

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München

Excitonspektren von Silberhalogeniden und ihren Mischungen*

Von

EDMUND TAGLAUER und WILHELM WAIDELICH

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. April 1962)

The absorption spectra of AgBr and AgCl as well as their mixtures were investigated at liquid oxygen temperature. There are two characteristic features for exciton bands: the terms of the free atoms, and the structure of the crystal lattice. For pure and mixed crystals there exist doublets which can be derived from the terms of the free halide atoms.

The wavelengths of the exciton bands shift linearly with increasing content of AgCl in AgBr. For the first band of the absorption edge this shift is 70 cm^{-1} per mole percent admixture. The bands shift to a greater extent than they broaden. Thus from statistical calculations can be deduced that there is a region of about 125 anions responsible for an absorption act.

The exciton bands depend considerably on thermal influences from the lattice as well as on distortions resulting from ultraviolet exposure.

I. Einleitung

Die Silberhalogenide nehmen mit ihren physikalischen Eigenschaften eine Stellung zwischen den Kristallen mit ausgesprochen heteropolarer und denen homöopolarer Bindung ein. Das zeigt sich auch in ihren Absorptionsspektren. Diese sind bei den nichtmetallischen Festkörpern durch die Absorptionskante gekennzeichnet: im langwelligeren Gebiet sind sie lichtdurchlässig, auf der kurzwelligen Seite hat die Absorptionskonstante einen Wert der Größenordnung 10^5 cm^{-1} . Bei den Kristallen mit heteropolarer Bindung, z. B. NaCl, RbBr, zeigt nun das Spektrum eine ausgeprägte Struktur mit mehreren Maxima¹. Bei den homöopolaren Kristallen erhält man einen gleichmäßigen Verlauf mit verhältnismäßig steilem Abfall zu längeren Wellen hin² (Band-Bandübergänge). Die Silberhalogenide weisen ebenfalls verschiedene Maxima auf, diese sind aber einer kontinuierlichen Absorption überlagert (langwelliger Ausläufer). Sie wurden zuletzt von TUTIHASI³ und von OKAMOTO⁴ untersucht, der besonders auf diesen Zusammenhang hinwies.

* Herrn Professor Dr. G. HETTNER zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ HILSCH, R., und R. W. POHL: *Z. Physik* **57**, 145 (1929).

² DASH, W. C., and R. NEWMAN: *Phys. Rev.* **99**, 1151 (1955).

³ TUTIHASI, S.: *Phys. Rev.* **105**, 882 (1957).

⁴ OKAMOTO, Y.: *Göttinger Nachr.* **1956**, 14.

Für die Absorptionsbanden der Ionenkristalle, die sog. Excitonen zugeschrieben werden, gibt es verschiedene Deutungsversuche⁵, wenn auch noch keine vollständig befriedigende theoretische Beschreibung vorliegt. Man hat dabei grundsätzlich die Möglichkeit entweder von der gebundenen Näherung oder vom Bändermodell auszugehen. Die Deutungen wurden meist für Alkalihalogenide vorgenommen und dann auf die Silberhalogenide erweitert.

HILSCH und POHL¹ schrieben die Absorption der langwelligsten Bande einem Elektronenübergang vom Cl^- zum Na^+ zu \star . Die dabei aufzuwendende Energie bekommt man, wenn man Na - und Cl -Ion aus dem Gitter entfernt, das Elektron unter Aufwendung der Elektronenaffinität E vom Cl^- nimmt und unter Gewinnung der Ionisierungsspannung J zum Na^+ gibt und dann die neutralen Atome wieder ins Gitter bringt:

$$h \cdot \nu = \alpha \cdot \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a} + E - J \quad (1)$$

(α = Madelungs-Konstante, a = Abstand benachbarter Ionen, $h\nu$ = Photonenenergie, e = Elementarladung, ϵ_0 = Influenzkonstante).

Die Übereinstimmung mit den Messungen war für Alkali-Chloride, -Bromide, -Jodide gut. OKAMOTO zeigt, daß (1) auch für AgBr und AgCl brauchbare Ergebnisse liefert. Die Formel wurde von verschiedenen Autoren verfeinert⁶. Das Halogenatom wird in seinem Grundzustand zurückgelassen, dieser ist ein Dublett auf Grund von Spin-Bahn-Kopplung: ${}^2P_{\frac{1}{2}}$, ${}^2P_{\frac{3}{2}}$. Die dadurch bedingte Aufspaltung der Banden konnte gefunden werden.

Dennoch ist diese Deutung nicht ganz zufriedenstellend, weil sie die Änderungen der Elektronenverteilung durch Einbau in den Kristall nicht berücksichtigt und es wurden auch quantentheoretische Ansätze gemacht. Schon FRENKEL, der den Begriff des Excitons einführte, hatte es aufgefaßt als ein Paar, bestehend aus einem Elektron und einem Loch (im Valenzband), die aneinander gebunden sind und gemeinsam als positroniumähnliches neutrales Gebilde durch den Kristall wandern können. MOTT und GURNEY⁷ zeigten, daß ein solches Gebilde zu wasserstoffähnlichen diskreten Energiewerten fähig ist:

$$h \cdot \nu_n = E_0 - \frac{Ry \cdot h \cdot c \cdot \mu}{\epsilon^2 \cdot m_e} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2)$$

* Auf Elektronenaffinitätsspektren von Lösungen der Alkalihalogenide wurden von G. SCHEIBE erstmals derartige Überlegungen angewandt [G. SCHEIBE: Naturwissenschaften **17**, 86 (1928); — FRANCK, J., u. G. SCHEIBE: Z. phys. Chem. **5**, 355 (1929)].

⁵ Halbleiterprobleme, Bd. 4 (Hrsg. W. SCHOTTKY). Ref. HAKEN, S. 1 (1958).

⁶ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl., Bd. I/4, 869ff. Berlin 1955.

⁷ MOTT, N., and R. W. GURNEY: Electronic Processes in Ionic Crystals. Oxford 1940.

(E_0 = Bandabstand, ε = Dielektrizitätskonstante, μ = reduzierte effektive Masse des Excitons, n = laufende Quantenzahl, m_e = Masse des freien Elektrons, Ry = Rydbergzahl).

Das Potential für das Elektron wird dabei beschrieben durch

$$V(r) \sim -\frac{e}{\varepsilon \cdot r}. \quad (3)$$

Diese Rechnung gilt allerdings nur für Radien r , die groß sind gegen die Abstände der Gitterbausteine. Solche Serien scharfer Linien wurden unter anderem auch an AgJ bei 4° K gefunden⁸.

Zur Beschreibung der Excitonbanden der Ionenkristalle, wobei man im allgemeinen kleinere Radien annimmt, wurden in letzter Zeit ebenfalls quantentheoretische Rechnungen durchgeführt. DEXTER⁹ und später MUTO und OKUNO¹⁰ beschreiben das Defektelektron als fehlenden p -Zustand des Cl, dessen Potential (für größere Radien ebenfalls mit ε im Nenner, wegen der Hüllenpolarisation der Umgebung) zusätzlich auf das Elektron (Bloch-Welle des Leitungsbandes) wirkt. Es ergibt sich, daß die Wellenfunktion des angeregten Elektrons in der Umgebung des Cl konzentriert ist. Für die Silberhalogenide mit ihrer größeren Dielektrizitätskonstante breitet sie sich über einen etwas größeren Bereich aus.

Als Auswahlregel für Excitonübergänge erhält man im allgemeinen $K=0$, d.h. der Wellenzahlvektor muß erhalten bleiben. Dabei ist der Impuls des absorbierten Lichtquants vernachlässigt und es wird von Phononübergängen abgesehen. OVERHAUSER¹¹ hat mit der Annahme, daß das angeregte Elektron den sechs umgebenden Kationen gleichermaßen zuzuschreiben sei und auf Grund der Kristallsymmetrie zusätzliche Auswahlregeln gefunden, die die Zahl der zu erwartenden Banden anzugeben gestatten. Es sind dies z.B. für NaCl-Typ mit Spin-Bahn-Kopplung 5, ohne 2 Banden. Dies ist noch nicht immer mit dem Experiment in Übereinstimmung gebracht.

Die Excitonbanden verschieben sich bei tieferen Temperaturen, meist in Richtung kürzerer Wellen, und bekommen eine geringe Breite, die klein ist verglichen mit der Breite von Valenz- und Leitungsband.

Die Silberhalogenide weisen einige Unterschiede gegenüber den Alkalihalogeniden auf: sie haben eine wesentlich größere Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon = 4 \dots 5$), ihr Bindungscharakter ist weitgehend homöopolar¹². Bei Einstrahlung in die langwelligste Bande der Alkalihalogenide

⁸ PERNY, G., et S. NIKITINE: C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 878 (1957).

⁹ DEXTER, D. L.: Phys. Rev. **83**, 435 (1951).

¹⁰ MUTO, T., and H. OKUNO: J. Phys. Soc. Japan **11**, 633 (1956); **12**, 101, 108 (1957).

¹¹ OVERHAUSER, A. W.: Phys. Rev. **101**, 1702 (1956).

¹² FUCHS, W., u. W. WAIDELICH: Intern. Coll. Wiss. Photogr. Zürich 1961, Ia/12. Phys. Verh. **11**, 50 (1961).

wird keine Photoleitung festgestellt. Bei den Silberhalogeniden tritt Photoleitung mit Beginn der Absorption auf, allerdings mit einer Quantenausbeute kleiner als 1; beim 1. Maximum nimmt sie ab. Die Photoleitfähigkeit kann teilweise Band-Band-Übergängen (Excitonterme bereits innerhalb des Leitungsbandes!) oder auch der Dissoziation gebildeter Excitonen an Fehlstellen bzw. Ag-Ionen $[(4d)^{10} \rightarrow (4d)^9 5s]$ zugeschrieben werden¹³.

Als Beitrag zu diesen Fragen werden in der vorliegenden Arbeit die Absorptionsspektren von AgBr und AgCl sowie ihren Mischungen untersucht.

Da das Auftreten von Excitonen wesentlich die Existenz geordneter Kristallbereiche voraussetzt, ist zu erwarten, daß bei Mischkristallen, wo einzelne Gitterbausteine allmählich ersetzt werden, auch allmähliche Übergänge erfolgen, so daß wiederum Rückschlüsse auf die Ausgangspartner möglich sein können.

II. Herstellung der Proben und Aufnahme der Spektren

Wegen der hohen Absorptionskonstante der Silberhalogenide im untersuchten Gebiet (10^5 cm^{-1}), müssen die Spektren an dünnen Schichten gemessen werden. Diese wurden durch Aufdampfen auf Quarzunterlagen im Hochvakuum hergestellt.

Verdampft man reines Silberhalogenid langsam, so daß vorher die ganze Substanz schmilzt, so kann man feststellen, daß etwas vom metallischen Anteil zurückbleibt. Es verdampfen offenbar beide Komponenten verschieden schnell, d. h. in der Schicht herrschen wahrscheinlich keine stöchiometrischen Verhältnisse. Außerdem ist nicht bekannt, ob beide Anteile gleichmäßig in der entstehenden Schicht kondensieren. Ein Überschuß an Halogen kann möglicherweise beim späteren Tempern beseitigt werden. Verdampft man ein Gemisch, so muß man berücksichtigen, daß die Dampfdrucke der beiden Ausgangssubstanzen verschieden sind. Nach KAISER¹⁴ ist bei einem Mischkristall keine Fraktionierung festzustellen, wenn er langsam aus dem festen Zustand absublimiert. Bei den hier als Ausgangssubstanz verwendeten Pulvergemischen sind die Verhältnisse jedoch nicht die gleichen. Zur Erlangung brauchbarer Mischschichten hat es sich am vorteilhaftesten erwiesen, nur wenig Ausgangssubstanz so im Aufdampfofen zu verbreiten, daß möglichst alle Körnchen mit der glühenden Wand in Berührung kommen. Dann wurde schnell so stark aufgeheizt, daß sofort das gesamte aufgebrachte Material quantitativ verdampfte. Man hat dann keinerlei Rückstände und kann auch erwarten, daß der Trenneffekt möglichst gering ist. Da eine Analyse der Zusammensetzung der dünnen Schichten sehr schwierig ist, wurden die an ihnen gemessenen Eigenschaften den Molverhältnissen

¹³ SEITZ, F.: Suppl. Nuovo Cim. **2**, 414 (1958).

¹⁴ KAISER, R.: Z. Physik **137**, 104 (1954).

der Ausgangssubstanzen zugeordnet. Die reproduzierbar kontinuierlichen Veränderungen der Spektren mit zunehmender Vermischung geben eine Berechtigung für diese Annahme.

Die Schichten mußten nach dem Aufdampfen einige Stunden bei etwa 200° C getempert und langsam abgekühlt werden, dann erst trat die Struktur im Absorptionsspektrum hervor. Der Grund hierfür mag das

verhältnismäßig niedrige Endvakuum von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr in der Aufdampfanlage sein. Die Dicke der Schichten konnte durch Wägung mit einer Mettler-Waage bestimmt werden, sie lag bei 0,1 μ .

Die Aufnahme der Spektren erfolgte teilweise photographisch mit einem Fuess-Quarzspektrographen mit einer Xenon-Hochdrucklampe als Lichtquelle, teils mit einem Zeiss-Spektralphotometer.

Die Untersuchungen wurden bei der Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffs (90° K) durchgeführt.

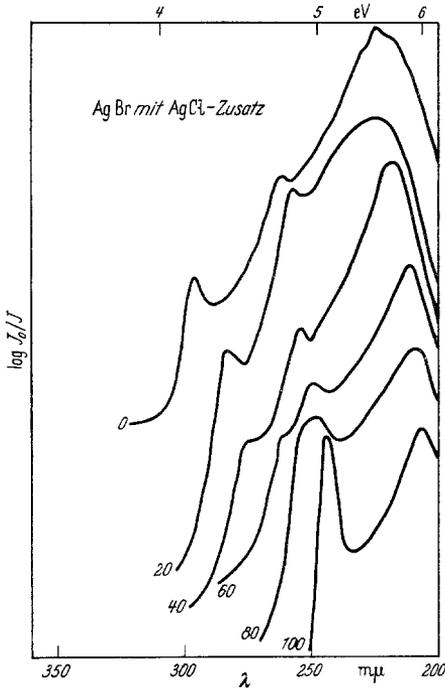


Fig. 1. Spektren von AgBr und AgCl sowie ihren Mischungen. Die Zahlen an den Kurven bedeuten Mol-% AgCl-Zusatz. Die Kurven sind willkürlich übereinander gezeichnet (Registrierung mit Zeiss-Spektralphotometer bei 90° K)

III. Meßergebnisse

Es wurden die Änderungen im Absorptionsspektrum untersucht, wenn man Mischungen des Systems AgBr/AgCl herstellt. Die Ergebnisse zeigt Fig. 1. In der Ordinate ist dort $\log I_0/I$ aufgetragen, die einzelnen Kurven sind willkürlich übereinander gezeichnet.

AgBr zeigt bei der Meßtemperatur von 90° K zwei deutliche Maxima, die einer breiteren Absorption vorgelagert sind. Sie liegen bei 295,5 μ bzw. 261 μ . AgCl weist nur ein schärferes Maximum bei 244 μ auf. Beobachtet man das Spektrum von AgBr mit wachsendem AgCl-Zusatz, dann kann man eine Verschiebung der Banden feststellen. Bei beiden tritt eine Änderung der Lage in Richtung kürzerer Wellenlängen ein, doch ist sie bei der langwelligen Bande deutlich stärker als bei der zweiten. Es ist gut zu sehen, daß durch diese unterschiedliche Verschiebung beide Banden allmählich an die Stelle der einzigen AgCl-Bande wandern und dort offenbar nicht mehr zu trennen sind.

Gleichzeitig mit der Verschiebung tritt auch eine Verbreiterung der Banden ein. Diese ist jedoch wegen des starken Untergrundes nicht sehr deutlich zu sehen. Bei der ersten Bande (295,5 μ) kann man eine angenäherte Bestimmung der Halbwertsbreite aus dem Maximum und der langwelligen Flanke vornehmen. Die Verschiebung der Bande ist größer als ihre Verbreiterung (z. B. bei Zusatz von 20% AgCl: Verschiebung 11,5 μ , Verbreiterung 4 μ).

In Fig. 2 ist die Lage der Banden in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis aufgetragen. Beide Verschiebungen verlaufen linear mit dem Zusatz.

Die zwei Geraden haben jedoch verschiedene Steigung und führen zu etwa demselben Wert für reines AgCl hin.

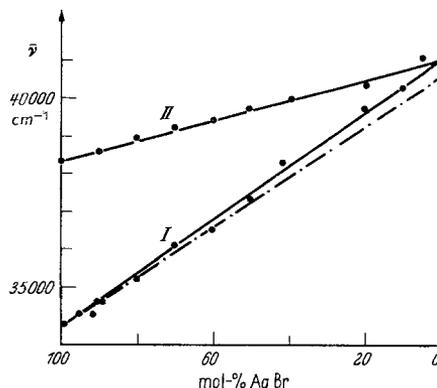


Fig. 2. Lage der Banden bei AgBr/AgCl als Funktion des Mischungsverhältnisses. (Spektrographische Aufnahmen bei 90° K.) I Langwelligste Bande; die gestrichelte Kurve gibt den theoretischen Wert entsprechend Gl. (4) an. II Kurzwellige Bande; Abstand entsprechend dem Dublett

IV. Diskussion der Meßergebnisse

1. Lage der Banden bei AgBr/AgCl

Das Silberbromid zeigt in seinem Spektrum zwei Banden, die sich beide verschieben, wenn man AgCl zugibt. Die Abhängigkeit von der Beimengung ist für beide linear, doch verschieden stark. Die Banden treten bei beliebigen Mischungsverhältnissen auf, die Mischungspartner sind isomorph. Die Lage der langwelligsten Bande kann dem Übergang eines Elektrons vom Br-Ion zum Silber-Ion zugeschrieben werden, die zweite Bande entspricht dem gleichen Übergang, da das Bromatom in seinem Grundzustand in ein Dublett aufgespalten ist. Der Energieunterschied des freien Br-Atoms bleibt dabei im Kristall einigermaßen erhalten (etwa 0,5 eV). Man sieht hieraus sehr deutlich, daß die Lage der Excitonbanden einerseits von den Eigenschaften der freien Atome, andererseits von denen des Kristallgitters bestimmt wird. Es wandert nämlich nicht nur die langwelligste AgBr-Bande zum Ort der AgCl-Bande, sondern auch der Abstand der Dublettpartner nimmt kontinuierlich ab. Beim AgCl schließlich sind die beiden sehr nahe beieinander (0,1 eV), so daß die zweite Bande bei einer Temperatur von 90° K höchstens noch in einer Asymmetrie der AgCl-Bande zu erkennen ist. Bei der Diskussion dieser Elektronenprozesse im Kristall wird stets das Franck-Condon-Prinzip zugrunde gelegt.

Die Steigung der Geraden I in Fig. 2 wird angenähert wiedergegeben von einer etwas abgewandelten Form der Gl. (1), die berücksichtigt, daß beim Herausnehmen des zweiten Ions aus dem Gitter im bereits erwähnten Gedankenprozeß bei dem Term, der die Gitterenergie enthält, das Fehlen eines Nachbarn zu berücksichtigen ist:

$$h \cdot \nu = (2\alpha - 1) \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a} + E - J + \text{const.} \quad (1')$$

Die Konstante enthält vor allem die Polarisationserscheinungen. Da die Steigung der Geraden ausgerechnet werden soll, brauchen die hierfür gemachten angenäherten Abschätzungen nicht eingesetzt zu werden. Der stark homöopolare Bindungscharakter der Silberhalogenide könnte dabei auch Abweichungen hervorrufen. Wenn man nun versuchsweise sowohl einen gemittelten Wert für die Gitterenergie als auch für die einzelnen Atomeigenschaften einsetzt, so erhält man einen linearen Ausdruck, der angenähert den experimentellen Verlauf wiedergibt und deshalb dieses Vorgehen einigermaßen rechtfertigt. Es seien p -Anteile AgCl und q -Anteile AgBr im Mischkristall, so daß $p + q = 1$. Dann ergibt sich

$$h \cdot \nu_{\text{mittel}} = p(M_{\text{Cl}} - M_{\text{Br}} + E_{\text{Cl}} - E_{\text{Br}}) + h\nu_{\text{Br}} + \text{const.} \quad (4)$$

M bedeutet dabei das erste Glied in Gl. (1'). Berechnet man die Verschiebung der Bande in Abhängigkeit vom AgCl-Zusatz, $\frac{d\bar{\nu}}{dp}$, so erhält man $d\bar{\nu} = 61 \text{ cm}^{-1}$ pro 1 Mol-% AgCl. Die gestrichelte Gerade in Fig. 2 gibt diesen Verlauf wieder. Aus den Experimenten ergibt sich $d\bar{\nu} = 70 \text{ cm}^{-1}$ pro 1 Mol-% AgCl. Man kann also die Lage der Banden im System AgBr/AgCl für einen Mischkristall aus der Lage der einzelnen Komponenten durch Mittelung ziemlich gut angeben. Dabei ist wohl auch ausschlaggebend, daß die Ionenradien von Cl^- (1,81 Å) und Br^- (1,95 Å) nicht sehr verschieden sind.

Außerdem kann aus der Verschiebung der Absorptionskante auch die Änderung des Bandabstandes entnommen werden.

2. Statistische Betrachtung

Aus der Tatsache, daß bei den Mischkristallen neben der Verschiebung der Banden auch eine Verbreiterung auftritt, die im Verhältnis dazu gering ist, läßt sich schließen, daß beim Absorptionsvorgang, der zur Bildung eines Excitons führt, ein größerer Kristallbereich zugrunde liegt. Ein Hinweis hierauf ergibt sich schon daraus, daß die Banden nach dem Aufdampfen noch nicht auftreten, weil wegen des mangelhaften Vakuums zu häufig Störungen im Gitter vorkommen. Erst nach dem Tempern ist der offenbar nötige Ordnungszustand hergestellt. Nach MAIER¹⁵ läßt

¹⁵ MAIER, G.: Z. Physik **160**, 527 (1960).

sich für diese Bereiche eine untere Grenze abschätzen, wenn man annimmt, daß die Plätze des Anionen-Teilgitters statistisch mit Cl^- und Br^- besetzt sind. Wenn man nun einen dieser Bereiche des Mischkristalls betrachtet, so ist für ihn die Lage der Bande entsprechend seinem Gehalt an Chlor- bzw. Bromionen festgelegt. Für verschiedene Bereiche wird dieser Gehalt verschieden sein. Bei der Messung der Bande am Kristall wird über viele Bereiche gemittelt; die Lage der Bande entspricht einem mittleren Mischungsverhältnis, wie es durch die Herstellung der Schicht gegeben ist. Die Verbreiterung $\Delta\bar{\nu}$ der Bande nach beiden Seiten kommt von der statistischen Schwankung dieser Lage bei den einzelnen Bereichen. Die Rechnung ergibt für die Anzahl N der beteiligten Anionen-gitterplätze

$$N = 4 \frac{q \cdot p}{(\Delta\bar{\nu})^2} \cdot \left(\frac{d\bar{\nu}}{dp} \right)^2. \quad (5)$$

Die Ausrechnung kann nur ausgehend vom AgBr durchgeführt werden, weil die AgCl-Bande als unaufgelöste breite Doppelbande erscheint. Als geeignetes Beispiel wird die Bande beim reinen AgBr und mit 20% AgCl-Zusatz herausgegriffen. Die Verschiebung der Lage von 295,5 zu 284 $m\mu$ entspricht einem $d\bar{\nu}$ von 1416 cm^{-1} . Das zugehörige $d\bar{\nu}/dp$ wird auch durch die Steigung der Geraden I in Fig. 2 angegeben. Die Änderung der Halbwertsbreite von 10 auf 14 $m\mu$ ergibt ein $\Delta\bar{\nu}$ von 550 cm^{-1} . Setzt man diese Werte in (5) ein, so erhält man $N = 125$.

Im kubisch-flächenzentrierten Gitter enthält eine Elementarzelle vier Kationen und vier Anionen. Bei einer Gitterkonstanten für AgBr von 5,76 Å entspricht die obige Zahl von 125 am Absorptionsvorgang beteiligten Anionen etwa einer Kugel vom Radius 12 Å.

Dieser Wert stellt jedoch nur eine untere Grenze dar, da entsprechend der Herstellung der Proben nicht garantiert ist, ob die Schwankungen in der Zusammensetzung der Schicht rein statistischer Natur sind.

Es ist zweifelhaft, ob der angegebene Radius direkt als Näherungswert für einen Excitonenradius angesehen werden darf. Die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den Annahmen, die (1), bzw. (1') zugrunde liegen und damit auch die unter I erwähnten theoretischen Ergebnisse unterstützen, sowie ein von FISCHER und HILSCH¹⁶ auf anderem Wege unter Verwendung der Serienformel (2) erhaltener Wert für den Radius des Excitons im Grundzustand bei AgCl von $r = 4,5$ Å stellen dies in Frage. Der erhaltene Wert für die Größe der erwähnten Gitterbereiche kann vielleicht so gedeutet werden, daß regelmäßig ausgebildete Kristallbereiche der angegebenen Größe nötig sind, damit es in ihnen zur Bildung eines Excitons kommen kann, ohne daß Randstörungen des Kristallfelds zu große Einflüsse ausüben.

¹⁶ FISCHER, F., u. R. HILSCH: Göttinger Nachr. 1959, 8.

Bei Zugabe von AgJ zu AgBr erhält man nur bis zu einer Beimengung von etwa 20 Mol-% AgJ Spektren mit Absorptionsmaxima. Dabei ist innerhalb der Meßgenauigkeit keine Verschiebung der Banden festzustellen, nur eine allmähliche Verbreiterung bis zum völligen Verschwinden.

Bei ähnlichen Untersuchungen am Spektrum des AgJ zeigen sich kompliziertere Verhältnisse. In einer späteren Arbeit soll darüber berichtet werden.

In einer kürzlich erschienen Mitteilung berichtet MAHR¹⁷ über ein völlig anderes Verhalten bei Alkalihalogeniden. Die Excitonbanden der Partner bleiben in Mischkristallen einzeln erhalten. Die Ursache hierfür ist vermutlich vor allem in dem anderen Charakter der Bindungskräfte^{12, 18} zu suchen.

V. Einfluß von Störungen im Kristallgitter

Lage und Breite der Excitonbanden sind bei den Silberhalogeniden erheblich von der Temperatur abhängig. Teilweise sind sie schon bei Zimmertemperatur nicht mehr zu erhalten. Starke thermische Einflüsse auf Grund von Gitterschwingungen sind wegen der verhältnismäßig niedrigen Debye-Temperatur ($\Theta = 94^\circ \text{K}$ für AgBr¹⁸) zu erwarten. Die Banden der Alkalihalogenide werden im Vergleich dazu erst bei höheren Temperaturen (etwa 400°K) undeutlich, ihre Debye-Temperatur liegt im allgemeinen auch höher (für NaCl $\Theta = 281^\circ \text{K}$). *

Fig. 3 zeigt die starke Temperaturabhängigkeit durch Gegenüberstellung von Spektren der gleichen Schicht, gemessen bei 90°K und bei Zimmertemperatur. Während man im ersten Fall noch ganz deutlich die Absorptionsbanden erkennt, tritt im zweiten Fall nur noch ein ziemlich strukturloser, gleichmäßiger Verlauf der Absorption auf.

Daß Änderungen im Gitterbau, wie sie z. B. durch Belichtung hervorgerufen werden, ebenfalls das Spektrum beeinflussen, zeigt Fig. 4. Die Schichten wurden mit dem gesamten Spektrum einer Hg-Niederdrucklampe mehrere Stunden belichtet. Die dadurch entstandenen Veränderungen treten in einer Verbreiterung und auch Verschiebung der Banden zu Tage. Die auf der kurzwelligen Seite anschließende kontinuierliche Absorption wird geringer.

* Alkali- und Silberhalogenide zeigen bei gleicher relativer Temperatur (Bezugspunkt Debye-Temperatur Θ) weitgehende Übereinstimmung hinsichtlich verschiedener physikalischer Eigenschaften. So treten in beiden Verbindungsklassen bei $\frac{T}{\Theta} \leq 1$ Excitonbanden auf, die bei $\frac{T}{\Theta} > 2$ verschwinden. (Vgl. hierzu W. WAIDELICH, Veröffentlichung in Vorbereitung.)

¹⁷ MAHR, H.: Phys. Rev. **122**, 1464 (1961).

¹⁸ WAIDELICH, W.: Photogr. Korresp. **98**, 30 (1962).

Die Veränderungen, die die Spektren nach Belichtung zeigen, sind auf die entstehende Fehlordnung im Kristallgitter, die sich auch in einer Gitteraufweitung^{19, 20} äußert, zurückzuführen. Die gefundene Verschiebung ist jedoch größer als der nach Gl. (1) aus der Gitteränderung ermittelte Wert. Die bei der Belichtung entstehenden Störungen des

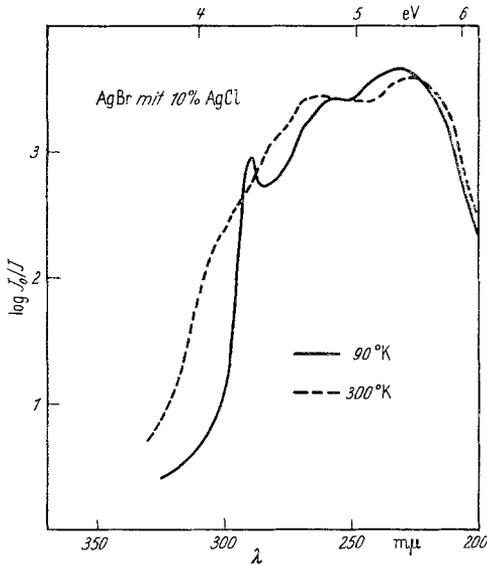


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Absorption von AgBr/AgCl

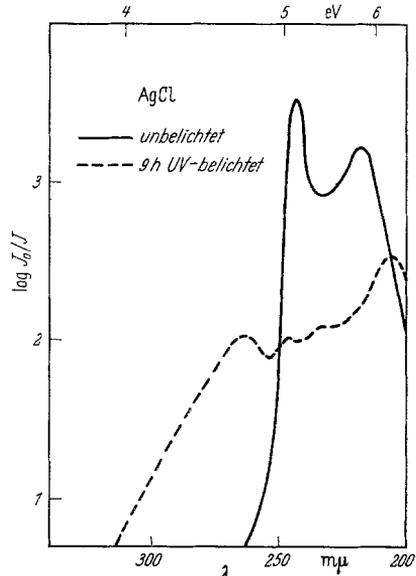


Fig. 4. Änderung des bei 90° K aufgenommenen Absorptionsspektrums von AgCl durch UV-Belichtung bei 300° K

Gitters können als Mischkristallbildung aufgefaßt werden²¹. Dabei spielen vor allem Silberionenlücken eine Rolle. Diese Fehlordnung im Kationenteilgitter wirkt sich auf die Excitonenbanden in anderer Weise aus als die oben beschriebenen Variationen im Anionenteilgitter.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Leihgaben.

¹⁹ WAIDELICH, W.: Z. Physik **140**, 261 (1955).

²⁰ WAIDELICH, W. u. H. PEISL: Intern. Coll. Wiss. Photogr. Zürich 1961, Ia/12.

²¹ PEISL, H., und W. WAIDELICH: Z. wiss. Photogr. (im Druck).