

Die Bestimmung von Defekten in polykristallinem NaCl aus der Bildung von Elektronenzentren durch ^{60}Co - γ -Strahlen

J. G. RABE und G. JOPPIEN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. 23 a, 1170—1178 [1968]; eingegangen am 24. April 1968)

The concentration of electron centers in polycrystalline NaCl formed during irradiation has been determined using a chemical method previously described. The influence on the formation of electron centers under irradiation, of thermal treatment, Ca^{++} doping and grinding of the salt has been studied.

The growth of electron centers with time of irradiation was found to obey the equation given by Mitchell, Wiegand and Smoluchowski. In this equation occur the two types of anion vacancies present prior to irradiation, the rate of formation of new vacancies and the rates of center formation from initial and new vacancies.

Consistent with the Crawford-Nelson mechanism, the concentration of electron centers increases proportionally with the square root of the Ca^{++} concentration. At a $\text{Ca}^{++}/\text{Na}^{+}$ ratio of 2.5×10^{-4} , about 11 Ca^{++} are needed to form an additional electron center.

The formation of defects by grinding the salt depends on its thermal pretreatment as well as on its Ca^{++} concentration. Most of the defects formed during grinding anneal when the salt is stored in moist air. When azoethane is adsorbed on preirradiated NaCl, the concentration of electron centers decreases. A quantitative evaluation of this effect leads to the conclusion that the concentration of defects formed by grinding the salt is orders of magnitude higher near the surface than in the bulk.

Bei der Bestrahlung von Alkalihalogenidkristallen mit ionisierender Strahlung werden F-Zentren erzeugt. Man beobachtet bei kleiner Dosis ein starkes Ansteigen der F-Zentren-Konzentration, bei großer Dosis einen relativ schwachen linearen Anstieg, wie z. B. Abb. 1 zeigt. Am Anfang erfolgt die Bildung der Zentren überwiegend aus bereits vorhandenen Anionenleerstellen, bei hoher Dosis aus Leerstellen, die durch Bestrahlung zusätzlich gebildet werden. SMOLUCHOWSKI und Mitarb. sowie FRÖHLICH haben den Verlauf solcher „Bildungskurven“ durch folgenden Ausdruck beschrieben^{1, 2}:

$$f(t) = n_0(1 - e^{-bt}) + \left[\left(n_1 - \frac{a}{c} \right) (1 - e^{-ct}) + a t \right]. \quad (1)$$

Darin bedeuten:

- n_0 die Konzentration der im Kristall bereits vor der Bestrahlung statistisch verteilten Anionenleerstellen und b die Bildungsrate von F-Zentren aus diesen Leerstellen unter Bestrahlung;
- n_1 die Konzentration in hoher Dichte lokalisierter Anionenleerstellen vor der Bestrahlung und c die Bildungsrate von F-Zentren aus diesen sowie den durch Bestrahlung erzeugten zusätzlichen Leerstellen (a);

¹ P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. 121, 484 [1961].

² F. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. 16 a, 211 [1961].

a die Bildungsrate neuer durch Bestrahlung erzeugter Anionenleerstellen.

Eine experimentelle Bestätigung fand diese Gleichung durch Untersuchungen der Thermolumineszenz bestrahlter KCl-Kristalle insofern, als zwei Thermolumineszenzpeaks erhalten wurden, deren Ausbildung in Abhängigkeit von der Zeit durch das erste bzw. zweite Glied der Gl. (1) beschrieben werden kann³.

Bildungskurven der F-Zentren sind bisher im allgemeinen durch Messung der optischen Absorption von Alkalihalogenid-Einkristallen untersucht worden. Früher wurde bereits gezeigt, daß die Konzentration der Elektronenzentren (das sind fast ausschließlich F-Zentren) gleich der Konzentration der Wasserstoffmoleküle ist, die sich beim Auflösen bestrahlter NaCl-Einkristalle in einer angesäuerten wässrigen Lösung von Alkohol entwickeln⁴. Bei der chemischen Bestimmung von Elektronenzentren in polykristallinem Natriumchlorid in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit werden Bildungskurven der Elektronenzentren erhalten, die denen der F-Zentren aus optischen Messungen an Einkristallen grundsätzlich gleichen⁵.

³ S. C. JAIN u. P. C. MEHENDRU, Phys. Rev. 140 A, 957 [1965].

⁴ J. G. RABE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 108 [1967].

⁵ J. G. RABE, Z. Naturforsch. 23 a, 186 [1968].



In der vorliegenden Arbeit wurde polykristallines Natriumchlorid nach unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung, Dotieren mit Ca^{++} und nach Zerkleinern durch Mahlen untersucht. Die Konzentration verschiedener Gitterdefekte wurde durch Analyse der Bildungskurve der Elektronenzentren erhalten⁶. Es wird gezeigt, daß Gitterdefekte schon bei Raumtemperatur teilweise ausheilen. Aus der Reaktion von organischen Molekülen an der Oberfläche bestrahlten Natriumchlorids und der dabei eintretenden Abnahme der Elektronenzentren lassen sich Schlüsse über die Verteilung der Zentren in gemahlenem Natriumchlorid ziehen.

Experimentelles

Als Ausgangsmaterialien wurden NaCl „ultrarein“ ($\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ca}^{++}/\text{Na}^+$; $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ Sr}^{++}/\text{Na}^+$) und $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ „ultrarein“ von Merck verwendet. Um Salzproben definierter Vorbehandlung zu erhalten, wurden reine und Ca^{++} -dotierte NaCl -Schmelzen hergestellt, die entweder langsam abgekühlt oder abgeschreckt wurden. Auch Spuren von Wasser wurden sorgfältig ausgeschlossen, um OH^- -Bildung zu vermeiden, die die F-Zentrenbildung beeinflußt⁷⁻¹¹. Zur Herstellung der Schmelzen wurde ein Quarzrohr, in dem sich das Salz in einem Platiniegel befand, mit einer Ölpumpe evakuiert und in einem elektrischen Ofen unter ständigem Pumpen langsam auf $\sim 250^\circ\text{C}$ (in $\sim 1,5$ Stunden), dann schnell bis auf $\sim 700^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Nun wurde das Quarzrohr bis zu einem Druck von ~ 500 Torr mit reinem trockenem Stickstoff gefüllt, um die nach Schmelzen sonst eintretende Sublimation des Salzes in den aus dem Ofen ragenden kalten Teil des Quarzrohres zu unterbinden. Die Endtemperatur betrug 860 bis 880°C . Zum langsamem Abkühlen wurde die Heizspannung des Ofens kontrolliert gedrosselt (zwischen 800°C und 200°C war die Abkühlungsgeschwindigkeit $0,4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Zum Abschrecken der Schmelze wurde das Quarzrohr aus dem Ofen entfernt und sofort in flüssige Luft eingetaucht (zwischen 800 und 200°C war die Abkühlungsgeschwindigkeit $247^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

Zum Dotieren mit Ca^{++} wurde der Platiniegel mit reinem NaCl und $\text{NaCl} + \text{Ca}^{++}$ einer „Stammschmelze“ (NaCl mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ Ca}^{++}/\text{Na}^+$) im gewünschten Verhältnis beschickt. Bei der Herstellung der „Stammschmelze“ wurde dem vorgetrockneten NaCl eine solche Menge $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ zugefügt, daß $\text{Ca}^{++}/\text{Na}^+$ gleich $1 \cdot 10^{-3}$ war. Nach Aufheizen auf 200°C (innerhalb 3 Stunden) unter Ölpumpenvakuum wurde bei dieser Temperatur über Nacht (~ 16 h) evakuiert und dann das Gemenge wie beschrieben zur Schmelze gebracht. Alle durch

langsames Abkühlen der Schmelze gewonnenen Proben wurden vor ihrer Verwendung bei 700°C unter trockenem Stickstoff getempert und mit $0,4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ abgekühlt. Testversuche mit Proben, die vom Tiegelboden bzw. der Oberfläche der Schmelzen entnommen wurden, ergaben, daß auch in den langsam abgekühlten dotierten Schmelzen ($1 \cdot 10^{-5}$ und $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ca}^{++}/\text{Na}^+$) eine weitgehend homogene Verteilung der Ca^{++} vorlag; denn die nach gleicher Bestrahlungszeit erzeugten Konzentrationen der Elektronenzentren streuten nur um 1%. Das Mahlen der Proben erfolgte wie früher beschrieben⁵. Alle Proben wurden vor der Bestrahlung evakuiert ($\sim 10^{-5}$ Torr). Die Bestrahlung erfolgte mit den γ -Strahlen einer ^{60}Co -Quelle unter Drehen der Salzampullen bei Raumtemperatur. Die Dosisleistung betrug $1,55 \cdot 10^5 \text{ r} \cdot \text{h}^{-1}$. Zur Bestimmung der Konzentration der Elektronenzentren wurde die beim Auflösen des Salzes in einer entgasten wäßrigen 0,1-n. H_2SO_4 - und 3-molaren $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Lösung sich entwickelnde Wasserstoffmenge volumetrisch und gaschromatographisch gemessen. Die Wasserstoffbestimmung war innerhalb $\pm 1\%$ reproduzierbar.

Ergebnisse und Diskussion

I. Die Bildung von Elektronenzentren und die Parameter ihrer Bildungskurven

a) Einfluß der thermischen Vorbehandlung

In der abgeschreckten Salzschmelze ist die Konzentration der Elektronenzentren nach gleicher Bestrahlungszeit größer als in einer sehr langsam abgekühlten Probe (Abb. 1). Es ist bekannt, daß die Defektkonzentration durch Abschrecken erhöht

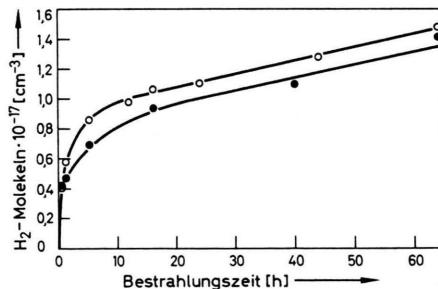


Abb. 1. Elektronenzentren (gemessen als Zahl der H_2 -Moleküle/ cm^3) als Funktion der Bestrahlungszeit. Kreise: NaCl -Schmelze, abgeschreckt, $247^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Punkte: NaCl -Schmelze, langsam abgekühlt, $0,4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Kurvenverlauf: Nach Gl. (1) mit den Parametern in Tab. 1, Nr. 1 und 2 berechnet.

⁶ F. FRÖHLICH u. S. ALTRICHTER, Ann. Phys. **17**, 143 [1966].

⁷ H. W. ETZEL u. D. A. PATTERSON, Phys. Rev. **112**, 1112 [1958].

⁸ H. W. ETZEL u. J. G. ALLARD, Phys. Rev. Letters **2**, 452 [1959].

⁹ B. FRITZ, F. LÜTY u. J. ANGER, Z. Phys. **174**, 240 [1963].

¹⁰ F. LÜTY, J. Phys. Chem. Solids **23**, 677 [1962].

¹¹ J. CAPE, Phys. Rev. **122**, 18 [1961].

Nr.	Ca ⁺⁺ -Konz. [Ca ⁺⁺ /Na ⁺]	Vorbehandlung der Proben	$n_0 \cdot 10^{-17}$ [cm ⁻³]	$n_1 \cdot 10^{-17}$ [cm ⁻³]	$(n_0 + n_1) \cdot 10^{-17}$ [cm ⁻³]	$a \cdot 10^{-16}$ [cm ⁻³ · h ⁻¹]	c [h ⁻¹]	b [h ⁻¹]
1	max $5 \cdot 10^{-7}$	Schmelze abgeschreckt	0,64	0,30	0,94	0,089	0,230	1,2
2	max $5 \cdot 10^{-7}$	Schmelze langsam abgekühlt	0,37	0,50	0,87	0,085	0,175	7,0
3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Ca ⁺⁺ -dotierte Schmelze abgeschreckt	3,18	4,56	7,74	0,13	0,055	0,4
4	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Ca ⁺⁺ -dotierte Schmelze langsam abgekühlt	0,28	5,54	5,82	0,24	0,295	1,2
5	max $5 \cdot 10^{-7}$	gemahlen, gesiebt; Feine Fraktion	1,91	3,93	5,84	0,25	0,026	—
9	max $5 \cdot 10^{-7}$	gemahlen, gesiebt; Grobe Fraktion	1,64	2,02	3,66	0,19	0,055	—
13	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Ca ⁺⁺ -dotierte Schmelze, abgeschreckt, gemahlen; Lagerzeit: 1 h	6,81	6,5	13,3	0,71	0,024	0,6
14	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Ca ⁺⁺ -dotierte Schmelze, langsam abgekühlt, gemahlen; Lagerzeit: 1 h	3,50	13,7	17,2	0,81	0,029	0,67
15	$2,5 \cdot 10^{-4}$	wie Nr. 14, Lagerzeit: 10 h	3,10	11,4	14,5	0,73	0,031	0,64
16	$2,5 \cdot 10^{-4}$	wie Nr. 14, Lagerzeit: 100 h	3,59	8,21	11,80	0,52	0,027	0,44
17	$2,5 \cdot 10^{-4}$	wie Nr. 14, Lagerzeit: 1000 h	4,20	5,30	9,50	0,18	0,015	0,15
5	max $5 \cdot 10^{-7}$	gemahlen, gesiebt; Feine Fraktion; Lagerzeit: 3 h	1,91	3,93	5,84	0,25	0,026	—
6	max $5 \cdot 10^{-7}$	wie Nr. 5, Lagerzeit: 14,5 h	1,80	2,97	4,77	0,28	0,034	—
7	max $5 \cdot 10^{-7}$	wie Nr. 5, Lagerzeit: 103 h	1,98	1,65	3,63	0,27	0,043	—
8	max $5 \cdot 10^{-7}$	wie Nr. 5, Lagerzeit: 896 h	1,91	1,03	2,94	0,22	0,048	—
9	max $5 \cdot 10^{-7}$	gemahlen, gesiebt; Grobe Fraktion; Lagerzeit: 3 h	1,6	2,0	3,6	0,19	0,06	—
10	max $5 \cdot 10^{-7}$	wie Nr. 9, Lagerzeit: 14,5 h	1,6	1,6	3,2	0,19	0,07	—
11	max $5 \cdot 10^{-7}$	wie Nr. 9, Lagerzeit: 103 h	1,6	1,4	3,0	0,18	0,06	—
12	max $5 \cdot 10^{-7}$	wie Nr. 9, Lagerzeit: 896 h	1,6	1,0	2,6	0,20	0,06	—

Tab. 1. Parameter der Bildungskurven von Elektronenzentren in NaCl.

Kristalle ansteigt. Im vorliegenden Falle ist dieser Effekt jedoch klein (Nr. 1, 2 in Tab. 1). Bei an der Luft abgeschreckten KCl-Einkristallen hat man Zunahmen von $(n_0 + n_1)$ um 55%¹², aber auch um eine Größenordnung¹ beobachtet. Stärker ausgeprägt ist der Temperatureinfluß bei den Ca⁺⁺-dotierten Kristallen mit einer Steigerung der $(n_0 + n_1)$ -Konzentration um $\sim 30\%$ (Nr. 3 und 4 in Tab. 1). Die größere Empfindlichkeit der Bildungskurve Ca⁺⁺-dotierten Salzes auf unterschiedliche thermische Vorbehandlung ist besonders an der starken relativen Änderung der n_0 -Leerstellenkonzentration zu erkennen.

b) Elektronenzentren in Ca⁺⁺-dotiertem NaCl

In Alkalihalogenidkristallen mit Ca⁺⁺-Dotierung ist die F-Zentrenbildung durch ionisierende Bestrahlung verstärkt^{11, 13-16}. Für NaCl-Schmelzen, die eine Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-4}$ Ca⁺⁺ pro 1 Na⁺ enthielten, wurden die durch Abb. 2 dargestellten Ergebnisse erhalten. Nach gleicher Bestrahlungszeit enthielten die dotierten im Vergleich zu den reinen Proben etwa die fünfzehnfache Konzentration an Elektronenzentren (vgl. Abb. 2 mit 1). Wie aus Tab. 1

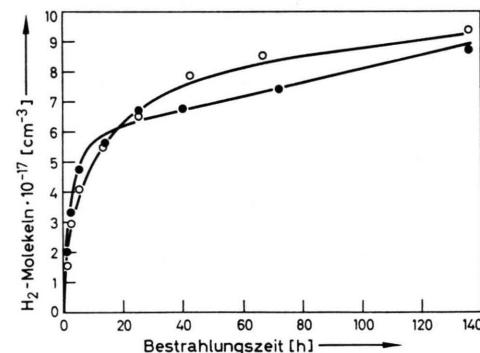


Abb. 2. Elektronenzentren (gemessen als Zahl der H₂-Moleküle/cm³) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Kreise: NaCl-Schmelze mit $2,5 \cdot 10^{-4}$ Ca⁺⁺/Na⁺ dotiert, abgeschreckt, $247 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Punkte: Wie vorher, aber langsam abgekühlt, $0,4 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Kurvenverlauf: Nach Gl. (1) mit den Parametern in Tab. 1, Nr. 3 und 4 berechnet.

(Nr. 3 und 4) zu entnehmen ist, bewirkt die Ca⁺⁺-Dotierung hauptsächlich eine Zunahme von n_1 . Dies und die Beobachtung, daß in Ca⁺⁺-dotierten Proben die durch den Parameter a erfaßte Neubildung von Leerstellen durch Bestrahlung im linearen Bereich der Bildungskurve gegenüber dem reinen Salz verstärkt ist, stimmt mit den Befunden von FRÖHLICH und ALTRICHTER⁶ überein.

¹² F. FRÖHLICH u. P. GRAU, Phys. Status Solidi **8**, 917 [1965].

¹³ H. W. ETZEL, Phys. Rev. **87**, 906 [1952].

¹⁴ H. RABIN, Phys. Rev. **116**, 1381 [1959].

¹⁵ H. RABIN u. C. C. KLICK, Phys. Rev. **117**, 1005 [1960].

¹⁶ F. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. **17a**, 277 [1962].

Aus der Ca^{++} -Konzentration ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ca}^{++}/\text{Na}^+$) und der Zunahme der Konzentration von n_1 -Anionenleerstellen [$\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Nr. 4 und 2 der Tab. 1), entsprechend $2,3 \cdot 10^{-5} n_1/\text{Na}^+$] errechnet man, daß etwa 11 Ca-Ionen zur Erzeugung einer zusätzlichen n_1 -Leerstelle erforderlich sind. Offenbar trägt nur ein kleiner Teil der eingebauten Ca-Ionen zur Bildung von n_1 -Anionenleerstellen bei. Das Verhältnis Ca^{++}/n_1 ist von der Ca^{++} -Konzentration abhängig. Dies erkennt man aus Tab. 2, in der die Zahl der

Ca^{++} -Konz. [$\text{Ca}^{++}/\text{Na}^+$]	Erzeugte H_2 -Moleküle [cm^{-3}]	ΔN_{H_2} -Konz.* [$\Delta N_{\text{H}_2}/\text{Na}^+$]	Ca^{++} -Bedarf [$\text{Ca}^{++}/\Delta N_{\text{H}_2}$]
$\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{17}$	—	—
$10 \cdot 10^{-6}$	$2,52 \cdot 10^{17}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	2,0
$50 \cdot 10^{-6}$	$3,74 \cdot 10^{17}$	$10,4 \cdot 10^{-6}$	4,8
$250 \cdot 10^{-6}$	$7,09 \cdot 10^{17}$	$25,6 \cdot 10^{-6}$	9,8

Tab. 2. Elektronenzentren in NaCl mit unterschiedlicher Ca^{++} -Konzentration (als H_2 gemessen nach 64 Stunden γ -Bestrahlung). * ΔN_{H_2} ist die Differenz zwischen der in Ca^{++} -dotierter und reiner NaCl-Probe bestimmten H_2 -Konzentration.

erzeugten Elektronenzentren $\cdot \text{cm}^{-3}$ bzw. der zusätzlich gegenüber reinem NaCl gebildeten Zentren (als $\Delta N_{\text{H}_2}/\text{Na}^+$) für verschiedene $\text{Ca}^{++}/\text{Na}^+$ -Verhältnisse zusammengestellt sind. Die letzte Spalte enthält die Zahl der Ca-Ionen, die zur Bildung eines zusätzlichen Zentrums erforderlich ist. Das Verhältnis $\text{Ca}^{++}/\Delta N_{\text{H}_2}$ weicht nur unwesentlich vom Ca^{++}/n_1 -Verhältnis ab. Bei der Probe mit $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ca}^{++}/\text{Na}^+$ ist $\text{Ca}^{++}/\Delta N_{\text{H}_2} \sim 10$ gegenüber $\text{Ca}^{++}/n_1 \sim 11$.

Beim Dotieren von Alkalihalogeniden mit zweiwertigen Kationen werden gleichzeitig Kationenleerstellen eingeführt. Nach einem von CRAWFORD und NELSON¹⁷ vorgeschlagenen Mechanismus sind für die erhöhte F-Zentrenbildung in Ca^{++} -dotierten Alkalihalogeniden freie Kationenleerstellen verantwortlich. Bei γ -Bestrahlung relaxiert ein durch Einfang eines Defektelektrons neutralisiertes Anion (Cl) in eine Kationenleerstelle; die dabei entstehende Anionenleerstelle kann mit Hilfe der frei werdenden Energie aus dem Einfangprozeß (Defektelektron + Anion) fortdiffundieren. Aus der Anionenleerstelle wird dann durch Einfangen eines Elektrons ein F-Zentrum gebildet. Nur ein Teil der Kationenleerstellen sind von den Ca-Ionen dissoziiert, also freie Kationenleerstellen. Da die Konzentration freier Kationenleerstellen näherungsweise proportional zur

Wurzel aus der Ca^{++} -Konzentration ist¹⁸, sollte auch die Zunahme der n_1 -Leerstellen eine solche Abhängigkeit von der Ca^{++} -Konzentration haben. Die in Abb. 3 dargestellte Abhängigkeit der Zunahme der Elektronenzentren (als $\Delta N_{\text{H}_2}/\text{Na}^+$) von der Ca^{++} -Konzentration ($\text{Ca}^{++}/\text{Na}^+$) läßt sich daher nach dem Crawford-Nelson-Mechanismus verstehen. Zu einer solchen Folgerung kamen bereits SIBLEY und RUSSEL¹⁸ sowie FRÖHLICH und ALTRICHTER⁶.

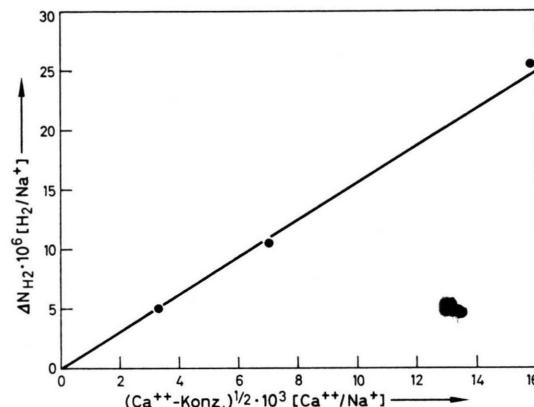


Abb. 3. Zunahme der Elektronenzentren (gemessen als Zunahme ΔN_{H_2} der Zahl der pro cm^3 erzeugten H_2 -Moleküle) in NaCl als Funktion der Ca^{++} -Konzentration (Bestrahlungszeit 64 h).

c) Erhöhung der Defektkonzentration in NaCl durch Mahlen

In gemahlenem reinem NaCl werden beim Bestrahen Elektronenzentren in wesentlich höheren Konzentrationen erzeugt als im ungemahlenen Salz. In der aus derselben Mahlung ausgesiebten feinen Fraktion ist diese Konzentration wiederum größer als in der groben Fraktion (Abb. 1 und 2 in Ref. ⁵). Abb. 4 zeigt die Bildungskurven der Elektronenzentren für Ca^{++} -dotierte NaCl-Proben. In den gemahlenen Proben (ausgezogene Kurven) ist die Zentrenkonzentration ebenfalls erheblich größer als in den ungemahlenen Schmelzen (gestrichelte Kurven). Bei gleicher Ca^{++} -Konzentration und gleichen Mahlbedingungen beeinflußt die thermische Vorbehandlung der Schmelzen die Erzeugung der für die Zentrenbildung wirksamen Kristalldefekte während des Mahlens. Bei der abgeschreckten Schmelze bewirkt Mahlen eine geringere Erhöhung der Zentrenkonzentration unter Bestrahlung (Kurven A) als bei der lang-

¹⁷ J. H. CRAWFORD JR. u. C. M. NELSON, Phys. Rev. Letters **5**, 314 [1960].

¹⁸ W. A. SIBLEY u. J. R. RUSSEL, J. Appl. Phys. **36**, 810 [1965].

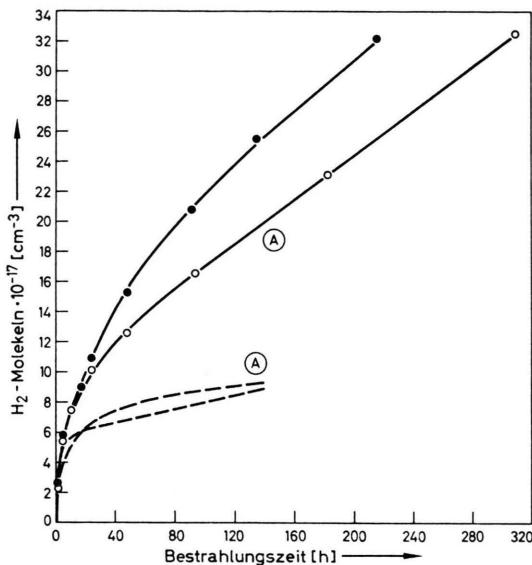


Abb. 4. Konzentration der Elektronenzentren (gemessen als Zahl der H_2 -Molekeln/cm³) in Ca^{++} -dotiertem $NaCl$ ($2.5 \cdot 10^{-4} Ca^{++}/Na^+$) als Funktion der Bestrahlungszeit. Die beiden oberen Kurven: Ca^{++} -dotierte Schmelzen, gemahlen (Kurve A = abgeschreckte Schmelze). Die beiden unteren Kurven: Ca^{++} -dotierte Schmelzen, ungemahlen (Kurve A = abgeschreckte Schmelze). Kurvenverlauf: Nach Gl. (1) mit den Parametern in Tab. 1, Nr. 13; 14 und 3; 4 berechnet.

sam abgekühlten Schmelze. Der Vergleich der Parameter nach Tab. 1 (Vergleich von 13 und 14 mit 5 und 9) zeigt, daß durch Mahlen mehr Anionenleerstellen ($n_0 + n_1$) in der Ca^{++} -dotierten Probe als in reinem $NaCl$ erzeugt werden. Sowohl bei der langsam abgekühlten Ca^{++} -haltigen Schmelze als auch beim reinen Salz werden beim Mahlen vorwiegend n_1 -Anionenleerstellen gebildet. Dies stimmt qualitativ mit Ergebnissen an Einkristallen überein, bei denen durch plastische Deformation gleichfalls vorwiegend n_1 -Anionenleerstellen erzeugt werden.^{1, 15} Dagegen werden beim Mahlen einer abgeschreckten

Ca^{++} -dotierten Probe mehr zusätzliche n_0 - als n_1 -Leerstellen gebildet (vgl. Nr. 3 und 13).

Auch die Parameter a und c werden durch Mahlen der Proben vor der Bestrahlung verändert. In allen gemahlenen Proben ist a größer, c um etwa eine Größenordnung kleiner als in den ungemahlenen Proben (vgl. Nr. 2 und 4 mit 5 und 14).

II. Ausheileffekte in gemahlenem $NaCl$

Werden gemahlene Salzproben vor der Bestrahlung an feuchter Luft gelagert, so beobachtet man nach gleicher Bestrahlungszeit gegenüber nicht gelagerten Proben eine kleinere Konzentration der

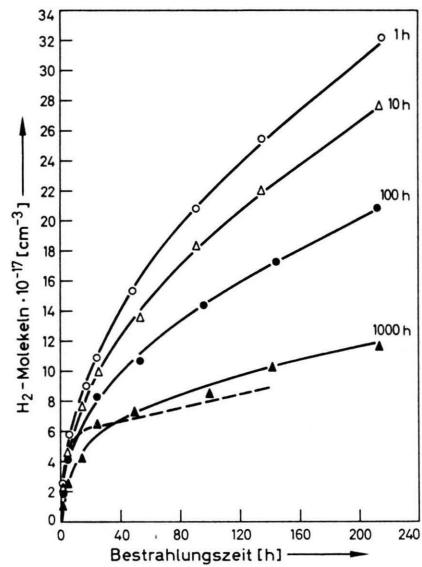


Abb. 5. Konzentration der Elektronenzentren (gemessen als Zahl der H_2 -Molekeln/cm³) in gemahlenem Ca^{++} -dotierten $NaCl$ als Funktion der Bestrahlungszeit. Rechts neben den Kurven: Lagerzeit [h] (Beendigung der Mahlung bis Evakuieren der Ampullen). Gestrichelte Kurve: Ungemahlene Ca^{++} -dotierte Schmelze. Kurvenverlauf: Nach Gl. (1) mit den Parametern in Tab. 1, Nr. 14 bis 17 und 4 berechnet.

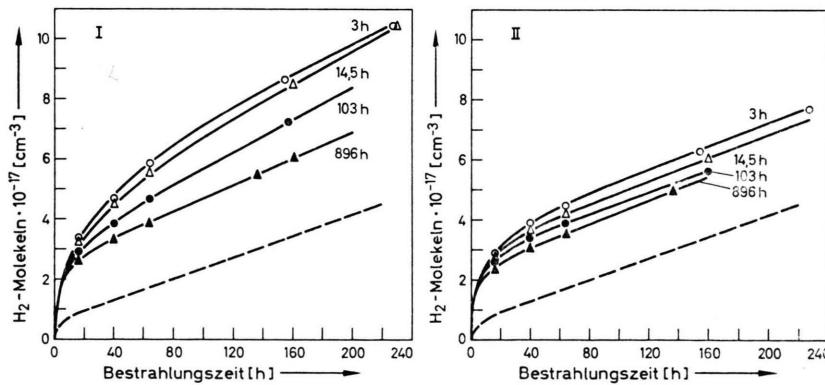


Abb. 6. Konzentration der Elektronenzentren (gemessen als Zahl der H_2 -Molekeln/cm³) in gemahlenem reinem $NaCl$ als Funktion der Bestrahlungszeit. Rechts an den Kurven: Lagerzeit [h] (Beendigung der Mahlung bis Evakuieren der Ampullen). Gestrichelte Kurve: Ungemahnes Salz I⁵. Kurvenverlauf: Nach Gl. (1) mit Parametern in Tab. 1, Nr. 5-8 bzw. 9-12 berechnet. I. Feine Fraktion (passt 0,063-Prüfsieb nach DIN 4188 (~ 200 mesh)); II. Grobe Fraktion (bleibt auf 0,063-Prüfsieb zurück).

Elektronenzentren. Beim Lagern der Proben im Vakuum oder unter trockenem Stickstoff tritt dieser Effekt nicht ein. Offenbar ist die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf die Oberfläche des gemahlenen Salzes dafür verantwortlich. Abb. 5 und 6 zeigen Bildungskurven für Ca^{++} -dotierte und reine NaCl-Proben, die nach dem Mahlen verschieden lange gelagert wurden, bevor sie γ -bestrahlt wurden. Wie man erkennt, nimmt die Konzentration der durch Bestrahlung erzeugten Zentren mit steigender Lagerzeit ab. Die in Tab. 1 Nr. 14–17 und 5–12 zusammengestellten Parameter zeigen, daß die Konzentration der Anionenleerstellen vom n_1 -Typ mit zunehmender Lagerzeit stark abgenommen hat, während die vom n_0 -Typ verhältnismäßig unabhängig von der Lagerzeit ist. Dies erscheint insofern verständlich, als die n_0 -Anionenleerstellen statistisch im Kristall verteilt sein sollen und Einwirkungen an der Oberfläche sich daher praktisch nicht auswirken. Die n_1 -Anionenleerstellen andererseits sollen in hoher örtlicher Konzentration im Kristall vorliegen (z. B. an Versetzungen). Ist die Annahme richtig, daß die Einwirkung der Feuchtigkeit auf die Oberfläche beschränkt ist, so deutet die starke Abnahme der n_1 -Leerstellenkonzentration während des Lagerns darauf hin, daß diese Leerstellen zum größten Teil in der Nähe der Oberfläche lokalisiert sind. Wie im

vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, führt Dotierung der NaCl-Schmelzen mit Ca-Ionen zu einer Erhöhung der Konzentration von n_1 -Anionenleerstellen. Auffallend ist nun, daß nach 1000 Stunden Lagerzeit die n_1 -Konzentration in den gemahlenen Proben noch einen Wert von $5,30 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ hat, der etwa dem der ungemahlenen Ca^{++} -dotierten Probe entspricht (Tab. 1, Nr. 4 und 17). Man wird auch nach noch längerer Lagerzeit ein relativ großes, von der Ca^{++} -Konzentration abhängiges, n_1 erwarten, da der durch Ca-Ionen bestimmte Anteil von n_1 im wesentlichen nicht an der Oberfläche lokalisiert ist. Außerdem ist mit den Ca-Ionen notwendigerweise die Gegenwart permanenter Defekte verbunden. Bei den gemahlenen reinen Proben ist die n_1 -Konzentration bis $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ zurückgegangen. Die relative Konzentration der durch Mahlen zusätzlich erzeugten Anionenleerstellen $\Delta(n_0 + n_1)$ ist in Abb. 7 gegen die Lagerzeit aufgetragen. Wie man aus den Geraden erkennt, ist zwischen 1 bis 1000 Stunden $\Delta(n_0 + n_1)$ dem Logarithmus der Lagerzeit proportional. Welcher Art die Vorgänge an der Oberfläche sind, die zu einer Abnahme der Leerstellenkonzentration beim Lagern des gemahlenen Salzes in Gegenwart von feuchter Luft führen, ist nicht geklärt. Es erscheint plausibel, eine Art Rekristallisation der Oberfläche anzunehmen, die durch adsorbierte Was-

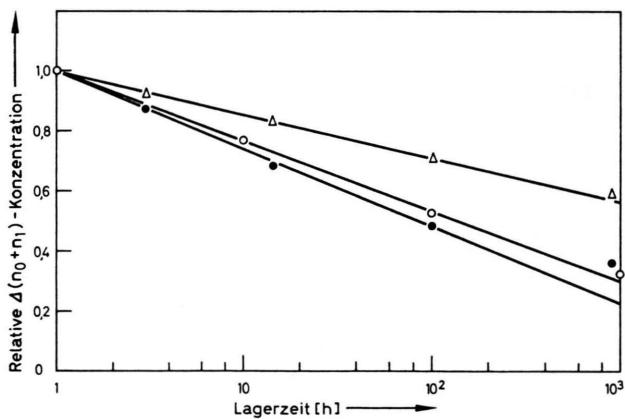


Abb. 7. Relative $\Delta(n_0 + n_1)$ -Konzentration in gemahlenem NaCl als Funktion der Lagerzeit in Gegenwart von feuchter Luft.

$\Delta(n_0 + n_1) = (n_0 + n_1)_{\text{gemahlen}} - (n_0 + n_1)_{\text{ungemahlen}}$. Kreise: Ca^{++} -dotiertes NaCl ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ca}^{++}/\text{Na}^+$). Punkte: reines NaCl, Feine Fraktion. Dreiecke: reines NaCl, Grobe Fraktion.

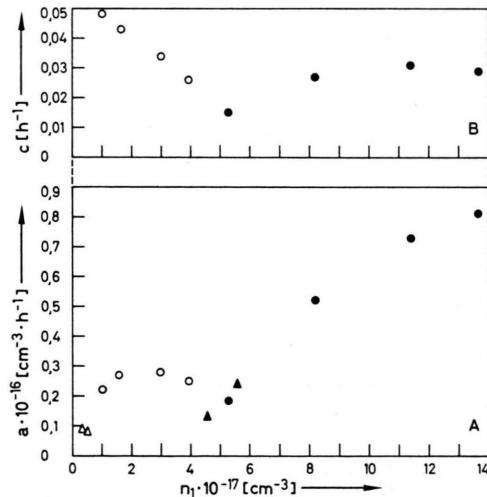


Abb. 8. Ratenparameter a und c als Funktion der n_1 -Konzentration in gemahlenem NaCl nach unterschiedlicher Lagerzeit (vgl. Tab. 1, Nr. 5–8 und 13–17). Gemahnes NaCl: \bigcirc – rein; \bullet – $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ca}^{++}/\text{Na}^+$. Ungemahnes NaCl: \triangle – reine Schmelze ($c = 0,175 \cdot \text{h}^{-1}$); \blacktriangle – Ca^{++} -dotierte Schmelze ($c = 0,295 \cdot \text{h}^{-1}$).

sermolekülen so begünstigt wird, daß Ionendiffusion bereits bei Raumtemperatur stattfindet. Eine Erleichterung solcher Festkörperreaktionen durch Wassermolekülen ist bekannt; so ist z. B. die spezifische Oberfläche von MgO nach Erhitzen auf 600 °C in Gegenwart von Wasserdampf wesentlich kleiner als nach Erhitzen im Vakuum oder trockener Luft¹⁹. Während des Lagerns gemahlenen Salzes tritt ebenfalls eine Abnahme der spezifischen Oberfläche ein (von 0,29 auf 0,12 m²/g innerhalb von 1000 Stunden; Oberflächenbestimmung s. Fußnote Tab. 4).

Die Veränderung der Bildungsraten a und c durch Mahlen des Salzes ist bereits erwähnt worden. Auch beim Lagern der gemahlenen Proben an feuchter Luft tritt eine Veränderung dieser Parameter ein. In Abb. 8 A und B sind die Bildungsraten a (durch Bestrahlung zusätzlich erzeugte Anionenleerstellen) bzw. c (durch Elektroneneinfang aus n_1 - und a -Leerstellen entstehende Elektronenzentren) gegen die n_1 -Konzentration aufgetragen. Die unterschiedliche Veränderung von a und c im Bereich kleiner und großer n_1 -Konzentrationen kann nicht durch den Einfluß von Ca-Ionen erklärt werden, da zwischen dem Verhältnis a/c und der n_1 -Konzentration für reine und Ca⁺⁺-dotierte Proben der gleiche Zusammenhang besteht (Abb. 9).

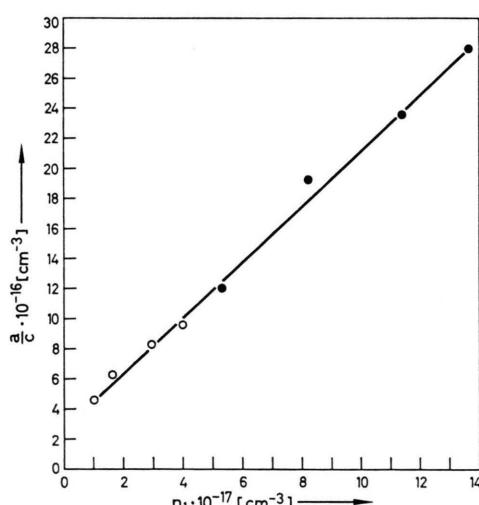


Abb. 9. a/c -Verhältnis als Funktion der n_1 -Konzentration in gemahlenem NaCl nach unterschiedlicher Lagerzeit. ○ — reines NaCl; ● — Ca⁺⁺-dotiertes NaCl ($2,5 \cdot 10^{-4}$ Ca⁺⁺/Na⁺).

¹⁹ R. M. DELL u. S. W. WELLER, Trans. Faraday Soc. **55**, 2203 [1959].

²⁰ H. W. KOHN, Nature **184**, 630 [1959].

III. Versuche zum Nachweis angereicherter Oberflächendefekte

Beim Lagern gemahlenen Salzes an feuchter Luft wurden Ausheileffekte beobachtet, die zu einer Verminderung der n_1 -Konzentration führten. Es war gefolgert worden, daß diese Defekte in der Nähe der Oberfläche lokalisiert waren. Dieser Befund läßt sich durch weitere Versuche stützen. Nimmt man an, daß bei einer frisch gemahlenen Salzprobe die Defektkonzentration in der Nähe der Oberfläche eines Salzkornes größer ist als die mittlere Konzentration in diesem Korn, so sollte man beim Auflösen der Oberflächenschichten einer bestrahlten Salzprobe eine relativ höhere Konzentration von Wasserstoff pro cm³ aufgelöstes Salz erhalten als beim vollständigen Auflösen. Aus Tab. 3 geht hervor, daß die Konzentration der Elektronenzentren erwartungsgemäß um so größer, je kleiner die gelöste Salzmenge (in % der Gesamtmenge) ist. Leider enthalten die Salzproben keine einheitlichen Korngrößen. Das Ergebnis kann also dadurch verfälscht werden, daß beim teilweisen Auflösen des Salzes vorzugsweise kleinere Salzkörner gelöst werden, die eine höhere Konzentration von Elektronenzentren enthalten (vgl. Tab. 1, Nr. 5 und 9). Immerhin läßt sich aus der Erhöhung der Konzentration des Wasserstoffs beim teilweisen Lösen des Salzes (H₂-Überschuß) eine vergleichbare Zentrenkonzentration in der Oberflächenschicht errechnen, die für 22% und 13% gelöste Salzmenge die Größenordnung von 10^{20} Elektronenzentren pro cm³ hat. Diese Größenordnung wurde auch bei den im nächsten Abschnitt zu erörternden Ergebnissen erhalten (Tab. 4).

Eine ganz andere Untersuchungsmöglichkeit ergibt sich daraus, daß Elektronenzentren mit adsorbierten Molekülen zu reagieren vermögen. Werden

Gelöste NaCl-Menge [% der Gesamtmenge]	Erzeugte H ₂ -Moleküle · 10 ⁻¹⁷ [cm ⁻³]	H ₂ -Überschuß · 10 ⁻¹⁷ [cm ⁻³]	Oberflächenzentren* · 10 ⁻²⁰ [cm ⁻³]
100	5,0	—	—
22	8,1	3,1	5,9
13	14,0	9,0	8,5

Tab. 3. Elektronenzentren-Konzentration in oberflächennahen NaCl-Schichten (als H₂ gemessen nach 64 Stunden γ -Bestrahlung. * Berechnet für eine Oberfläche von $0,25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (unter der Annahme, daß der gesamte H₂-Überschuß aus Zentren der äußeren NaCl-Schicht herrührt).

²¹ E. A. ROJO u. R. R. HENTZ, J. Phys. Chem. **70**, 731 [1966].

²² J. G. RABE, B. RABE u. A. O. ALLEN, J. Phys. Chem. **70**, 1098 [1966].

Ca ⁺⁺ -Konz. [Ca ⁺⁺ /Na ⁺]	Vorbehandlung der Proben	Korn- durch- messer ^a · 10 ⁻⁴ [Å]	Be- strahlung [h]	Elektronenzentren (H ₂) · 10 ⁻¹⁷ [cm ⁻³] vor Adsorption	Elektronenzentren (H ₂) · 10 ⁻¹⁷ [cm ⁻³] nach Adsorption	H ₂ vor Ads. — H ₂ nach Ads. · 10 ⁻¹⁷ [cm ⁻³]	Ober- flächen- zentren ^b · 10 ⁻²⁰ [cm ⁻³]	Tiefe der Zentren ^c · 10 ⁻² [Å]
~ 5 · 10 ⁻⁷	gemahlen	11,1	64	5,1	3,7	1,4	9,1	56
~ 5 · 10 ⁻⁷	Schmelze langsam abgekühlt, gemahlen	5,15	80	8,0	6,9	1,1	3,3	12,5
2,5 · 10 ⁻⁴	Ca ⁺⁺ -dotierte Schmelze, langsam abgekühlt, gemahlen	3,43	60	22,7	19,1	3,6	7,3	9,5

Tab. 4. Abnahme der Elektronenzentren-Konzentration nach Adsorption von Azoäthan an γ -bestrahltes NaCl.

^a Der mittlere Korndurchmesser D wurde aus der spezifischen Oberfläche * berechnet; bei Annahme eines kugelförmigen Korns ist $D = 6V/A$, wobei V das Volumen [Å³] und A die Oberfläche [Å²] eines Gramms NaCl bedeuten.

^b Unter der Annahme, daß die verschwundenen Zentren (H₂ vor Adsorption — H₂ nach Adsorption) in der äußeren NaCl-Schicht lokalisiert sind.

^c Für den Fall einer statistischen Verteilung der Zentren ergibt sich die Tiefe, bis zu der alle Zentren verschwunden sind (D_d) aus $D_d = \frac{1}{2}(D - D_x)$; dabei ist $D^3 = D_x^3 \cdot (H_2 \text{ vor Ads.}/H_2 \text{ nach Ads.})$; D ist Korndurchmesser, D_x ist Durchmesser des inneren Korns mit unveränderter Zentrenkonzentration.

* Die Oberflächen wurden aus der Argonadsorption bei -192°C unter Benutzung einer Sartorius-Elektronowaage erhalten ($\sigma_{Ar} = 14,4 \text{ Å}^2$). Da die BET-Auftragung nicht linear war, wurde die Monosorbatmasse aus dem B-Punkt der Langmuir-Auftragung bestimmt.

Dämpfe organischer Substanzen oder auch permanente Gase, wie H₂, O₂ etc., an der Oberfläche bestrahlter Feststoffe adsorbiert, so bleichen in manchen Fällen die während der Bestrahlung im Vakuum entstandenen Farbzentren aus. Bei Stoffen mit größerer spezifischer Oberfläche (einige 100 m²·g⁻¹), wie Silicagel und SiO₂ — Al₂O₃-Katalysator, ist dieses Verschwinden von Farbzentren mit bloßem Auge beobachtet worden²⁰⁻²². Im Falle des NaCl ist eine solche Reaktion besonders aufschlußreich, da die Änderung der Konzentration von Elektronenzentren gemessen werden kann. Für diese Versuche wurden frisch gemahlene Salzproben unterschiedlicher Vorbehandlung evakuiert und bestrahlten, in einige wurde sodann eine bestimmte Menge Azoäthan (etwa halbe monomolekulare Bedeckung der NaCl-Oberfläche) kondensiert und nach ca. 24 Stunden Wartezeit bei Raumtemperatur die Konzentration der Elektronenzentren bestimmt. In parallel laufenden Versuchen erfolgte die Bestimmung der Elektronenzentren ohne vorherige Zugabe von Azoäthan. In Tab. 4 sind die mit drei jeweils unterschiedlich vorbehandelten NaCl-Proben erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt. Die Konzentration der Elektronenzentren hat nach der Adsorption von Azoäthan-Molekülen erheblich abgenommen. Zur Erklärung, was mit den Elektronenzentren geschehen ist, mag hier der Hinweis genügen, daß mit Verschwinden von Elektronenzentren Reaktionsprodukte des Azoäthans auftreten. Für diese Diskussion ist wichtig, daß eine erhebliche Anzahl von Elektronenzentren im Verlauf einer Oberflächenreaktion verschwunden sind. Man muß an-

nehmen, daß diese Zentren entweder unmittelbar an oder zumindest in der Nähe der Oberfläche lokalisiert sind und direkt an der Oberflächenreaktion mit Azoäthanmolekülen teilnehmen können; oder daß Elektronen von Zentren im Innern der Salzkörner ins Leitungsband angeregt werden und dann nach Wanderung an der Oberfläche reagieren. In Tab. 4 wurde für den ersten Grenzfall, daß nämlich die verschwundenen Zentren sämtlich in der oberen NaCl-Schicht lokalisiert sind, deren Konzentration berechnet (Oberflächenzentren pro cm³). Es ergaben sich Konzentrationen der gleichen Größenordnung wie in Tab. 3. Für den zweiten Grenzfall wird eine statistische Verteilung der Elektronenzentren in den Salzkörnern angenommen und die Tiefe der Schicht berechnet, bis zu der alle Elektronenzentren verschwunden sein müßten. Als Mindestwert ergibt sich ~ 1000 Å. Es ist bekannt, daß die Änderung der Oberflächenenergie durch Adsorption von Molekülen an der Oberfläche ausreicht, den Ionenabstand in der Oberflächenschicht zu verändern²³. Es ist denkbar, daß bei dieser Beanspruchung Elektronenfallen stark genug verzerrt werden, so daß Elektronen frei werden. Durch einen solchen Prozeß mag das Verschwinden von Elektronenzentren bis zu einigen Gitterabständen tief erklärt werden können; die Wirksamkeit dieses Prozesses über 1000 Å erscheint hingegen ausgeschlossen. Es wird daher angenommen, daß sich die bei der Adsorption von Azoäthanmolekülen verschwindenden Elektronenzentren in Oberflä-

chennähe befinden, d. h. daß die Konzentration der beim Mahlen des Salzes erzeugten Defekte an der Oberfläche um Größenordnungen höher ist als im Innern.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium sowie für die Gewährung von Personal- und Sachmitteln.

Relative Intensities of K_{α} Satellites in X-Ray Fluorescence Spectra of Na, Mg, Al and Si

J. UTRIAINEN, M. LINKOAHO, E. RANTAVUORI, T. ÅBERG *, and G. GRAEFFE

Laboratory of Physics, Technical University of Helsinki, Otaniemi, Finland

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1178—1182 [1968]; received 6 May 1968)

A plane crystal spectrometer was used to measure relative integrated intensities of K_{α} X-ray satellites in fluorescence spectra of Na in NaF, and of Mg, Al, Si in metals and oxides. A comparison between the measured intensity of the $K_{\alpha_2}a_{5a_4}$ satellite group and the intensity obtained from electron excitation measurements indicates that the production probability of KL double-hole states is independent of the excitation mode. The measured intensities in metals are in agreement with calculated intensities based on the sudden approximation theory of x-ray satellites of free neon-like ions. The bond in fluoride and oxides was shown to increase the relative intensity by about 13%. From intensity considerations, the $K_{\alpha_5a_6}$ satellite group was attributed to KL^2 triple-hole states.

The K x-ray satellite or non-diagram lines have been extensively studied in electron excitation^{1, 2}. Their initial states are commonly interpreted as multiple-ionization or more generally as multiple-excitation states^{1, 3}. It has been widely believed that the K satellites found in electron excitation do not appear in fluorescence^{4—6}. However, some recent experimental work^{7—11} shows that this is not true. Related to this, it has also been concluded from measurements of charge states of ions formed following photo-ionization that with considerably probability two or more electrons can be ejected when

one photon is absorbed^{12—15}. Evidence of excitation and ionization of two electrons simultaneously in the photoabsorption process has been found from the K-photoelectron spectra of neon and argon¹⁶.

A recent theory of x-ray satellites is based on the sudden approximation^{17—19}. If this approximation is valid excitation of KL double-hole states should occur independently of the excitation mode if the excitation energy is high enough. Therefore, the same K satellites should appear with equal intensity in both x-ray and electron excitation. Measured multiple excitation rates in noble-gas atoms have

* Present address: Research Institute for Theoretical Physics, University of Helsinki, Helsinki, Finland.

¹ For a review, see M. A. BLOCHIN, Physik der Röntgenstrahlen, VEB Verlag Technik, Berlin 1957, p. 334, and F. R. HIRSH, JR., Rev. Mod. Phys. **14**, 45 [1942].

² For some recent work, see for example, B. NORDFORS, Arkiv Fysik **10**, 279 [1956]; D. W. FISCHER and W. L. BAUN, Spectrochim. Acta **21**, 443 [1965], J. Appl. Phys. **36**, 534 [1965]; W. L. BAUN and D. W. FISCHER, Spectrochim. Acta **21**, 1471 [1965]; H.-U. CHUN and D. HENDEL, Z. Naturforsch. **22 a**, 1401 [1967].

³ L. G. PARRATT, Rev. Mod. Phys. **31**, 616 [1959].

⁴ A. E. SANDSTRÖM, in Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin 1957, Vol. XXX, p. 85.

⁵ M. A. BLOCHIN, Physik der Röntgenstrahlen, VEB Verlag Technik, Berlin 1957, p. 336.

⁶ E. H. S. BURHOP, The Auger Effect and Other Radiationless Transitions, University Press, Cambridge 1952, p. 69.

⁷ V. F. DEMEKHIN and M. A. BLOCHIN, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **28**, 825 [1964] (Transl.: Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. **28**, 733 [1965]).

⁸ M. A. BLOKHIN and V. F. DEMEKHIN, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **28**, 830 [1964] (Transl.: Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. **28**, 738 [1965]).

⁹ R. D. DESLATTES, Phys. Rev. **133**, A 390, A 399 [1964].

¹⁰ W. L. BAUN, in Discussion of Advances of X-ray Analysis, Vol. 8 [1965], p. 382.

¹¹ R. A. MATTISON and R. C. EHLERT, in Advances of X-ray Analysis, Vol. 9 [1966], p. 471.

¹² M. O. KRAUSE, M. L. VESTAL, W. H. JOHNSTON, and T. A. CARLSON, Phys. Rev. **133**, A 385 [1964].

¹³ T. A. CARLSON and M. O. KRAUSE, Phys. Rev. **137**, A 1655 [1965].

¹⁴ T. A. CARLSON and M. O. KRAUSE, Phys. Rev. **140**, A 1057 [1965].

¹⁵ M. O. KRAUSE and T. A. CARLSON, Phys. Rev. **158**, 18 [1967].

¹⁶ M. O. KRAUSE, T. A. CARLSON, and R. D. DISMUKES, Phys. Rev., to be published.

¹⁷ V. P. SACHENKO and V. F. DEMEKHIN, Zh. Ekspерим. i Teor. Fiz. **49**, 765 [1965] (Soviet Phys.-JETP **22**, 532 [1966]).

¹⁸ T. ÅBERG, Phys. Rev. **156**, 35 [1967].

¹⁹ T. ÅBERG, Phys. Letters **26 A**, 515 [1968].