

Fehlordnung der Kationen in  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ 

K. WEISS

Philips Forschungslaboratorium  
N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken  
Eindhoven - Niederlande

(Z. Naturforsch. **24 a**, 184 [1969]; eingegangen am 31. Oktober 1968)

Die Messung der Ionenleitfähigkeit an reinen und dotierten Kristallen ermöglicht Aussagen über den Fehlorderungs- und Platzwechselmechanismus der Ionen<sup>1</sup>. Bei hinreichender Meßgenauigkeit können Störstellenkonzentrationen und die zugehörigen Beweglichkeiten berechnet werden<sup>1-3</sup>.

$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  (stabil unterhalb 178 °C) hat neben überwiegender Elektronenleitung eine nicht geringe Kationenleitfähigkeit<sup>4, 5</sup>. Nach WAGNER<sup>6</sup> kann man letztere mit Hilfe der Anordnung



bestimmen, wenn die angelegte Spannung zur Zersetzung des  $\text{Ag}_2\text{S}$  nicht ausreicht. Wegen der geringen Elektronenleitfähigkeit in  $\text{AgJ}$ <sup>7</sup> wird der in Zelle (I) fließende elektrische Strom praktisch ausschließlich durch Kationen getragen. Der Ohmsche Widerstand des Silberjodides ist bekannt<sup>8</sup>, und man kann aus dem Gesamtwiderstand der Meßanordnung und der Geometrie der Probe die Ionenleitfähigkeit von  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  berechnen.

Die Proben wurden folgendermaßen hergestellt: Sehr feinkörniges  $\text{Ag}_2\text{S}$  wurde mit  $\text{CdS}$  gemischt und unter einem Druck von ca. 10 Tonnen zu zylindrischen Pillen gepreßt. Danach wurde einige Stunden bei 400 °C in Stickstoffatmosphäre getempert. Die Meßanordnung ist aus Silberscheibchen,  $\text{AgJ}$ -Preßlingen und getemperten Proben aufgebaut worden. Durch leichten Federdruck wurde ausreichender elektrischer Kontakt hergestellt; die Messungen geschahen in einem langsamen Strom gereinigten Stickstoffs. Zwischen Strom und anliegender Spannung wurde bei mehrmaligem Umpolen ein linearer Zusammenhang gefunden, sofern die Stromdichten  $< 10^{-4} \text{ Amp. cm}^{-2}$  waren.

Die Ergebnisse der Messungen für 150 °C, 160 °C und 170 °C sind in Abb. 1 dargestellt worden. Dort ist die „relative Leitfähigkeit“<sup>2</sup>, d. i. das Verhältnis der Ionenleitfähigkeit  $\sigma$  der dotierten Probe und der Ionenleitfähigkeit  $\sigma^0$  des reinen  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  in Abhängigkeit vom  $\text{CdS}$ -Gehalt  $y$  (in Molprozenten) aufgetragen. Die Leitfähigkeit des reinen  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  läßt sich zwischen 149 °C und 177 °C durch

$$\sigma = 10^{10} \exp \left\{ -26 [\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}] / RT \right\} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

<sup>1</sup> E. KOCH u. C. WAGNER, Z. Physik. Chem. (B) **38**, 295 [1937].

<sup>2</sup> J. TELTOW, Ann. Physik **5**, 71 [1949].

<sup>3</sup> I. EBERT u. J. TELTOW, Ann. Physik **15**, 268 [1955].

<sup>4</sup> C. TUBANDT, Z. anorg. allg. Chem. **115**, 105 [1921].

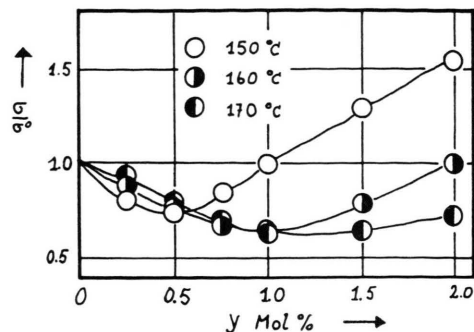


Abb. 1. Relative Leitfähigkeit als Funktion des Gehaltes an  $\text{CdS}$ .

beschreiben, und es wird angenommen, daß es sich hierbei um die ionische Eigenleitung handelt. MIYATAMI<sup>5</sup> berechnete die Ionenleitfähigkeit aus dem Auf- und Abbau von Feldern bei der Gleichstrompolarisation von Silbersulfid. Die eigenen Messungen liegen etwa einen Faktor 10 unter den stark streuenden Resultaten von MIYATAMI<sup>5</sup>.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die relative Leitfähigkeit mit zunehmender Dotierungskonzentration abnimmt, um nach Durchlaufen eines Minimums wieder anzusteigen. Da fehlgeordnete Schwefelionen zur Ionenleitfähigkeit nicht beitragen<sup>4</sup>, ist der Verlauf charakteristisch für Frenkel-Fehlordnung<sup>1, 2</sup> der Kationen.

Nimmt man an, daß  $\text{CdS}$  vollständig in  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  gelöst worden ist, und vernachlässigt man Assoziation zwischen Dotierungsionen und Kationenlücken<sup>2</sup>, so erhält man:

$$150^\circ \quad \frac{\partial(\sigma/\sigma^0)}{\partial y} \bigg|_{y=0} = (2x^0)^{-1} (b_v - b_i) / (b_v + b_i) \cong -100. \quad (1)$$

$b_i$  und  $b_v$  sind die Beweglichkeiten von Kationen im Zwischengitter (i) und von Kationenlücken (v),  $x^0$  ist der Molenbruch der Frenkel-Defekte in ionisch leitendem  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ . Aus der Tiefe des Leitfähigkeitsminimums

$$150^\circ \text{C} \quad (\sigma/\sigma^0)_{\text{Min}} = 2(b_i b_v)^{1/2} / (b_i + b_v) \cong 0,8 \quad (2)$$

erhält man folgende Zahlenwerte:

$$150^\circ \text{C} \quad b_i \cong 4 b_v \cong 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}; \quad x_0 \cong 3 \cdot 10^{-3}.$$

Bei diesen Angaben handelt es sich um Schätzungen, welche nur der Größenordnung nach die Verhältnisse in  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  beschreiben.

HEEREN J. DE ROOY danke ich für die Herstellung der Proben.

<sup>5</sup> S. MIYATAMI, J. Phys. Soc. Japan **10**, 786 [1955].

<sup>6</sup> C. WAGNER, Z. Elektrochem. **60**, 4 [1956].

<sup>7</sup> B. ILSCHNER, J. Chem. Phys. **28**, 1109 [1958].

<sup>8</sup> C. TUBANDT u. E. LORENZ, Z. Physik. Chem. **87**, 513 [1914].

Nachdruck — auch auszugsweise — nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet

Verantwortlich für den Inhalt: A. KLEMM

Satz und Druck: Konrad Triltsch, Würzburg



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.