

Abb. 1. Abhängigkeit der kritischen, zum Verdampfen von Salzen und Metallen erforderlichen Stromdichte i_{krit} bei 60 kV Strahlspannung in der Objektebene von der Schmelztemperatur T_s in doppellogarithmischer Darstellung.

A auf jeden Fall bedeutend kleiner als 1 (graue Strahler). Genauere Messungen liegen nur an Metallen vor¹². Die Abstrahlung beträgt demnach nur etwa 2–3% der

abgestrahlten Energie, die ein schwarzer Körper gleicher Temperatur emittieren würde. Außerdem ist zu vermerken, daß Abweichungen vom T^4 -Gesetz (2) in dem Sinne auftreten können, daß der Exponent etwas größer als 4 ausfällt. Die Streuungen der Meßwerte können also sowohl auf unterschiedliche Werte von A der einzelnen Salze als auch auf Abweichungen vom T^4 -Gesetz zurückzuführen sein. Deshalb wurden die gleichen Versuche an einigen Metallpulvern durchgeführt, die ebenfalls in Abb. 1 eingetragen sind. Aus der gestrichelten Geraden ergibt sich $A/\Delta U = 4 \cdot 10^{-3}$. Mit obigen Werten ($A = 2–3\%$) ergibt sich als grobe Abschätzung $\Delta U = 5–8$ V. Gemesen an der gesamten Beschleunigungsspannung von 60 kV ist dieser Betrag, der als Energie in Elektronenvolt im Kristall stecken bleibt und zur Erwärmung beiträgt, sehr gering. Man muß aber bedenken, daß sehr viele Elektronen im Kristall nur elastische Mehrfachstreuung erleiden und den Kristall wieder ohne Energieverlust verlassen können. (Die Richtungsänderungen sind dabei so groß, daß bei den geringen Beobachtungsaperturen der Kristall als undurchstrahlbar erscheint.) Bei dünnen durchstrahlbaren Schichten rechnet man mit einem mittleren Energieverlust von 0,2 bis 0,5 eV pro Elektron⁹. Der in den hier vorliegenden Kristallen von 0,5 bis 1 μ Dicke abgeschätzte Energieverlust von 5 bis 8 eV liegt also durchaus in der richtigen Größenordnung.

In weiteren Versuchen soll geklärt werden, wie weit die Zersetzung der Silberhalogenide ein reiner Dosis-Effekt ist. Die Versuche wurden mit einem Siemens-Elmiskop I durchgeführt, welches der Universität Münster von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde.

¹² E. HAGEN u. H. RUBENS, Ann. Phys., Lpz. **11**, 873 [1903].

Zur Dipolrelaxation von Fehlstellenkomplexen in Silberhalogeniden mit Zusätzen

Von MANFRED HÖHNE

Institut für Kristallphysik
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(Z. Naturforschg. **14 a**, 760–762 [1959]; eingegangen am 29. Juni 1959)

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war eine weitere Klärung der Zentrenvorstellungen in Silberhalogeniden. Eine aufschlußreiche Methode zur Untersuchung von Fehlordnungserscheinungen in Ionenkristallen ist die Messung des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$. In früheren Untersuchungen an Silberhalogeniden mit Zusätzen hatten TELTOW und WILKE¹ sowie BUSSE und TELTOW² Maxima in der Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors gefunden und diese Maxima einfachen Fehlstellendipolen zugeordnet. Durch Verbesserung der Versuchstechnik und Erweiterung des Temperaturbereiches wurde eine Anzahl neuer Maxima entdeckt und Aufschluß über Zusammenhang und Veränderung der zugehörigen Zentren gewonnen.

¹ J. TELTOW u. G. WILKE, Naturwiss. **41**, 423 [1954].

² J. BUSSE u. J. TELTOW, Naturwiss. **44**, 111 [1957].

Es wurden zunächst Messungen an AgBr mit zweiwertigen Anionenzusätzen (Ag_2Se , Ag_2S , ferner Ag_2Te , Ag_2O) in einem Bereich der Frequenz ν von 200 Hz bis 10 kHz durchgeführt. Aus der Verschiebung der Maxima bei Änderung der Frequenz wurde u. a. jeweils die Schwellenergie für die Orientierungsänderung der Fehlstellendipole bestimmt.

Da die vorliegenden Untersuchungen an polykristallinem Material (Korndurchmesser ca. 1 mm) durchgeführt wurden, war die Abschätzung des Einflusses von Baufehlern notwendig. Orientierende Messungen an getemperten Einkristallen einerseits und an kalt verformten Polykristallen andererseits ließen nur triviale Einflüsse erkennen, wie etwa eine Erhöhung der Grundkurve in versetzungsreichem Material auf Grund der höheren Leitfähigkeit.

Kurve I in Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des $\tan \delta$ von der Temperatur T bei $\nu = 800$ Hz für AgBr mit 0,04% (Mol-%) Ag_2Se für einen Kristall, der von einer Temperatur knapp unter dem Schmelzpunkt rasch auf 20 °K abgekühlt wurde. Besondere Aufmerksamkeit sei in dieser Notiz dem Maximum (A) bei 44 °K, das den Komplexen Fremdion–Silberion auf Zwischengitterplatz zugeordnet wurde, und dem Maximum (B) bei 106 °K gewidmet. Ein dem Maximum A entsprechendes



Maximum wurde auch bei Dotierung mit jedem der anderen Zusätze gefunden. Die Lage des Maximums A ist deutlich von der Art des Zusatzes abhängig. Aus einer größeren Zahl von Messungen ergaben sich als Mittelwerte für die Schwellenenergien bei Zusatz von

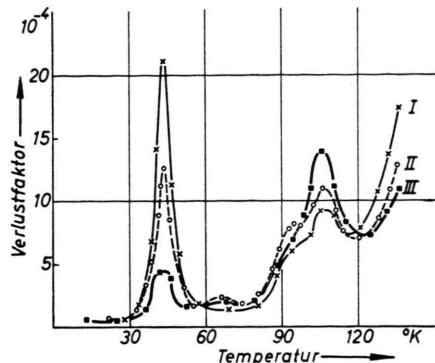


Abb. 1. AgBr mit 0,04% Ag₂Se ($\nu=800$ Hz); I nach rascher Abkühlung auf 20 °K, II nach 13 h Lagerung bei 20 °C, III nach $\frac{1}{2}$ h Belichtung bei 20 °C.

Ag₂Se 0,075 eV, Ag₂S 0,075 eV, Ag₂O 0,060 eV, Ag₂Te 0,045 eV. Diese Abhängigkeit weist zum einen auf eine starke individuelle Beteiligung des Fremdions an dem molekularen Dipol hin und stützt damit die Zuordnung des Maximums A zu dem Assoziat Fremdion – Silberion auf Zwischengitterplatz. Zum anderen wird damit eine starke Beeinflussung der Schwellenenergie durch das benachbarte Fremdion unterstrichen. Die aus Verlustfaktormessungen gewonnenen Werte für die Schwellenenergie dürfen also nicht identifiziert werden mit der Schwellenenergie der für Leitungs- und Diffusionsvorgänge entscheidenden freien Störstelle (nach TELTOW³ 0,15 eV für Silberionen auf Zwischengitterplatz). Es können vielmehr zunächst nur grobe Schlüsse gezogen werden. Beispielsweise wurde auf Grund früherer Untersuchungen von SEIFERT und STASIW⁴ angenommen, daß Silberionen in AgCl viel beweglicher sind als in AgBr. Es waren deshalb in AgCl entsprechende Verlustfaktormaxima bei tieferen Temperaturen zu erwarten. In der Tat tritt in AgCl mit Ag₂Se-Zusatz ein dem Maximum A entsprechendes Maximum bei etwa 23 °K für 800 Hz auf, entsprechend einer Schwellenenergie von 0,039 eV.

Belichtung der Kristalle bei 20 °C ruft bemerkenswerte Änderungen hervor. Da Bestrahlung zwangsläufig mit Lagerung verbunden ist, wurde zunächst der Einfluß der Lagerung untersucht. Kurve II in Abb. 1 stellt die tg δ-T-Abhängigkeit nach 13-stündiger Lagerung bei 20 °C dar: Maximum A ist kleiner, Maximum B größer geworden. Belichtet man den Kristall $\frac{1}{2}$ h lang bei 20 °C, so ergibt sich das Bild der Kurve III in Abb. 1: Das Maximum A wurde weiter stark abgebaut, Maximum B ist weiter stark gewachsen. Damit ist gezeigt,

dass die Assoziate Fremdion – Zwischengittersilberion durch Bestrahlung bei Zimmertemperatur weitgehend vernichtet werden. Der Aufbau des Maximums B beweist die gleichzeitige Erzeugung anderer molekularen Zentren. Der Versuch, das durch Bestrahlung bei 20 °C bekanntlich entstehende Silberkolloid für das Maximum B verantwortlich zu machen – nach MAXWELL und K. W. WAGNER rufen leitende Einschlüsse in einem Dielektrikum ebenfalls derartige Maxima von tg δ her vor –, lässt sich leicht widerlegen. Wäre Silberkolloid die Ursache für das Auftreten des Maximums B, dann dürfte seine Lage von der Art des Zusatzes kaum abhängen. Eine Messung ergibt jedoch, daß das Maximum B, das man an seiner Erhöhung bei Belichtung erkennt, in AgBr mit Ag₂S-Zusatz bei 129 °K auftritt. Damit ist eine starke Beteiligung der Fremdionen an dem betreffenden Zentrum erwiesen.

Der Verdacht, dem Maximum B liege ausgeschiedener Zusatz zugrunde, wird zunächst dadurch genährt, daß das Maximum B weit stärker als proportional mit der Zusatzkonzentration wächst, ferner durch folgenden Versuch: Kühlst man einen Kristall langsam von etwa 400 °C ab, so erhält man schon ohne Belichtung das Bild der Kurve III in Abb. 1. Zwei Argumente sprechen aber eindeutig gegen ein großes Ausscheidungsprodukt. Erstens findet man bei der extrem hohen Zusatzkonzentration von 0,1% Ag₂Se das entgegengesetzte Verhalten (Abb. 2): Durch langsames Abkühlen von 400 °C ver-

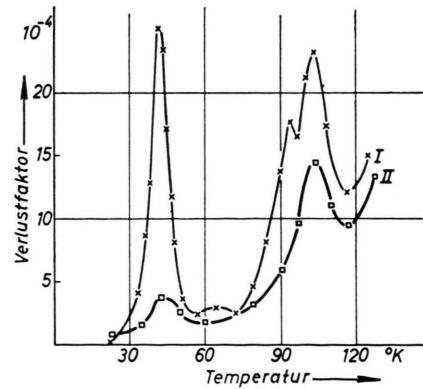


Abb. 2. AgBr mit 0,1% Ag₂Se ($\nu=800$ Hz); I nach rascher Abkühlung auf 20 °K, II nach langsamer Abkühlung von 400 °C.

kleinert sich das Maximum B. Die Assoziation zu niedrigmolekularen Aggregaten – die der Bildung des Maximums B zugrunde liegen dürfte – ist eine notwendige Vorstufe der Ausscheidung des Zusatzes und mit dieser gekoppelt. Bei der in Abb. 2 vorliegenden relativ hohen Zusatzkonzentration überwiegt demnach bei der gegebenen thermischen Behandlung die Ausscheidung. Zweitens dürfte die Lage des Maximums B im Falle einer Ausscheidung als zweite Phase nicht von der Art des Grundgitters abhängen. Das ist aber der Fall. Das Maximum B liegt bei 800 Hz in AgCl für Ag₂Se-Zusatz bei 67 °K (gegenüber 106 °K in AgBr),

³ J. TELTOW, Ann. Phys., Lpz. 5, 71 [1949].

⁴ G. SEIFERT u. O. STASIW, Z. Phys. 140, 97 [1955].

für Ag_2S -Zusatz bei 99°K (gegenüber 129°K in AgBr).

Daß Belichtung den Lagerungseffekt verstärkt, könnte man etwa durch einen Vorgang folgender Art zu erklären versuchen: An der Bildung des B-Zentrums seien Bromionenlücken beteiligt, die mit Fremdanionen wegen der entgegengesetzten Überschussladung assoziieren. Während der Belichtung werden Elektronen aus F-Zen-

tren befreit, die Dichte der Bromlücken wird erhöht, der Diffusionsweg verkürzt.

Eine ausführliche Veröffentlichung folgt.

Für anregende Diskussionen sage ich Herrn Prof. O. STASIW und Herrn Dr. J. TELTOW herzlichen Dank.

Durch Versetzungen bedingte innere Reibung in Silber

Von E. BODE

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt (Z. Naturforsch. **14a**, 762–763 [1959]; eingegangen am 25. Mai 1959)

Amplitudenabhängige innere Reibung

Die Theorie von GRANATO und LÜCKE¹ für den amplitudenabhängigen Anteil der inneren Reibung ist bisher von einer Reihe von Autoren² mit Experimenten an Kupfer bei hohen Frequenzen verglichen worden. Übereinstimmend wurde in diesen Arbeiten von Abweichungen von der Theorie zu höheren Werten der inneren Reibung bei kleinen Amplituden berichtet. GRANATO und LÜCKE wiesen darauf hin, daß sich Meßfehler in diesem Amplitudenbereich außerordentlich stark auswirken.

Abb. 1 zeigt einige Messungen an Feinsilber³ bei 203°C und $0,20\text{ Hz}$ mit dem Torsionspendel nach KE. Der amplitudenabhängige Anteil der inneren Reibung Q_A^{-1} , gemessen während des Abklingens der Schwingung nach einmaliger Anregung zu verschiedenen Anfangsamplituden, wurde aufgetragen als Funktion der maximalen Dehnungsamplitude ε_{\max} , die in der „Rinde“ des tordierten Drahtes auftritt.

$Q_A^{-1}(\varepsilon_{\max})$ ist ein Mittelwert, für den man den Ausdruck

$$\overline{Q_A^{-1}}(\varepsilon_{\max}) = \frac{4}{\varepsilon_{\max}^4} \int_0^{\varepsilon_{\max}} \varepsilon^3 Q_A^{-1}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

aufstellen kann. Q_A^{-1} gewinnt man daraus nach:

$$Q_A^{-1}(\varepsilon_{\max}) = \overline{Q_A^{-1}}(\varepsilon_{\max}) + \frac{\varepsilon_{\max}}{4} \frac{d\overline{Q_A^{-1}}(\varepsilon_{\max})}{d\varepsilon_{\max}}. \quad (2)$$

Alle gemessenen Kurven zeigten zwei Besonderheiten:

1. Q_A^{-1} ist reproduzierbar von derjenigen Amplitude abhängig, die zu Beginn der Messung angeregt wurde.

2. Bei einer kritischen Dehnung, die offenbar mit steigender Anfangsanregung zunimmt, verschwindet Q_A^{-1} . Die Meßkurven weisen hier einen Knick auf.

In der Probe wird demnach durch die voraufgegangenen Schwingungen ein Anregungszustand erzeugt, der

in einer mit der Dauer des Experiments vergleichbaren Zeit wieder abklingt, da die Messungen reproduzierbar sind. Ein ähnliches Verhalten von Kupfer bei 37 kHz und $175-350^\circ\text{C}$ ist inzwischen von BESHERS⁴ berichtet

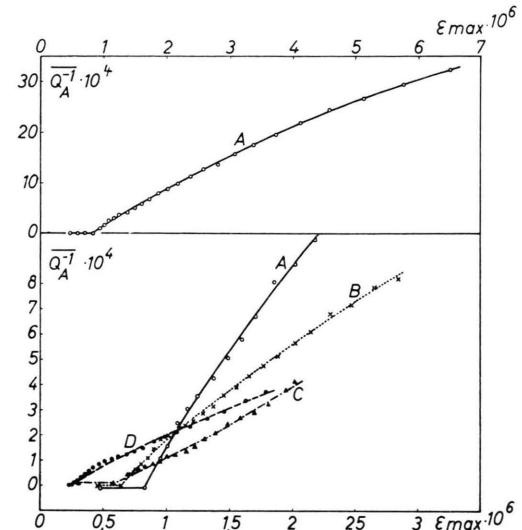


Abb. 1. Verschiedene Kurven des amplitudenabhängigen Anteils der inneren Reibung bei 203°C und $0,20\text{ Hz}$. Im oberen Teil des Bildes ist Messung A in verkleinertem Maßstab vollständig wiedergegeben.

worden. Gl. (2) stellt unter diesen Umständen nur eine Näherung für den Fall einer geringen zeitlichen Änderung des Anregungszustandes dar. Bestimmt man Q_A^{-1} nach Gl. (2) und trägt, entsprechend dem Ausdruck von GRANATO und LÜCKE:

$$Q_A^{-1} = \frac{4(1-\nu)}{\pi^4} A L_N^2 \frac{L_N}{L_c} \frac{\Gamma}{\sigma_0} \exp\left(-\frac{\Gamma}{\sigma_0}\right) \quad (3)$$

die Größe $\log(Q_A^{-1} \varepsilon)$ gegen $1/\varepsilon$ auf, so erhält man statt der nach der Theorie zu erwartenden Geraden im Bereich oberhalb der kritischen Dehnung Kurven, die den z. B. von NIBLETT und WILKS² an Kupfer gefundenen weitgehend ähnlich sind. Abb. 2 zeigt die aus Messung A direkte (a) und nach Anwendung von Gl. (2) (b) gewonnene Kurve sowie eine Kurve (c), bei der eine vereinfachte Mittelung über alle Gleitrichtungen der

¹ A. GRANATO u. K. LÜCKE, J. Appl. Phys. **27**, 583, 789 [1956]. — H. L. CASWELL, J. Appl. Phys. **29**, 1210 [1958].

² z. B.: D. H. NIBLETT u. J. WILKS, Proc. Phys. Soc. **73**, 95 [1959]. — R. S. BARNES, N. H. HANCOCK u. E. C. H. SILK,

³ E. BODE, Dissertation, Darmstadt 1958.

⁴ D. N. BESHERS, J. Appl. Phys. **30**, 250 [1959].