

## Verlustfaktormessungen an Silberbromid mit zweiwertigen Anionen- und Kationenzusätzen

Von MARIELOUISE STASIW

Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Z. Naturforschg. 16 a, 529—530 [1961]; eingegangen am 21. April 1961)

Über Messungen der Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors dotierter AgBr-Kristalle zum Nachweis von Störstellenassoziaten wurde bereits in mehreren Mitteilungen berichtet<sup>1-3</sup>. Die für die vorliegenden Untersuchungen wichtigen Ergebnisse seien kurz angegeben:

1. In AgBr mit zweiwertigen Kationenzusätzen, z. B.  $\text{CdBr}_2$ , entstehen Komplexe  $\text{Cd}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{I}}$ . Sie verursachen ein Verlustfaktormaximum bei 150 °K für eine Meßfrequenz von 800 Hz.

2. In AgBr mit zweiwertigen Anionenzusätzen, z. B.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , bilden sich Komplexe  $\text{S}_2^-\text{Ag}^+$ ,  $\text{Se}_2^-\text{Ag}^+$ , die zugehörige Maximumtemperatur (bei  $\nu=800$  Hz) ist 40 °K. Daneben treten mehrere kleine Maxima auf, darunter eins bei 105 °K für  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Zusatz und bei 129 °K für  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz. Nach Belichtung mit Tageslicht bei 20 °C bzw. mehrstündiger Lagerung bei 20 °C werden die den Komplexen Fremdion—Silberion auf Zwischengitter-

platz zugeordneten Maxima abgebaut, dafür wachsen die Maxima bei 105 °K bzw. 129 °K, sie konnten aber noch keinem bestimmten photochemischen Reaktionsprodukt zugeordnet werden.

Bei den im folgenden beschriebenen Messungen wurde AgBr gleichzeitig mit zweiwertigen Kationen und Anionen dotiert.

Kurve I von Abb. 1 stellt den Verlauf des Verlustfaktors bei Zusatz von 0,05 Molproz.  $\text{Ag}_2\text{S}$  und 0,02 Molproz.  $\text{CdBr}_2$  dar. Bei 40 °K tritt auch hier das durch die Komplexe  $\text{S}_2^-\text{Ag}^+$  verursachte Maximum auf. Bei 103 °K ist ein weiteres Maximum angedeutet. Nach Bestrahlung wird das Maximum bei tiefer Temperatur abgebaut (Kurve II), gewachsen ist das aber bei 103 °K, während sich bei 129 °K nichts ändert. Bei Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{Se}$  und  $\text{CdBr}_2$  sind die Ergebnisse analog (Abb. 2).

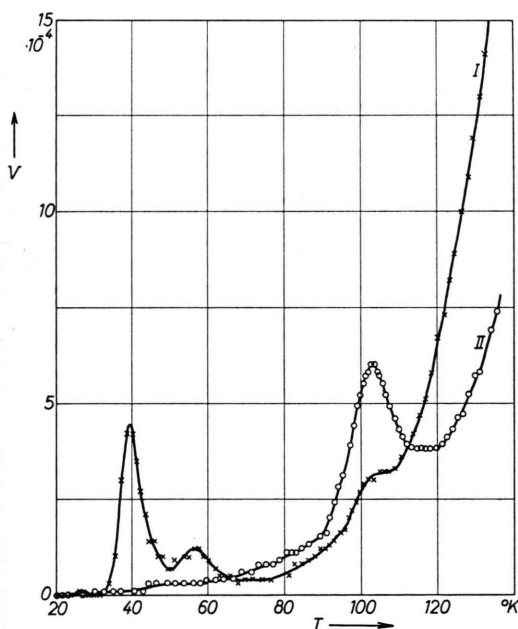


Abb. 1. Verlustfaktor  $V$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei AgBr+0,05 Molproz.  $\text{Ag}_2\text{S}$ +0,02 Molproz.  $\text{CdBr}_2$  ( $\nu=800$  Hz). Kurve I: sofort nach Abschrecken von 395 °C auf 20 °K gemessen; Kurve II: nach 90 min Bestrahlung mit weißem Licht bei 20 °C.

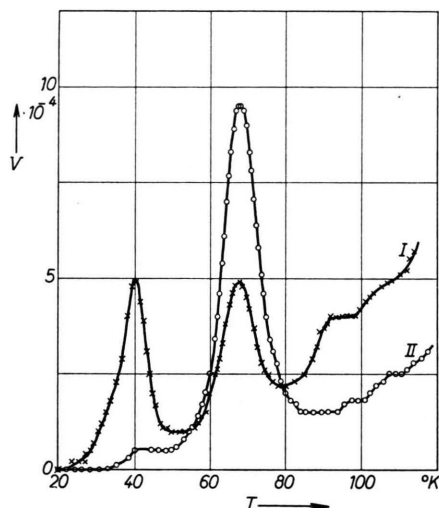


Abb. 2. Verlustfaktor  $V$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei AgBr+0,05 Molproz.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ +0,02 Molproz.  $\text{CdBr}_2$  ( $\nu=800$  Hz). Kurve I: sofort nach Abschrecken von 395 °C auf 20 °K gemessen; Kurve II: nach 60 min Bestrahlung mit weißem Licht bei 20 °C.

Das entsprechende zusätzliche Maximum liegt bei 67,5 °K. Durch Dotierung mit  $\text{PbBr}_2$  an Stelle von  $\text{CdBr}_2$  ändert sich nur die Höhe (wegen des schlechteren Einbaus von  $\text{PbBr}_2$ ), nicht aber die Lage der Maxima.

Lagerung der Kristalle bei Zimmertemperatur führt im Gegensatz zu den nur mit Anionen dotierten Kristallen nicht zum gleichen Ergebnis wie Bestrahlung. Durch Lagerung wachsen die Maxima bei 105 °K (Abb. 3) bzw. 129 °K, d. h. der Kationenzusatz macht sich nicht bemerkbar.

Ferner wurde bei fester  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Konzentration die  $\text{CdBr}_2$ -Konzentration variiert (Abb. 4). Die Höhe der Maxima nimmt mit wachsender Cd-Konzentration ab, und das Maximum verschwindet völlig bei Überschuß von  $\text{CdBr}_2$ .

<sup>1</sup> J. TELTOW u. G. WILKE, Naturwiss. 41, 423 [1954].

<sup>2</sup> J. BUSSE u. J. TELTOW, Naturwiss. 44, 111 [1957].

<sup>3</sup> M. HÖHNE, Z. Naturforschg. 14 a, 760 [1959].



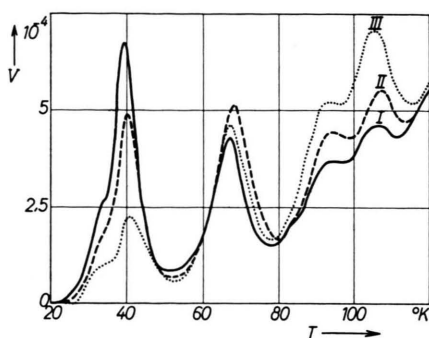


Abb. 3. Verlustfaktor  $V$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei  $\text{AgBr} + 0,05$  Molproz.  $\text{Ag}_2\text{Se} + 0,02$  Molproz.  $\text{CdBr}_2$  ( $\nu = 800$  Hz). Kurve I: sofort nach Abschrecken von  $395^\circ\text{C}$  auf  $20^\circ\text{C}$  gemessen; Kurve II: nach 70 min Lagerung bei  $20^\circ\text{C}$ ; Kurve III: nach 36 h Lagerung bei  $20^\circ\text{C}$ .

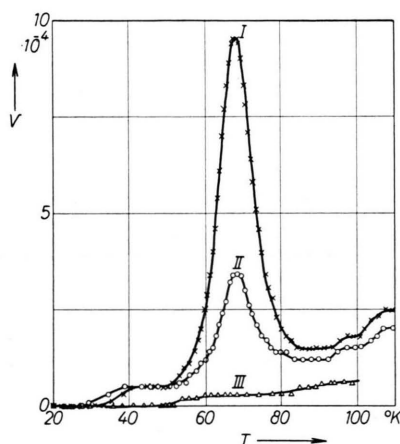
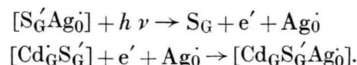


Abb. 4. Verlustfaktor  $V$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  nach Belichtung ( $\nu = 800$  Hz) bei  $\text{AgBr} + 0,05$  Molproz.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Kurve I: mit 0,02 Molproz.  $\text{CdBr}_2$ ; Kurve II: mit 0,05 Molproz.  $\text{CdBr}_2$ ; Kurve III: mit 0,08 Molproz.  $\text{CdBr}_2$ .

Zusammengefaßt erhält man die folgenden experimentellen Ergebnisse: 1. An  $\text{AgBr}$ -Kristallen, die mit zweiwertigen Anionen und Kationen dotiert sind, tritt ein weiteres Verlustfaktormaximum auf, das bei Kristallen, die nur Anionen oder Kationen enthalten, nicht vorhanden ist. 2. Die Zahl der Zentren wächst stark bei Bestrahlung. 3. Das Zustandekommen der Maxima

ist an Anionenüberschuß gebunden. 4. Die Lage der Maxima und damit die Schwellenenergie hängt im Rahmen der Meßgenauigkeit nur vom Anionenzusatz ab.

Das einfachste Zentrum, das die experimentellen Ergebnisse verständlich macht, ist folgendes:  $[\text{CdGS}'\text{Ag}_0]$ . Der Vorgang bei Belichtung ist dann:



Für die Bildung der Zentren bei Bestrahlung ist also eine genügend hohe  $\text{Ag}_0$ -Konzentration Voraussetzung. Daß die Lage der Maxima nur vom Anion abhängt, wird aus den räumlichen Verhältnissen verständlich. Es ist begründet, anzunehmen, daß sich das Elektron nicht nur am Cadmium, sondern auch in dessen Umgebung aufhält<sup>4</sup>, das bedeutet, daß  $[\text{Cd}^{++} + e']$  nicht gitterneutral ist, sondern ein Dipolfeld erzeugt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des  $\text{Ag}_0$  in der Umgebung des  $\text{Cd}$ -Ions ist deshalb klein. Für die Relaxation sind dann im wesentlichen die Sprünge in der Umgebung des Anions verantwortlich (Abb. 5). Für solche Sprünge ergibt sich als Schwellenenergie:  $\text{AgBr}$  (Se, Cd) 0,11 eV,  $\text{AgBr}$  (S, Cd) 0,18 eV.

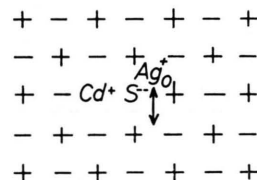


Abb. 5. Die Pfeilrichtung kennzeichnet die für das Maximum verantwortlichen Sprünge.

Zur Erklärung der optischen Eigenschaften des  $\text{AgBr}$  wird angenommen, daß bei Bestrahlung Elektronen von  $\text{S}^{--}$ -Ionen abgespalten werden und sich an die vorhandenen Komplexe  $\text{S}'_G\text{Br}^-$  anlagern<sup>5</sup>. Die so entstandenen Komplexe werden durch anschließendes Heranwandern eines  $\text{Ag}_0$  stabilisiert. Der photochemische Prozeß, wie er sich aus den Verlustfaktormessungen ergibt, ist ein völlig analoger, nur daß der Bromlücke ein  $\text{Cd}$ -Ion entspricht. In diesem Sinne können die Versuche als Stütze des optischen Modells betrachtet werden.

Herrn Prof. Dr. STASIW und Herrn Dr. HÖHNE danke ich für anregende Diskussionen und Unterstützung.

<sup>4</sup> I. EBERT, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin 1960.

<sup>5</sup> O. STASIW, Z. Phys. **130**, 39 [1951].