_{j}^{(\text{TI})} &= Q - \left(1 - \frac{j}{n}\right) Q_{0}; \qquad Q_{i}^{(\text{Pb})} = Q - \frac{i}{n} Q_{0} \\ \mu_{j}^{(\text{TI})} &= \mu \frac{j}{n}; \qquad \qquad \mu_{i}^{(\text{Pb})} = \mu \left(1 - \frac{i}{n}\right) \\ S_{j}^{(\text{TI})} &= S_{i}^{(\text{Pb})} = S; \qquad \qquad W_{jv}^{(\text{TI})} = W_{iv}^{(\text{Pb})} = W_{v} \end{aligned}$$

so hat man die Abnahme der Bildungsenergie und der Einfangrate mit zunehmender Anzahl von Tl-Atomen in der Umgebung der Vakanz wenigstens der Tendenz nach richtig berücksichtigt. Man erhält so anstelle von (4)

$$W(c, T) = \frac{W_f + W_v AB(c, T)e^{-Q/kT}}{1 + AB(c, T)e^{-Q/kT}}$$
(11)

wobei

$$A = \frac{\mu}{\lambda_f} e^{S/k}$$
$$B(c, T) = (1-c)(1-c+ce^{-Q_0/nkT})^{n-1}$$

In Anbetracht der grob vereinfachenden Annahmen wäre es sinnlos, den Parameter  $Q_0$  bestimmen zu wollen. Immerhin beschreibt aber (11) eine Kurvenschar, die bei geeigneter Wahl von  $Q_0$  die gewünschte Eigenschaft (ii) besitzt. Die zusätzliche Eigenschaft (i) lässt sich durch geeignete Ansätze für  $Q_j(j)$  und  $\mu_j(j)$ (z.B. Stepfunktionen) erreichen. Dasselbe lässt sich aber auch durch Einführen eines Escape-Effektes nach Gleichung (7) erzielen.

Sehr zu Dank verpflichtet sind wir Herrn Dr. A. Oggenfuss für Diskussionsbeiträge, Herrn R. Spring für technische Assistenz sowie Herrn R. Meier für seine Mitwirkung beim Bau des Spektrometers. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Anhang

Trapping-Modell mit Einfang von nicht-thermalisierten Positronen

## Voraussetzungen

- Positronen mit der Energie  $E > E_0$  können entweder mit der energieabhängigen Rate  $\mu(E)c_v$  eingefangen oder mit der Rate  $\theta(E) = -dE/dt$  abgebremst werden.





Annihilation vor Thermalisierung bzw. vor Einfang sei ausgeschlossen.

- Positronen mit der Energie des Grundzustandes  $E_0$  können entweder mit der Rate  $\lambda_f$  annihilieren oder mit der Rate  $\mu c_v$  eingefangen werden. Positronen im eingefangenen Zustand ( $E = E_v$ ) annihilieren mit der Rate  $\lambda_v$ .

Dann ist

$$\frac{dn_f}{dt} = n(E_0)\theta(E_0) - \lambda_f n_f - \mu c_v n_f$$
$$\frac{dn_v}{dt} = -\lambda_v n_v + \mu c_v n_f + \int_{E_0}^{\infty} n(E)\mu(E)c_v dE$$

Mit  $dn_f/dt = dn_v/dt = 0$  und  $\lambda_f n_f + \lambda_v n_v = \text{const.}$  (stationärer Zustand) folgt

$$1 - \varphi_f = \varphi_v \frac{\mu c_v}{\lambda_f + \mu c_v} \left( 1 + \frac{\lambda_f}{B\lambda_f + \mu c_v} \right)$$

wobei

$$B\lambda_f = \mu \cdot \frac{n(E_0)\theta(E_0)}{\int_{E_0}^{\infty} n(E)\mu(E) dE}$$

Mit (2) folgt daraus (8).

### LITERATUR

- [1] A. SEEGER, J. Phys. F3, 248 (1973).
- [2] W. TRIFTSHÄUSER, Festkörperprobleme XV, 381 (1975).
- [3] Y. C. TANG and L. PAULING, Acta Cryst. 5, 39 (1952).
- [4] S. C. SHARMA, S. BERKO and W. K. WARBURTON, Phys. Letters 58A, 405 (1976).
- [5] W. HEITLER, The Quantum Theory of Radiation, third edition, Oxford University Press, London (1954), p. 385.
- [6] G. E. LEE-WHITING, Phys. Rev. 97, 1557 (1955).
- [7] J. P. CARBOTTE and H. L. ARORA, Can. J. Phys. 45, 387 (1967).
- [8] A. T. STEWART and J. B. SHAND, Phys. Rev. Letters 16, 261 (1966).
- [9] S. M. KIM, A. T. STEWART and J. P. CARBOTTE, Phys. Rev. Letters 18, 385 (1967).
- [10] P. KUBICA and A. T. STEWART, Phys. Rev. Letters 34, 852 (1975).
- [11] A. PERKINS and J. P. CARBOTTE, Phys. Rev. B1, 101 (1970).
- [12] R. A. FERRELL, Rev. Mod. Phys. 28, 308 (1956).
- [13] A. ORE, J. L. POWELL, Phys. Rev. 75, 1696 (1949).
- [14] I. K. MACKENZIE, G. F. O. LANGSTROTH, B. T. A. MCKEE and C. G. WHITE, Can. J. Phys. 42, 1837 (1964).
- [15] I. K. MACKENZIE, T. L. KHOO, A. B. MCDONALD and B. T. A. MCKEE, Phys. Rev. Letters 19, 946 (1967).
- [16] J. H. KUSMISS and J. W. SWANSON, Phys. Letters 27A, 517 (1968).
- [17] F. BADOUX und F. HEINRICH, Helv. Phys. Acta 42, 603 (1969).
- [18] F. G. FUMI, Phil. Mag. 46, 1007 (1955).
- [19] M. MANNINEN, R. NIEMINEN, P. HAUTOJÄRVI and J. ARPONEN, Phys. Rev. B12, 4012 (1975).
- [20] C. H. HODGES, Phys. Rev. Letters 25, 284 (1970).
- [21] J. H. KUSMISS and A. T. STEWART, Adv. Phys. 16, 471 (1967).
- [22] W. BRANDT and H. F. WAUNG, Phys. Letters 27A, 700 (1968).
- [23] I. K. MACKENZIE, T. W. CRAIG and B. T. A. MCKEE, Phys. Letters 36A, 227 (1971).
- [24] E. A. STERN, Phys. Rev. 168, 730 (1968).
- [25] B. BERGERSEN and M. J. STOTT, Solid State Commun. 7, 1203 (1971).
- [26] D. C. CONNORS and R. N. WEST, Phys. Letters 30A, 24 (1969).
- [27] C. H. HODGES, J. Phys. F4, L230 (1974).
- [28] B. BERGERSEN and D. W. TAYLOR, Can. J. Phys. 52, 1594 (1974).
- [29] B. T. A. MCKEE, H. C. JAMIESON and A. T. STEWART, Phys. Rev. Letters 31, 634 (1973).
- [30] T. M. HALL, K. C. JAIN and R. W. SIEGEL, Third International Positron Annihilation Conference, Otaniemi, Finland.
- [31] W. TRIFTSHÄUSER, Phys. Rev. B12, 4634 (1975).
- [32] K. G. MALMFORS, Arkiv for Fysik 6, 49 (1952).
- [33] F. HEINRICH und G. PHILIPPIN, Helv. Phys. Acta 41, 431 (1968).
- [34] A. OGGENFUSS, Dissertation Nr. 6094, Zürich 1978.
- [35] F. BADOUX, Dissertation Nr. 4584, Zürich 1971.
- [36] F. HEINRICH und U. ZIMMERMANN, Helv. Phys. Acta 51, 60 (1978).
- [37] R. FEDER and A. S. NOWICK, Phil. Mag. 15, 805 (1967).
- [38] J. S. KÖHLER in Vacancies and Interstitials in Metals Proceedings of an International Conference, Jülich, Germany, 1968 A. SEEGER et al. (eds.) (North Holland, Amsterdam 1970) p. 169.
- [39] B. T. MCKEE, W. TRIFTSHÄUSER and A. T. STEWART, Phys. Rev. Letters 28, 358 (1972).
- [40] B. T. A. MCKEE, Private Mitteilung and A. SEEGER [1].
- [41] M. A. SHULMAN, Ph.D. Thesis, Brandeis University 1976.
- [42] W. K. WARBURTON and M. A. SHULMAN, Phys. Letters 60A, 448 (1977).
- [43] Z. D. POPOVIC, J. P. CARBOTTE and G. R. PIERCY, J. Phys. F4, 351 (1974).
- [44] S. M. KIM and W. J. L. BUYERS, Phys. Letters 49A, 181 (1974).
- [45] I. K. MACKENZIE and P. C. LICHTENBERGER, Appl. Phys. 9, 331 (1976).
- [46] D. G. LOCK and R. N. WEST, J. Phys. F4, 2179 (1974).
- [47] B. T. A. MCKEE and T. MCMULLEN, J. Phys. F8, 1175 (1978).
- [48] H. C. JAMIESON, B. T. A. MCKEE and A. T. STEWART, Appl. Phys. 4, 79 (1974).
- [49] D. HERLACH, H. STOLL, W. TROST, H. METZ, T. E. JACKMAN, K. MAIER, H. E. SCHAEFER and A. SEEGER, Appl. Phys. 12, 59 (1977).
- [50] A. SEEGER, Appl. Phys. 7, 85 (1975).
- [51] OSAMU SUEOKA, J. Phys. Soc. Jap. 36, 464 (1973).
- [52] U. ZIMMERMANN, Dissertation Nr. 6279, Zürich 1978.