

DIE LAGE DER ABSORPTIONSBANDEN VON STÖRSTELLENELEKTRONEN IN IONENGITTERN

Von

O. STASIW

INSTITUT FÜR KRISTALLPHYSIK DER DEUTSCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BERLIN

(Vorgelegt von Z. Gyulai — Eingegangen: 20. II. 1958)

Die Lage der langwelligsten Absorptionsbande in Silberhalogeniden mit Fremdionenzusätzen O^- , S^- , Se^- und Te^- , und der Farbzentrenbanden läßt sich durch eine empirisch gefundene Beziehung darstellen. Es resultiert ein Zusammenhang für die Bindung der Elektronen an Fremdionen und Farbzentren. Es läßt sich weiter zeigen, daß für die Absorption der gebildeten photochemischen Reaktionsprodukte nach der Bestrahlung die Polarisierbarkeiten der Fremdionen eine wesentliche Rolle spielt.

1. Einleitung

Seit einigen Jahren wird versucht, die Absorptionsspektren der Farbzentren in den Alkalihalogeniden theoretisch zu erfassen. Nach MOLLWO¹ gilt in guter Näherung die Beziehung

$$\nu_{\max} d^2 = \text{const} \quad (1)$$

($d =$ Gitterkonstante*). Später wurde von MOTT und GURNEY², TIBBS³, SIMPSON⁵, PINCHERLE⁴ u. a. ein vereinfachtes Modell des Farbzentrums untersucht. Als Potential wird ein Coulombpotential $\frac{e}{\kappa \cdot r}$ angesetzt, wobei κ die makroskopische Dielektrizitätskonstante bedeutet. Zu diesem Potential gehören wasserstoffähnliche Energiezustände und Eigenfunktionen. PEKAR⁶ behandelt die Farbzentren wie ruhende Polaronen in einem durch die statische und optische Dielektrizitätskonstante bestimmten Coulombfeld.

Die Abschätzung der Energieeigenwerte eines im Gitter eingefangenen Elektrons ergibt bei fast sämtlichen Modellen, daß die Eigenfrequenzen um-

* Abweichend von der üblichen Bezeichnung soll hier unter Gitterkonstante der kürzeste Abstand zweier Ionen im Kristall verstanden werden.

¹ E. MOLLWO, Gött. Nachr. Math.-Phys., Klasse 97, 1931.

² Vgl. MOTT u. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford (1948).

³ S. R. TIBBS, Trans. Faraday Soc., **35**, 1471, 1939.

⁴ J. H. SIMPSON, Proc. Soc. (London), A **197**, 269, 1949.

⁵ L. PINCHERLE, Proc. Phys. Soc., (London), A **64**, 248 1951.

⁶ S. I. PEKAR, J. Exp. Theor. Phys., **16**, 335, 1946; **17**, 868, 1947; **19**, 746, 1949; **20**, 510, 1950.

gekehrt proportional dem Quadrat der Gitterkonstanten sind, also eine der Mollwo-Formel entsprechende Beziehung jedoch mit abweichender Konstanten. Allerdings sind noch die Energieterme von der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten des Alkalihalogenids abhängig. Der geringe Unterschied der Dielektrizitätskonstanten der Alkalihalogenide läßt eine Entscheidung über den Einfluß von \varkappa auf ν_{\max} nicht zu. Damit bleibt von dieser Seite offen, ob das für das Farbzentrum zu Grunde gelegte Modell eine ausreichende Näherung darstellt.

2. Neue Ergebnisse der Untersuchung der Absorption von Störstellenelektronen

In der letzten Zeit ist es gelungen,⁷ für die ersten Absorptionsbanden, die in den Silberhalogeniden mit O^{2-} -, S^{2-} -, Se^{2-} - und Te^{2-} -Zusatz bei tiefen Temperaturen beobachtet werden, eine einfache empirische Beziehung anzugeben. Es gilt

$$h\nu d^2 = aR - bR^2$$

oder umgeschrieben

$$h\nu d^2 = \frac{a^2}{4b} - b \left(R - \frac{a}{2b} \right)^2. \quad (2)$$

Dabei bedeuten: $h\nu$ die absorbierte Energie im Maximum der Absorptionsbande, d die Gitterkonstante des Grundgitters und R der Ionenradius des eingebauten zweiwertigen Fremdanions. Die Konstanten a und b können aus den gemessenen Werten für die Maxima der Absorptionsbanden und den zugehörigen Ionenradien ermittelt werden. In der durch (2) gegebenen Darstellung sind die Konstanten a und b weder vom Grundgitter noch von den eingebauten Fremdanionen abhängig.

Abb. 1 und Abb. 2 zeigen die Abhängigkeit der absorbierten Energie im Bandenmaximum vom Ionenradius. In der Abb. 1 wurde, um die Konstanten a und b empirisch zu ermitteln, als Ordinate $\frac{h\nu d^2}{R}$ über R aufgetragen. Es ergibt sich im Bereich der vorgegebenen Ionenradien eine Gerade.

Diese Darstellung, Abb. (2), führt zu dem Ergebnis: Für einen bestimmten Ionenradius, der dem Wert $\frac{a}{2b}$ entspricht, gibt es einen Grenzwert in der absorbierten Energie. Dieser Wert wird durch das Maximum der Parabel festgelegt. Es kann auch gezeigt werden,⁸ daß, falls man dem Farbzentrum einen fiktiven Ionenradius $\frac{a}{2b}$ zuordnet, sich dann die von MOLLWO¹ auf-

⁷ H. D. Koswic, Z. Physik, **149**, 204, 1957.

⁸ H. D. Koswic u. O. Stasiw, Z. Physik, **149**, 210, 1957.

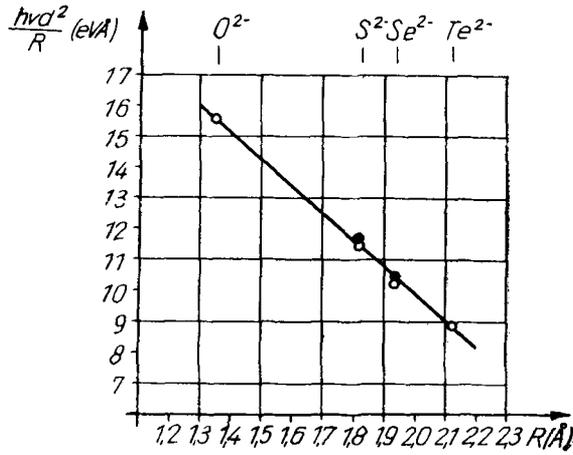


Abb. 1

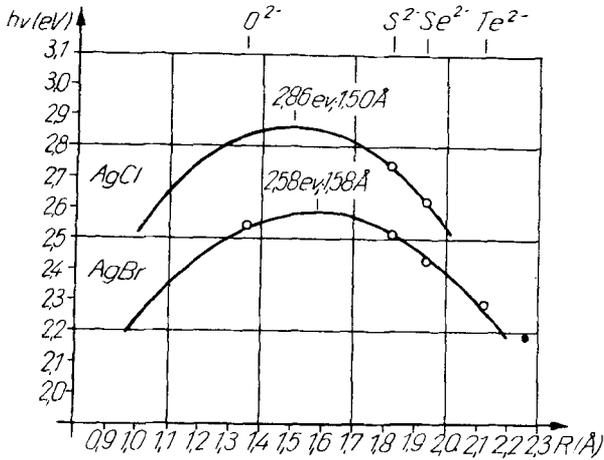


Abb. 2

gestellte Beziehung (1) ergibt, wobei die Konstante der Gl. (1) sich zu $\frac{a^2}{4b}$ erhält (Gl. 2).

3. Diskussion der Gln. (1) und (2)

Die Möglichkeit der Beschreibung der Absorption der Farbzentren in den Alkalihalogeniden mit der für die Absorption der zweiwertigen Fremationen in Ag-Halogeniden gültigen Beziehung (2) läßt einige Folgerungen über die Natur der Störstellen zu. Die Konstanten a und b sind weder vom Fremdanion noch vom Grundgitter abhängig. Für den Absorptionsvorgang der Fremd-

ionen in den Silberhalogeniden spielt z. B. die Elektronenaffinität keine Rolle, wie man es zunächst erwarten würde. Die Konstanten a und b können also nur durch die Störstelle selbst bestimmt sein. Berücksichtigt man weiter, daß mit der Gl. (2) auch die Farbzentren beschrieben werden, dann bedeutet das, daß die Überschubelektronen der zweiwertigen Anionen in gleicher Weise an die Störstelle gebunden werden wie das Elektron im Farbzentrum. Ein derartiger Bindungszustand des Überschubelektrons würde auch verständlich machen, warum z. B. die Elektronenaffinität keine Rolle bei der Absorption der Anionen spielt.

Damit erscheint die von MOLLWO¹ gefundene Beziehung (1) als ein Sonderfall der allgemeineren Gleichung⁷

$$h \nu d^2 = F(R), \quad (3)$$

$F(R)$ ist dabei eine Funktion des Ionenradius der eingebauten Störstelle. Die von MOLLWO¹ ermittelte Konstante ergibt sich dann, wenn für das Farbzentrum ein fiktiver Ionenradius $\frac{a}{2b}$ in (3) eingeführt wird. Für das Farbzentrum, das als ein in eine Halogenlücke eingefangenes Elektron betrachtet wird, bedeutet dies, daß das eingefangene Elektron sich einen günstigen Ionenradius selbst schafft. Dieser Radius entspricht einem Gleichgewichtszustand mit größter Bindung des Elektrons, wie es auch durch das Maximum der Parabel beschrieben wird.

Die Konstante $\frac{a^2}{4b}$ der Gl. (1), ist eine vom Gitter unabhängige Größe, da sie sowohl für die Alkali- als auch für die Silberhalogenide gilt.

Für die Lage der Absorptionsbanden des Farbzentrums und der Fremd-anionen kann also in dieser Näherung nicht die makroskopische Dielektrizitätskonstante zur Beschreibung herangezogen werden. Nur die Gitterkonstante und der Raumbedarf der Störstelle, der beschrieben wird durch den Ionenradius, bestimmen die spektrale Lage der Absorptionsbande.

Eine genaue Diskussion der Konstanten a und b zeigt, daß eine Abhängigkeit von den Eigenschaften des Grundgitters, in das die Störstelle eingebettet ist, zwar noch vorhanden sein kann. Jedoch müßten a und b dann so von dieser Gittereigenschaft abhängen, daß sich für alle Kristalle $\frac{a^2}{4b} = \text{const.}$ ergibt.

Interessant ist noch das Verhalten der Silberhalogenide. Aus der Gl. (3) errechnet man die Lage der Farbzentrenabsorption für AgBr zu 2,59 eV. Bisher konnten die Farbzentren in Silberhalogeniden experimentell noch nicht nachgewiesen werden. Eine genaue Betrachtung der Absorptionsmessungen an

Ag-Halogenid-Mischkristallen von VOLKE⁹ zeigt insbesondere bei den Se- und Te-haltigen Kristallen an dieser Stelle einen durchaus anormalen Verlauf der Absorption. Bei den O- und S-haltigen Silberhalogenidkristallen dürfte diese Betrachtung kaum durchzuführen sein, da die Absorption der Fremdionen nahe an der Grenzenergie liegt. Die Absorptionsenergien in den letztgenannten Mischsystemen im AgBr weichen nur geringfügig von dem berechneten Wert der Farbzentrenbande ab. Genaue Untersuchungen über den anormalen Verlauf der Absorption, insbesondere in Se- und Te-haltigen Kristallen, sind im Gange, da die Existenz von Farbzentren in AgBr durchaus wahrscheinlich ist.

4. Zur Absorption der photochemischen Reaktionsprodukte

Wird der Kristall mit Anionenzusätzen bestrahlt, dann bilden sich im langwelligen Bereich, wie die Abb. 3 zeigt, photochemische Reaktionsprodukte. Das langwellige Hauptmaximum der gebildeten photochemische Reaktions-

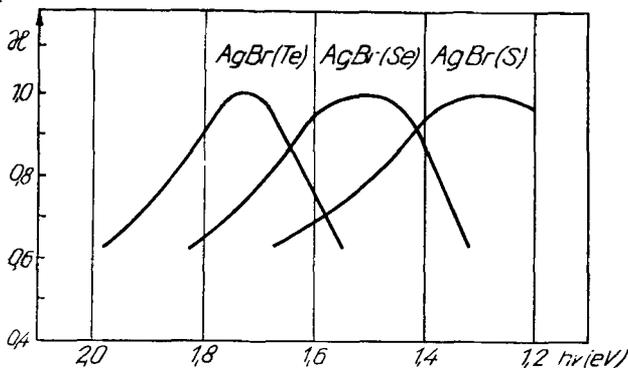


Abb. 3

produkte nach der Einstrahlung in das durch Sensibilisierung hervorgerufene Spektrum bei Ag_2S -haltigen Silberbromidkristallen liegt langwelliger als dasjenige bei Ag_2Se -Zusatz. Das durch Sensibilisierung hervorgerufene Spektrum selbst zeigt dagegen ein entgegengesetztes Verhalten; und zwar liegt das Maximum der ersten Bande der Ausläuferabsorption in Ag_2S -haltigen Silberbromidkristallen bei $490 m\mu$ und in Ag_2Se -haltigen bei $514 m\mu$.

Dieses an sich merkwürdige Verhalten der durch Sensibilisierung hervorgerufenen Absorption und der Absorption der photochemischen Reaktionsprodukte kann leicht durch Bildung der einfachsten Zentren $Ag^{\circ}[S'_G Br_{\square}]$ und $Ag^{\circ}[Se'_G Br_{\square}]$ qualitativ erklärt werden. Ein $Ag^{\circ}[S'_G Br_{\square}]$ -Zentrum ist gleich-

⁹CH. VOLKE, Z. Physik, **138**, 623, 1954; Ann. Physik, (6), **19**, 203, 1956.

bedeutend mit einem Farbzentrum, das an einen Frenkelschen Komplex $\text{Ag}_2\text{S}'_G$ angelagert ist.

Die Energie, die bei Lichtabsorption an einem $\text{Ag}'_0[\text{S}'_G\text{Br}'_\square]$ -oder $\text{Ag}'_0[\text{Se}'_G\text{Br}'_\square]$ -Komplex aufgenommen wird, kann durch folgenden Kreisprozeß berechnet werden: Man entfernt zunächst das angelagerte Farbzentrum vom $\text{Ag}'_0\text{S}'_G$ -Komplex. Die dazu notwendige Arbeit hat den Betrag A_1 . Zur Ionisierung des im Gitter auf diese Weise entstandenen isolierten Farbzentrums (unter Bildung eines freien Elektrons und einer Bromlücke) ist anschließend noch der Energiebetrag ΔE aufzuwenden. Bei der Anlagerung der Bromlücke an den Frenkelschen Komplex $\text{Ag}'_0\text{S}'_G$, (wo zuvor das Farbzentrum abgetrennt wurde), wird ein Energiebetrag A_2 gewonnen. Die absorbierte Energie ist demnach

$$h\nu = A_1 + \Delta E - A_2.$$

Der Energiebetrag ΔE ist für $\text{Ag}'_0[\text{S}'_G\text{Br}'_\square]$ - und $\text{Ag}'_0[\text{Se}'_G\text{Br}'_\square]$ -Komplexe gleich. Dagegen unterscheiden sich die Energiebeträge A_1 und A_2 wesentlich. A_2 besteht aus zwei Anteilen: Aus einem Coulombanteil $\frac{e^2}{d}$ und dem Anteil der Polarisationsenergie $\frac{e\mu}{d^2}$, in der μ das Dipolmoment des Fremdions bedeutet.

Es ist also $A_2 = \frac{e^2}{d} \left(1 - \frac{\mu}{ed} \right)$. Das Dipolmoment μ wird von dem Silberion auf Zwischengitterplatz erzeugt, das sich in unmittelbarer Nachbarschaft des Fremdions befindet. Bei der Anlagerung der Bromionenlücke an einen $\text{Ag}'_0\text{S}'_G$ - oder $\text{Ag}'_0\text{Se}'_G$ -Komplex wirkt dieser Anteil im entgegengesetzten Sinne wie die Coulombanziehung, also abstoßend. Infolge der größeren Polarisierbarkeit der Selenionen ist der Betrag A_2 beim $\text{Ag}'_0[\text{S}'_G\text{Br}'_\square]$ -Komplex kleiner als beim $\text{Ag}'_0[\text{Se}'_G\text{Br}'_\square]$ -Komplex. Dieser Unterschied bewirkt, daß das Absorptionsspektrum der schwefelhaltigen Komplexe entsprechend der letzten Formel, die aus dem Kreisprozeß gewonnen wurde, langwelliger als bei den selenhaltigen liegt.

Etwas problematischer ist die Abschätzung des Energieanteiles A_1 . Sicher ist jedoch, daß die Elektronenbahnen des Farbzentrums die des Schwefelions infolge geringerer Polarisierbarkeit der Schwefelionen durch die angelagerten Silberionen auf Zwischengitterplätzen stärker überlappen als die der Selenionen. A_1 bewirkt, daß die Bindung des Elektrons des Farbzentrums an dem $\text{Ag}'_0\text{S}'_G$ -Komplex lockerer ist als die an $\text{Ag}'_0\text{Se}'_G$.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch $\text{Ag}'_0[\text{Te}'_G\text{Br}'_\square]$ -Komplexe. Das Absorptionsspektrum dieser photochemischen Reaktionsprodukte ist noch kurzwelliger als dasjenige von $\text{Ag}'_0[\text{Se}'_G\text{Br}'_\square]$. Andere Zentren, z. B., die einfachen Zentren $\text{S}'_G\text{Br}'_\square$ oder $\text{Se}'_G\text{Br}'_\square$, werden ein solches umgekehrtes Verhalten gegen-

über der sensibilisierenden Absorption nicht zeigen. Nur wenn gleichzeitig ein Silberion auf Zwischengitterplatz an $S'_G\text{Br}_\square$ angelagert ist, was eine zusätzliche Polarisation hervorruft, ist ein solches umgekehrtes Verhalten zu erwarten.

Gleiches Verhalten zeigen die Absorptionsspektren der photochemischen Reaktionsprodukte und das durch Sensibilisierung erzeugte Spektrum der Ag_2S - oder Ag_2Se -haltigen Silberchloridkristalle.

ПОЛОЖЕНИЕ АБСОРБЦИОННЫХ ПОЛОС ДЕФЕКТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ИОННЫХ РЕШЕТКАХ

О. СТАСИВ

Резюме

Положения длинноволновых абсорбционных полос в галогенидах серебра с примесями ионов O^- , S^- , Se^- и Te^- , и полос центров, окрашивания могут быть представлены найденным экспериментально соотношением. Получается соотношение для связи электронов в центрах окрашивания. Может быть также показано, что в абсорбции образующихся после облучения продуктов фотохимической реакции, поляризуемость примесных ионов играет важную роль.