

Einfluß von Iodidkonzentration und -verteilung auf die photochemischen Eigenschaften von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mikrokristallen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Diplom-Chemiker Dirk Wilken

geboren am 12.11.1968 in Leipzig

Gutachter:

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1. Herr Doz. Dr. Gunter Israel | Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg |
| 2. Herr Dr. habil. Jörg Siegel | Agfa Gevaert AG, Leverkusen |
| 3. Herr Prof. Dr. Ulrich Nickel | Universität Erlangen-Nürnberg |

Halle (Saale), 15. Dezember 2000



ULB Sachsen-Anhalt

Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Betreuer Doz. Dr. Gunter Israel für sein persönliches Interesse am Erfolg meiner Arbeit, für seine jederzeit gewährte Unterstützung sowie für die interessanten Diskussionen herzlich danken.

Herrn Dr. Jörg Siegel danke ich dafür, daß er das Anfertigen der vorliegenden Arbeit überhaupt erst ermöglichte und mir hilfreich und auch kritisch zur Seite stand.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Photochemie des Institutes für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, die mit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein spezieller Dank gilt Herrn Dr. F. W. Müller, der immer ein offenes Ohr für meine technischen Probleme und fachlichen Fragen hatte.

Herrn Dr. Schwabe, Frau G. Benndorf, Frau R. Riedel und Herrn G. Kirpal danke ich für das Ermöglichen, die Durchführung und die Unterstützung der Photolumineszenzmessungen bei 2 K im Institut für Experimentelle Physik II der Universität Leipzig.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Dümichen für die technische Beratung beim Aufbau einer Feinvakuumanlage.

Danken möchte ich ebenfalls den Mitarbeitern der Abteilung Forschung und Entwicklung Emulsionierung der Agfa-Gevaert AG. Sie haben die Emulsionen hergestellt und erste Charakterisierungen vorgenommen. Insbesondere Herrn Detering danke ich für die Einführung in das Themengebiet und viele interessante Diskussionen.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Agfa-Gevaert AG.

Allen meinen Verwandten, Freunden und Bekannten möchte ich für die moralische Unterstützung und für ihr Verständnis während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

1 Vereinbarungen	1
2 Einleitung und Aufgabenstellung	3
3 Eigenschaften der Silberhalogenide.....	8
3.1 Kristallstruktur und Mischkristalle.....	8
3.2 Optische Eigenschaften	11
3.3 Oberflächeneffekte und Phasengrenzen	14
3.4 Entstehung des latenten Bildes	18
4 Emulsionsherstellung	19
4.1 Herstellung der AgX-Mikrokristalle.....	19
4.2 Iodideinbau in AgBr-Kristalle	21
4.3 Spektrale Sensibilisierung	23
5 Methodik	26
5.1 Der dielektrische Verlust.....	27
5.1.1 Homogenes Dielektrikum.....	27
5.1.2 Inhomogenes Dielektrikum nach MAXWELL, WAGNER und SILLARS	28
5.1.3 Meßprinzip	30
5.1.4 Problematik der DV-Spektren	32
5.1.5 Theorie nach PAULY und SCHWAN	33
5.2 Die Photo-EMK.....	34
5.2.1 Grundlagen	35
5.2.2 Meßprinzip	36
5.3 Tieftemperaturlumineszenzmessungen	39
5.4 Bestimmung der Korngrößenverteilung	41
5.5 Elektronenmikroskopie.....	42

5.6 Röntgendiffraktometrie	42
5.7 Sensitometrie	43
6 Experimenteller Teil.....	45
6.1 Die Probenvorbereitung.....	45
6.1.1 Präparation trägerfreier Proben	45
6.1.2 Herstellung von Proben mit einer PE-Unterlage	46
6.1.3 Trocknung der Proben	46
6.2 Messungen des dielektrischen Verlustes	47
6.2.1 Aufbau der Apparatur.....	47
6.2.2 Messung und Auswertung	48
6.3 Messungen der Tieftemperaturlumineszenz bei 2 K	51
6.3.1 Aufbau der Apparatur.....	51
6.3.2 Messung und Auswertung	52
6.4 Messungen der Tieftemperaturlumineszenz im Bereich von 20 bis 77 K.....	53
6.4.1 Aufbau der Apparatur.....	53
6.4.2 Meßmodi des Fluorimeters LS 50 B.....	55
6.4.3 Messung und Auswertung	58
6.5 Lumineszenzmessungen von 77 bis 140 K.....	59
6.6 Photo-EMK-Messungen	60
6.6.1 Aufbau der Apparatur.....	60
6.6.2 Die Messung.....	62
7 Ergebnisse und Diskussion	64
7.1 Versuchsplanung und Charakterisierung der Proben	64
7.1.1 Proben mit statistischer Iodidverteilung	64
7.1.2 Proben mit inhomogener Iodidverteilung.....	65
7.1.3 Proben mit AgBr _{1-x} I _x -Plättchenkristallen	66

7.2 Ergebnisse der Messungen des dielektrischen Verlustes.....	67
7.2.1 Einfluß des Kristallhabitus auf den dielektrischen Verlust	67
7.2.2 Einfluß von statistisch verteiltem Iodid auf die Ionenleitfähigkeit	70
7.2.3 Einfluß von spektralen Sensibilisatoren auf die Ionenleitfähigkeit von Proben mit statistischer Iodidverteilung	73
7.2.4 Ionenleitfähigkeitsuntersuchungen an mit Iodid konvertierten AgBr-Mikrokristallen	77
7.2.5 Einfluß des Sensibilisatorfarbstoffs auf die Ionenleitfähigkeit von mit Iodid konvertierten AgBr-Kristallen.....	82
7.2.6 Einfluß der Iodidtopographie auf den dielektrischen Verlust.....	83
7.3 Lumineszenz von iodidhaltigen AgBr-Mikrokristallen.....	85
7.3.1 Grundlegende Untersuchungen zur Lumineszenz	85
7.3.2 Untersuchungen an Proben mit statistisch verteilten Iodid	89
7.3.3 Untersuchungen an Proben mit inhomogener Iodidverteilung.....	98
7.3.4 Untersuchungen an Plättchenkristallen	106
7.4 Untersuchung der Photo-EMK von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mikrokristallen.....	113
7.4.1 Einfluß von statistisch im AgBr-Kristall verteiltem Iodid auf das Photo-EMK-Signal	113
7.4.2 Photo-EMK-Messungen an $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Proben mit inhomogener Iodidverteilung.....	115
7.5 Vergleich der Meßergebnisse mit den Sensitometrie-Daten	116
7.5.1 Die farbstoffinduzierte Desensibilisierung	117
7.5.2 Einfluß von homogen verteiltem Iodid auf die Empfindlichkeit.....	118
7.5.3 Einfluß von inhomogener Iodidverteilung auf die Empfindlichkeit.....	120
8 Zusammenfassung	122
9 Literaturverzeichnis	127

1 Vereinbarungen

a	Gitterkonstante
A	Peakfläche
Abb.	Abbildung
Ag_i^+	Zwischengittersilberion (Silberion, das sich zwischen den regulären Gitterplätzen befindet)
Ag_n	Silbercluster, Latentbildkeim ($n = 1; 2; 3; 4; \dots$)
Ag_v^-	Vakanz (Leerstelle, Gitterlücke - regulärer Gitterplatz, der nicht mit einem Silberion besetzt ist)
AgX	allgemeine Formel für Silberhalogenide, X kann für Cl, Br oder I stehen
a_K	Kantenlänge des AgX -Kristalls
b	Peakbreite bei halber Peakhöhe
c	Konzentration
c_L	Konzentration an Photoladungsträger
D	optische Dichte (Schwärzung)
d	Schichtdicke
$D_{el.}$	elektrische Verschiebungsdichte
DMSO	Dimethylsulfoxid
DV	Dielektrischer Verlust
E	Energie
E_λ	Extinktion
e^-/h^+	Elektronen/Loch-Paar
e_0	Elementarladung
E_F	elektrische Feldstärke
el.	elektrisch
Em.	Emission
EMK	Elektromotorische Kraft
Exc.	Anregung (Excitation)
f	Frequenz
f_{max}	Frequenz, bei welcher der dielektrische Verlust einer Probe ein Maximum erreicht (Maximumfrequenz)
FS	Farbstoff / spektraler Sensibilisator
Gl.	Gleichung
H	Belichtung (Beleuchtungsstärke integriert über die Zeit)
h	Planck'sches Wirkungsquantum
hex.	hexagonal
HF	Hochfrequenz
HICD	High Interstitial Concentration Desensitization
HIRF	High Intensity Reciprocity Law Failure
h ν	weist auf die Einstrahlung von Lichtquanten hin, in Verbindung mit einem Reaktionspfeil wird eine Photoreaktion gekennzeichnet, die nur unter Lichteinstrahlung abläuft
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
I	Intensität des austretenden Lichts
I_0	Intensität des einfallenden Lichts
ILF	Ionenleitfähigkeit
I_n^{m-}	Iodidcluster
k_B	Boltzmann-Konstante

kfz.	kubisch flächenzentriert
LB	Leitungsband
lg	dekadischer Logarithmus
LICD	Low Interstitial Concentration Desensitization
LIRF	Ligh Intensity Reciprocity Law Failure
Loch	Defektelektron (h^+)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
NF	Niederfrequenz
P	dielektrische Polarisierung
pAg	negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration an Silberionen
PE	Polyethylen
r	Radius
RT	Room Temperature (Zimmertemperatur)
S	Empfindlichkeit
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
T	Temperatur
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
Tab.	Tabelle
U	Spannung
U_{max}	maximale Dember-Spannung
V_{Ag}	Atomvolumen des Silbers
VB	Valenzband
[Y]	Konzentration des Stoffes Y, Vereinfachung für c_Y
\varnothing_{VK}	Durchmesser der volumengleichen Kugel
γ	Gradation
δ	dielektrischer Verlustwinkel
ΔG_i	Änderung der freien Energie
ϵ	Dielektrizitätskonstante (DK)
ϵ_∞	Dielektrizitätskonstante bei sehr hoher Frequenz
ϵ_λ	Extinktionskoeffizient
ϵ''	Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante (Dielektrischer Verlust)
ϵ'	Realteil der komplexen Dielektrizitätskonstante
ϵ^*	komplexe Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
Θ	Beugungswinkel bei der Röntgendiffraktometrie
λ	Wellenlänge
μ	Beweglichkeit
μ_e/μ_h	Beweglichkeit der Elektronen/Löcher
ν	Frequenz
σ	Leitfähigkeit
σ_{OE}	spezifische Grenzflächenenergie
τ	Relaxationszeit
ω	Kreisfrequenz

2 Einleitung und Aufgabenstellung

Im Jahre 1717 entdeckte Johann Heinrich Schulze - Schüler der Francke'schen Stiftungen, später Professor an der Hallenser Universität und Mitglied der Leopoldina - die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze [1]. Als Universalgelehrter war er nicht nur ein besonders guter Arzt sondern auch ein bedeutender Orientalist, Geschichtsschreiber und Numismatiker [2]. So liegt die Vermutung nahe, daß er beim Reinigen alter Silbermünzen mit Salpetersäure feststellte, daß sich die als Abfallprodukt entstehende Silbernitratlösung mit der Zeit dunkel färbte. Im Gegensatz zu Boyle, der im Jahre 1693 die Schwärzung des Silbernitrates auf die Reaktion mit der Luft zurückführte, erkannte Schulze, daß die Bestrahlung mit Licht der entscheidende Faktor ist [3].



Abb. 1: Johann Heinrich Schulze (links) auf einem zeitgenössischen Gemälde [4] und Louis Jacques Mandé Daguerre (rechts) aufgenommen mit dem nach ihm benannten Verfahren [5]

Damit war der Weg bereitet, der Menschheit den schon lange gehegten Traum zur dauerhaften Speicherung von Bildern zu erfüllen. Trotz dieser grundlegenden Entdeckung dauerte es aber noch mehr als 100 Jahre, bis Daguerre 1839 das nach ihm benannte und erste brauchbare Bildaufzeichnungsverfahren auf Silberhalogenidbasis entwickelte. Lange Belichtungsdauern (15 bis 30 Minuten) und fehlende Kopiermöglichkeiten veranlaßten Zeitgenossen wie zum Beispiel Berzelius, die Daguerrotypie als physikalische Spielerei abzutun. Viele erhaltene Daguerrotypien beweisen jedoch, daß die Menschen dieses Verfahren dankbar annahmen. [3]

Von diesem Zeitpunkt an ging es mit der Entwicklung der Photographie immer rasanter voran. Neben vielen Meilensteinen wie der Erfindung der spektralen Sensibilisierung durch VOGEL [6] im Jahre 1873 gelang es die Empfindlichkeit des Materials, die Bildqualität sowie die Handhabbarkeit des gesamten Prozesses kontinuierlich zu steigern. So sind mo-

derne Filme und Photopapiere durch eine hohe Empfindlichkeit, Auflösung und Farbtreue gekennzeichnet. Erstaunlicherweise ist aber das Grundmaterial im Wesentlichen unverändert geblieben. Trotz vieler Bemühungen, das zeitweilig sehr kostbare Silber zu ersetzen, wurde kein Material gefunden, welches ihm in der Leistungsfähigkeit gleichkam.

Möchte man heute den Werbesprüchen der Hersteller von Digitalkameras Glauben schenken, so ist die Zeit der klassischen Photographie abgelaufen und die Zukunft gehört einzig und allein der digitalen Photographie. Doch die Realität zeigt ein anderes Bild. Schlechte Auflösung, verfälschte Farbwiedergabe, hoher Aufwand an Zeit, Geld sowie technischen Voraussetzungen verleiden den Endanwendern noch den Umstieg. So bleibt die Digitalphotographie zur Zeit noch wenigen Profis und einigen verspielten Computerfreaks vorbehalten. Auf lange Sicht jedoch wird die klassische durch die Digitalphotographie abgelöst werden, mittelfristig ist sie allerdings noch marktbestimmend.

Wenn man nun bedenkt, daß die Zukunft der Digitalphotographie gehört und modernes Filmmaterial höchsten Ansprüchen genügt, so stellt sich zwangsläufig die Frage: Ist Forschung an Silberhalogeniden überhaupt noch zeitgemäß? Aus wissenschaftlicher Sicht ist die Antwort ein klares JA!

Obwohl schon lange auf diesem Gebiet geforscht wird, sind nach wie vor viele Prozesse der Silberhalogenidphotographie unklar. Nur durch den Einsatz moderner Untersuchungsmethoden ist eine weitergehende Aufklärung des photographischen Prozesses und damit die Nutzung verborgener Ressourcen möglich. Die enormen Fortschritte derzeitiger Emulsionen wie höhere Empfindlichkeiten bei geringerer Körnigkeit, verbesserte Farbwiedergabe, hohe Verarbeitungsgeschwindigkeit und Laser-Festigkeit wurden erst durch die Anwendung von Erkenntnissen der Halbleiterelektronik, der Optoelektronik sowie der Bandstrukturierung von Kristallen möglich. Gegenwärtig stehen auf dem Gebiet der Festkörper-Photochemie die Erzeugung und die katalytische Wirkung von Metallclustern, die gezielte Dotierung bzw. Legierung des Silberhalogenids sowie der Aufbau von Heteroübergängen im Kristall im Mittelpunkt des Interesses. Durch den Bau solcher nanoheterogener Kristalle sollen die während der Belichtung erzeugten Elektronen/Defektelektronen-Paare möglichst quantitativ zu den die chemische Reduktion des Ag^+ katalysierenden Silberclustern umgesetzt werden.

Im Sinne dieser Zielstellung sind Untersuchungen zur Wirkung von Iodidionen auf die photochemischen Eigenschaften von Silberbromidkristallen Gegenstand dieser Arbeit.

Grundmaterial der klassischen Photographie ist die photographische Emulsion - Silberhalogenidmikrokristalle, die in einer Gelatinematrix eingebettet sind. Während der Belichtung des AgX -Kristalls werden Elektron/Defektelektron-Paare gebildet (Gleichung 1).



Vereinfacht dargestellt, reduzieren Elektronen die auf Zwischengitterplätzen sitzenden, beweglichen Silberionen (Ag_i^+) zu Silberatomen (Ag°), was in der Folge zu stabilen Silberclustern (Ag_4) führt (Gleichung 2). Die Defektelektronen oxidieren Bromidionen oder andere an der Grenzfläche des Kristalls befindliche organische Stoffe (z.B. Gelatine) gemäß Gleichung 3.

In Konkurrenz zu der Reduktion von Silberionen können die Elektronen aber auch schnell mit den Defektelektronen rekombinieren (Gleichung 4). Sie sind damit für den Aufbau von stabilen Ag_4 -Clustern verloren. Diese Verlustreaktion senkt die Lichtempfindlichkeit des Kristalls enorm. Werden dagegen die Elektron/Defektelektron-Paare schnell räumlich getrennt, kann die Empfindlichkeit ansteigen.

Die Effektivität dieses Trennungsprozesses läßt sich durch den Einbau von AgBr/AgI -Grenzflächen (heterojunction) enorm steigern. Bedingt durch die Unterschiede in der Lage der Bänder, existiert am Heteroübergang ein Potentialsprung, daher werden die Elektronen in das Silberbromid und die Defektelektronen in das Silberiodid gezogen (Abbildung 2). Ähnliche Effekte sind aus der Halbleiterphysik z.B. bei Solarzellen oder Gleichrichtern bekannt. Von entscheidendem Einfluß ist dabei die Konzentration sowie Verteilung des Iodids an der Grenzfläche Silberbromid/Silberiodid.

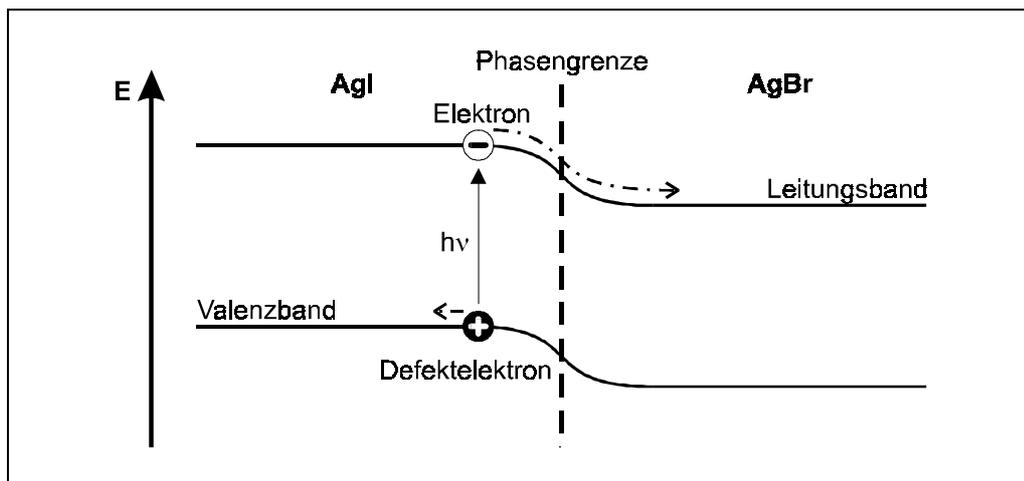


Abb. 2: Vereinfachtes Bandschema an AgBr/AgI -Grenzflächen

Verteilung und Konzentration des Iodids hängen sehr stark von der Art des Einbringens in den Silberbromidkristall ab. In der Praxis existieren verschiedene Möglichkeiten der Herstellung von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Emulsionskristallen (Tabelle 1).

Bezeichnung	Herstellung	theoretisches Ergebnis
Dotierungen / Legierungen	gleichzeitiger Einlauf von Iodid und Bromid während der Fällung	Iodidionen bzw. Iodidcluster homogen im Bromidgitter verteilt
Epitaxien	aufeinander folgender Einlauf von Bromid, Iodid bzw. Mischungen aus beiden	multistrukturale Kristalle mit Schichtaufbau
Konvertierungen	Versetzen der Emulsion mit Kaliumiodidlösung nach der Fällung	Zonen mit unterschiedlicher Iodidkonzentration an der Oberfläche

Tab. 1: Verfahren zum Einbau von Iodidionen in AgBr-Kristalle

Entsprechend Tabelle 1 sind bei den verschiedenen Verfahren unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der Iodidtopographie zu erwarten. Damit ergeben sich auch Veränderungen der ionischen und optoelektronischen Eigenschaften des Silberhalogenids in den betreffenden Bereichen. Anhand der Herstellungsdaten kann man die Iodidverteilung berechnen. Allerdings weichen die realen Daten stellenweise enorm von den theoretisch berechneten ab.

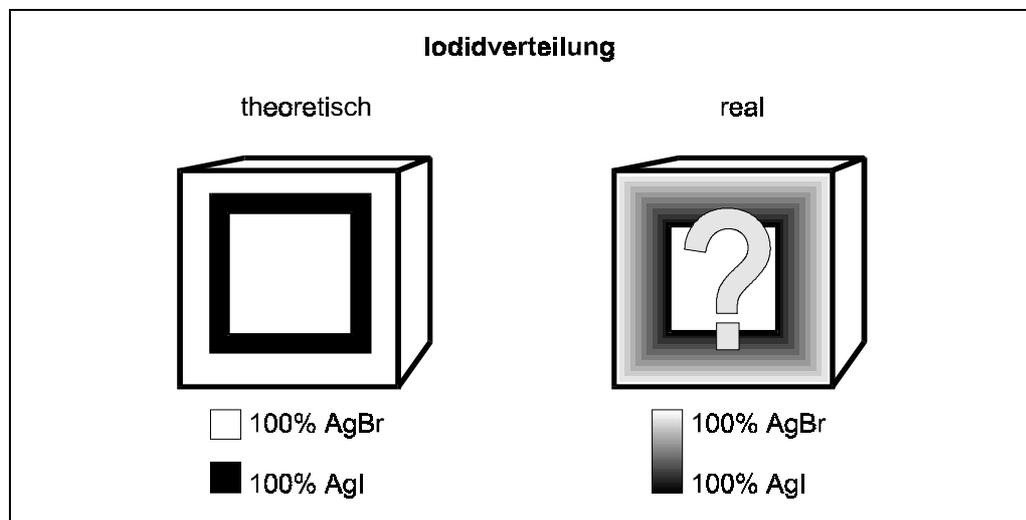


Abb. 3: theoretisch (aus den Fällungsdaten) berechnete und vermutliche reale Iodidverteilung

Für die vorliegende Arbeit ergibt sich somit folgende Aufgabenstellung:

1. Charakterisierung der ionischen, photoelektrischen und optischen Eigenschaften von realen Silberbromiodidmischkristallen für einen großen Konzentrationsbereich des Iodids
2. Untersuchungen von Verteilung und Konzentration des Iodids in diesen Mischkristallen.

Als geeignete Methode zur Untersuchung der Iodidkonzentration und -topographie in AgBr-Kristallen ist die Tieftemperaturlumineszenzmessung bekannt [7-11]. Da die Lumineszenz bei der strahlenden Rekombination von Elektronen und Defektelektronen an den Iodidzentren entsteht, ermöglicht sie die Charakterisierung der Natur und Häufigkeit dieser Zentren und somit auch der Konzentration und Topographie des Iodids. Sie liefert zusätzlich Informationen zur Band- und Fallenstruktur in den Kristallen.

Messungen des dielektrischen Verlustes und der Photo-EMK ermöglichen Aussagen über das Verhalten der ionischen und der Photoleitfähigkeit. Sie sind daher eine ideale Ergänzung der Lumineszenzmessungen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Proben von Mikrokristallen mit statistischer Iodidverteilung im Bereich von 0 bis 10 mol% als auch Mischkristalle mit heterogener Verteilung des Iodids herangezogen.

3 Eigenschaften der Silberhalogenide

Die einmaligen photochemischen Reaktionen der Silberhalogenide beruhen auf der Kombination von Elektronen- und Ionenleitung im Kristall sowie der leichten Reduzierbarkeit des Ag^+ -Ions zu elementarem Silber. Diese besonderen Materialeigenschaften hängen mit den strukturellen und energetischen Verhältnissen der individuellen Anionen und Kationen ebenso wie mit denen der Aggregate eng zusammen. Will man die Eigenschaften des für die Photographie essentiellen Silberhalogenid-Mikrokristalls verstehen, sind möglichst genaue Kenntnisse über die durch eine Belichtung des AgX ausgelösten Elementarreaktionen notwendig.

3.1 Kristallstruktur und Mischkristalle

Silberchlorid und Silberbromid kristallisieren unter Normalbedingungen im Steinsalzgitter (Abbildung 4). Sowohl die Silber- als auch die Halogenidionen bilden kubisch flächenzentrierte Gitter, welche um eine halbe Gitterkonstante ineinander verschoben sind [12]. Im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden, die einen nahezu idealen Ionenkristall bilden, weisen sie hohe kovalente Bindungsanteile auf. Diese Struktureigenschaft, die auf der hohen Polarisierbarkeit des Silberions basiert, ist auch die Ursache für die geringe Löslichkeit der Silberhalogenide in Wasser.

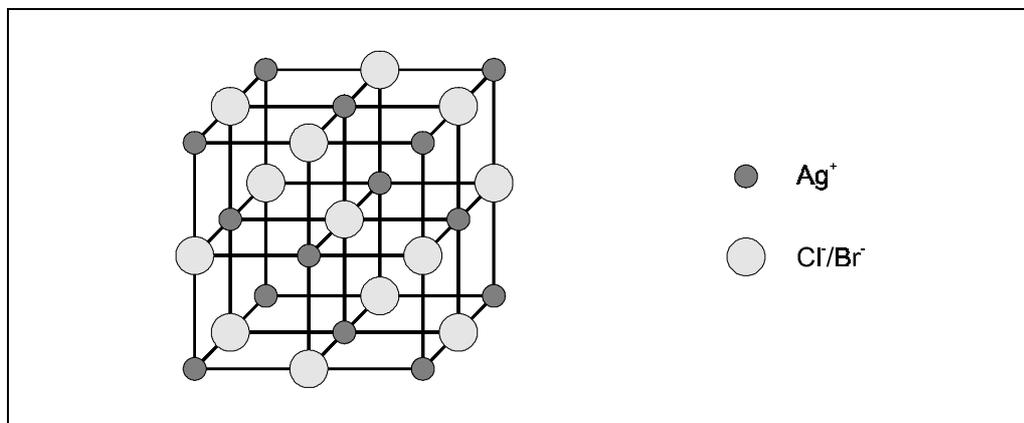


Abb. 4: Gitterstruktur von Silberchlorid bzw. -bromid (Steinsalzgittertyp)

Silberiodid kristallisiert bei Temperaturen unterhalb 420 K in zwei Tieftemperaturmodifikationen: β - AgI (Wurtzit-Gitter, hexagonal) und γ - AgI (Zinkblende-Gitter, kubisch-flächenzentriert). Oberhalb von 420 K tritt eine reversible Umwandlung in die kubisch-raumzentrierte Hochtemperaturmodifikation - das α - AgI - auf. [13]

AgBr und AgCl haben die gleiche Struktur. Sie unterscheiden sich nur gering in ihren Gitterkonstanten und sind daher unbegrenzt mischbar.

Die Mischbarkeit des Systems AgBr/AgI erweist sich hingegen als komplizierter wie das Phasendiagramm in Abbildung 5 zeigt.

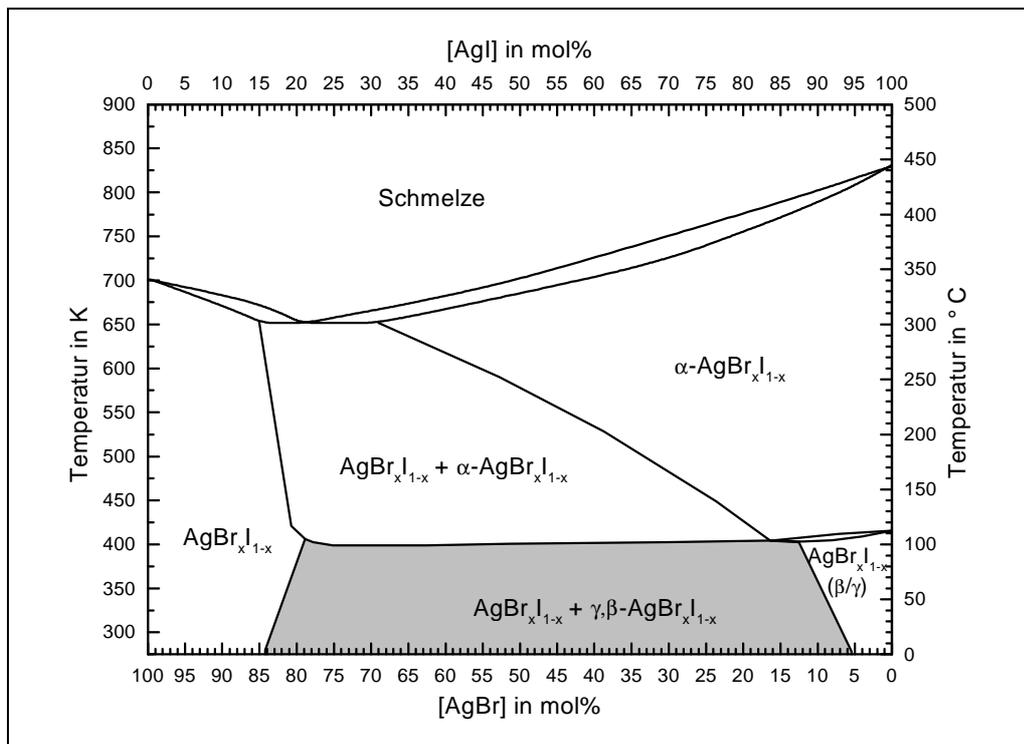


Abb.5: Phasendiagramm AgBr/AgI [14]

Besonders auffällig ist eine große Mischungslücke im Bereich zwischen 17 und 94 mol% Iodid bei Zimmertemperatur. In diesem Bereich liegen unterhalb 400 K im thermodynamischen stabilen Zustand immer eine iodidreiche und eine iodidarme Phase nebeneinander vor. [14]

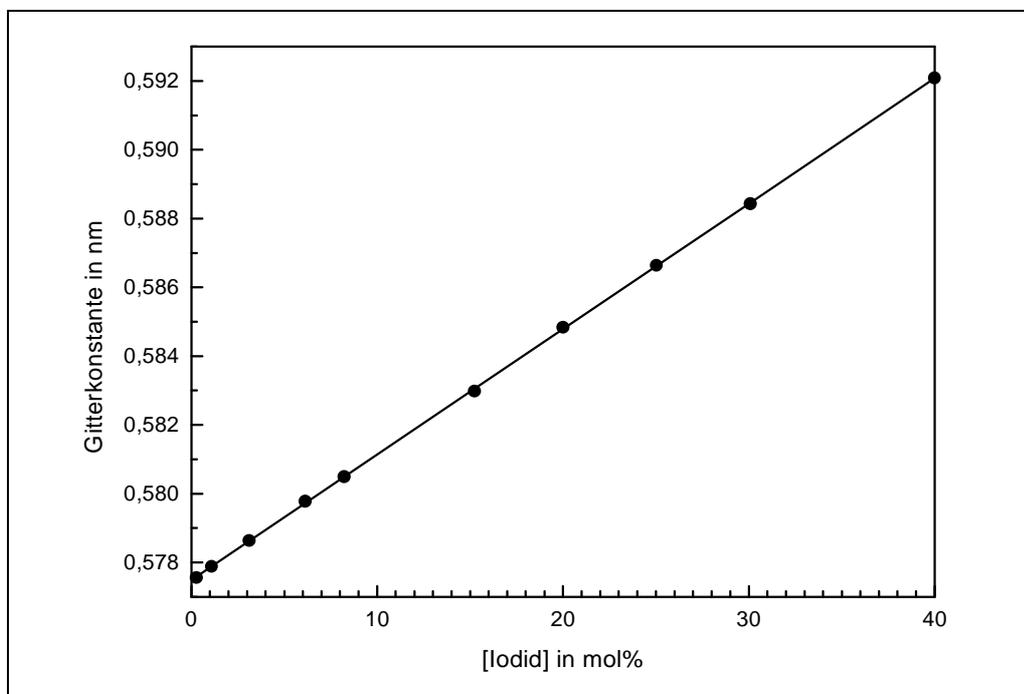


Abb. 6: Abhängigkeit der röntgenographisch ermittelten Gitterkonstante vom Iodideinbau in das AgBr-Gitter von Mikrokrystallen [9]

HEIECK [15] berichtet von einer wesentlich höheren Löslichkeit des Iodids im AgBr-Gitter (max. 40 %) bei in Emulsionen vorliegenden Mikrokristallen. Solche Kristalle werden üblicherweise relativ schnell aus der Lösung gefällt (vgl. Kapitel 4.1). Somit kann sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen. Das heißt die Bildung solcher Kristalle ist kinetisch kontrolliert, weshalb diese nicht dauerhaft stabil sind.

EHRlich [9] untersuchte die Zusammenhänge zwischen Iodideinbau und Kristallstruktur. Dabei fand er den in Abbildung 6 dargestellten Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Konzentration von statistisch im Mikrokristall verteiltem Iodid. Mit zunehmendem Iodidgehalt steigt die Gitterkonstante linear an, das Bromidgitter wird immer mehr aufgeweitet.

Die für die Photographie wesentliche gemeinsame Eigenschaft aller Silberhalogenide ist ihre hohe Lichtempfindlichkeit (vgl. die summarische Gleichung 5).



Ideale AgX-Kristalle, die ausschließlich den oben beschriebenen regelmäßigen Gitteraufbau besitzen, sind allerdings praktisch nicht lichtempfindlich. Reale Kristalle hingegen kennzeichnet ein gestörter Kristallaufbau, das heißt die Lichtempfindlichkeit ist an Kristalldefekte gebunden. [16]

Solche Störstellen sind z. B. die Frenkel- und die Schottky-Fehlordnung, welche beide zu den Eigenfehlordnungen gehören. Bei der Schottky-Fehlordnung, die für Alkalihalogenide typisch ist, verlassen sowohl ein Kation als auch ein benachbartes Anion ihre Gitterplätze. Demgegenüber verläßt bei Frenkel-Defekten nur eine Sorte (Anionen oder Kationen) die Gitterplätze. Dieses Verhalten ist vorrangig an der Kristalloberfläche vorstellbar. [17]

Hinsichtlich des photographischen Prozesses ist die bei den Silberhalogeniden auftretende Frenkel-Fehlordnung von größter Bedeutung.

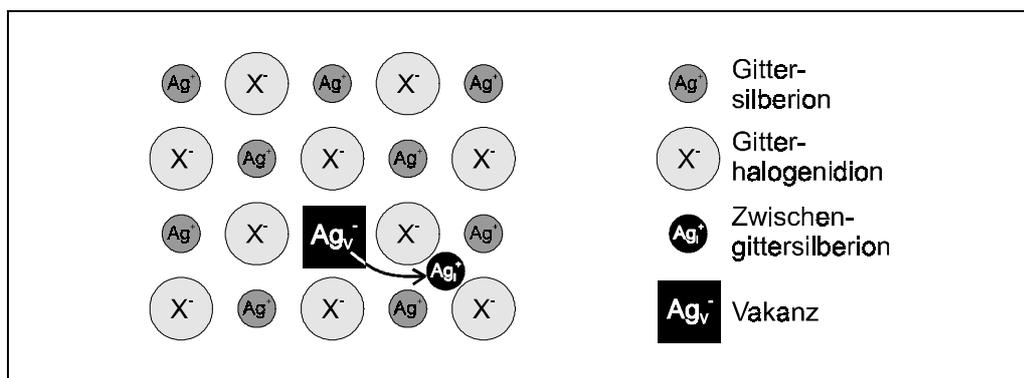


Abb. 7: Schematische Darstellung der Frenkel-Fehlordnung im AgX [18]

Entsprechend Abbildung 7 verlassen Silberionen nach thermischer Aktivierung ihren Gitterplatz und wandern unter Zurücklassen einer Leerstelle (Vakanz) auf einen Zwischengit-

terplatz. Bezogen auf den Kristallverband tritt an den Positionen der Vakanzen eine negative und der Zwischengittersilberionen eine positive Überschußladung auf. Beide Fehlstellen, insbesondere aber das Zwischengittersilberion, besitzen eine hohe Beweglichkeit. Sie ist die Grundlage für die Ionenleitfähigkeit und die ionischen Transportvorgänge in den Silberhalogeniden. Tabelle 2 faßt einige Eigenschaften der Silberhalogenide zusammen, die in engem Zusammenhang mit dem Frenkel-Defekt und der Ionenleitfähigkeit stehen.

Material	AgCl	AgBr	β -AgI
Gittertyp	Steinsalz kfz.	Steinsalz kfz.	Wurzit hex.
Gitterkonstanten [nm]	0,5550	0,5775	0,4580/0,7490
ionische Leitfähigkeit von Makrokristallen [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	$2,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-4}$
ionische Leitfähigkeit von Mikrokristallen [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	$9,7 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-5} / 1,7 \times 10^{-3}$ (Kuben / Oktaeder)	-
Bildungsenthalpie Frenkelpaar [eV]	1,4700	1,1000	0,8500
Ag_i⁺ - Wanderungsaktivierungsenthalpie [eV]	0,018	0,042	-
Konzentration der Frenkel-Paare im Makrokristall [cm⁻³]	$6,97 \times 10^{11}$	$2,51 \times 10^{14}$	$9,36 \times 10^{15}$
Beweglichkeit der Ag_i⁺ [cm²V⁻¹s⁻¹]	$\approx 4,0 \times 10^{-4}$	$\approx 1,5 \times 10^{-4}$	-
Beweglichkeit der Ag_v⁻ [cm²V⁻¹s⁻¹]	$\approx 1,6 \times 10^{-6}$	$\approx 2,5 \times 10^{-6}$	-

Tab. 2: Ausgewählte Eigenschaften der Silberhalogenide, die mit der Frenkel-Fehlordnung verbunden sind [15]

Zusätzlich zeigen reale AgX-Kristalle auch strukturelle Fehlordnungen wie z.B. Verwerfungen, Stufen und Versetzungen. Diese treten durch Fehler beim Kristallwachstum zufällig auf. Bewußt hervorgerufen kann man mit ihrer Hilfe gezielt das Kristallwachstum beeinflussen und somit Kristallform und -habitus steuern.

Chemische Fehlordnungen sind eine weitere Möglichkeit für Defekte im Silberhalogenid-Kristallgitter. Dazu zählen chemische Verunreinigungen und nichtstöchiometrische Mischphasen. So enthalten in der Natur vorkommende Bromide immer in sehr geringen Mengen (ppm-Maßstab) Verunreinigen an Iodid [19]. Künstlich werden solche Defekte durch gezielte Dotierung oder Legierung mit Fremdatomen erzeugt. [16, 20]

3.2 Optische Eigenschaften

Silberhalogenide können im Gegensatz zu den isolierenden Alkalihalogeniden als intrinsische Halbleiter mit einer ausgeprägten Bandstruktur betrachtet werden. Entsprechend diesem Modell überlappen die höchsten besetzten Orbitale (HOMO) des Halogenids und bilden das Valenzband, während die niedrigsten nicht besetzten Orbitale (LUMO) des Ag⁺ das Leitungsband formen.

Material	AgCl	AgBr	β -AgI
Bandlücke	3,10 eV (400 nm)	2,60 eV (477 nm)	2,81 eV (442 nm)
elektronische Dunkelleitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	8×10^{-23}	2×10^{-18}	5×10^{-21}
Beweglichkeit der Elektronen (μ_e) [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	-	0,2 bis 60	-
Beweglichkeit der Defektelektronen (μ_h) [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	-	0,001 bis 1	-

Tab. 3: Ausgewählte optische und elektronische Eigenschaften der Silberhalogenide [15, 21]

Entsprechend der im Kapitel 3.1 beschriebenen Realstruktur des AgX-Kristalls treten als Folge von Defekten lokalisierte Energieniveaus innerhalb der verbotenen Zone d.h. im energetischen Bereich zwischen Valenz- und Leitungsband auf. Je nach energetischer Lage können diese als Elektronen-Donor oder Akzeptorfallen wirken. So werden z.B. Zwischengittersilberionen als flache Elektronenfallen und Iodidionen in einem AgBr-Kristall als Lochfallen diskutiert. Das Fermi-Niveau trennt den Bereich der Akzeptoren von dem der Donatoren.

Durch Absorption von Lichtquanten in einem solchen Realkristall gehen Elektronen unter Zurücklassen eines Defektelektrons vom Valenzband in das Leitungsband über, wodurch Elektronen und Defektelektronen frei beweglich werden. Erst nach dem Elektronenübergang sind Silberhalogenide nennenswert elektrisch leitfähig (Gleichung 6).

Normalerweise liegt die Leitfähigkeit (σ) von AgX im Bereich der von Halbleitern. Wegen der höheren Beweglichkeit der Elektronen verhalten sich die Silberhalogenide wie n-Typ Halbleiter, was für große Emulsionskristalle mit $a_K \geq 2 \mu\text{m}$ auch nachgewiesen wurde [22].

$$\sigma = e_0 (n_e \mu_e + n_h \mu_h) \quad \text{Gl. 6}$$

σ	Leitfähigkeit	μ	Beweglichkeit
n	Anzahl der Ladungsträger	e_0	Elementarladung

Die Beweglichkeit der Elektronen und Defektelektronen (μ_e ; μ_h) hängt sehr stark von der Fallenstruktur der Bänder ab. Je mehr Fallen existieren und je tiefer diese sind, desto mehr wird die Beweglichkeit der Ladungsträger eingeschränkt.

Zwischen den Fallen und Bändern treten strahlende oder strahlungslose Rekombinationsprozesse auf. (Abbildung 8)

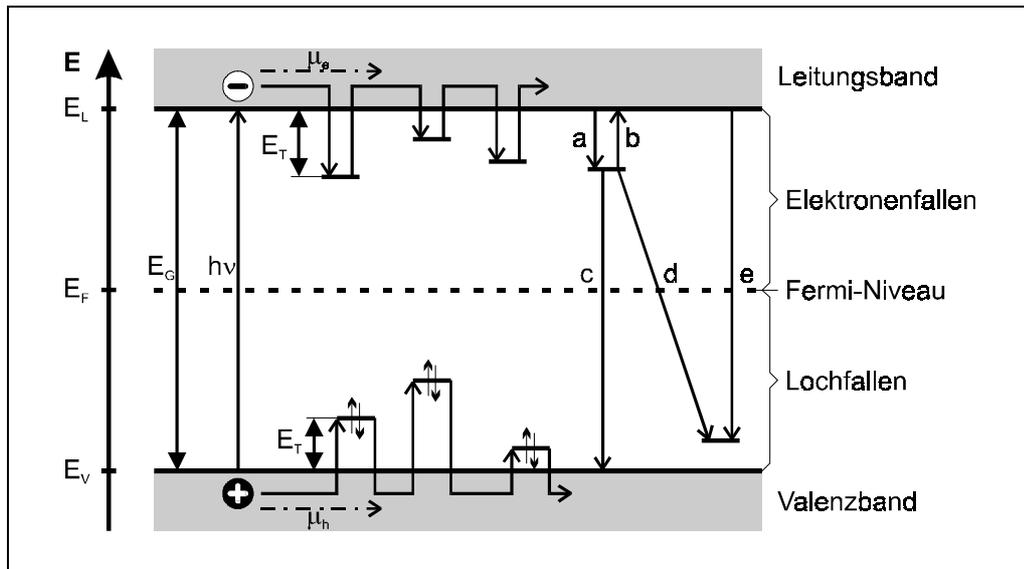


Abb. 8: Bändermodell mit möglichen Fallen, Anregungs- sowie Rekombinationsprozessen; $h\nu$ - Anregung eines Elektrons unter Absorption eines Lichtquants; a - Einfang eines Elektrons in einer Falle; b - Reemission; c - Rekombination, d - Donor-Akzeptor-Paar-Rekombination; e - Übergänge zwischen flachen Fallen und einem Band; E_L - Energie der Unterkante des Leitungsbandes; E_V - Energie der Oberkante des Valenzbandes; E_F - Energie des Fermi-Niveaus, E_G - Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband, Mindestenergie für ein absorbierbares Lichtquant, E_T - Fallentiefe, μ_e/μ_h - Beweglichkeit der Elektronen/Defektelektronen

Entscheidend für die Generation von Photoladungsträgern ist, daß entsprechend Gleichung 7 die Energie des absorbierten Lichtes größer oder gleich der Energiedifferenz zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante (Bandlücke) ist. Bei Silberhalogeniden entspricht dieser Wert der langwelligen Grenze der Eigenempfindlichkeit (Abbildung 9).

$$E_L - E_V = E_G \leq h\nu \quad \text{Gl. 7}$$

E_L	Energie der Unterkante des Leitungsbandes	E_V	Energie der Oberkante des Valenzbandes
E_G	Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband	$h\nu$	Anregung eines Elektrons unter Absorption eines Lichtquants

EHRlich [8, 9, 10] nutzt Lumineszenzmessungen bei Temperaturen zwischen 9 und 90 K zur Aufklärung der Fallenstruktur in $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mikrokristallen. So diskutiert er Ag_n^- - und I_n^{m-} -Cluster als Lumineszenzzentren, an denen Elektronen und Defektelektronen strahlend rekombinieren. Anhand der Position und Form der Lumineszenzbande gewinnt er Rückschlüsse über Clustergröße und energetisches Niveau der jeweiligen Spezies.

Energetischer Abstand der Bänder sowie Fallenstruktur entscheiden somit über das Absorptions- und Emissionsverhalten der AgX-Kristalle.

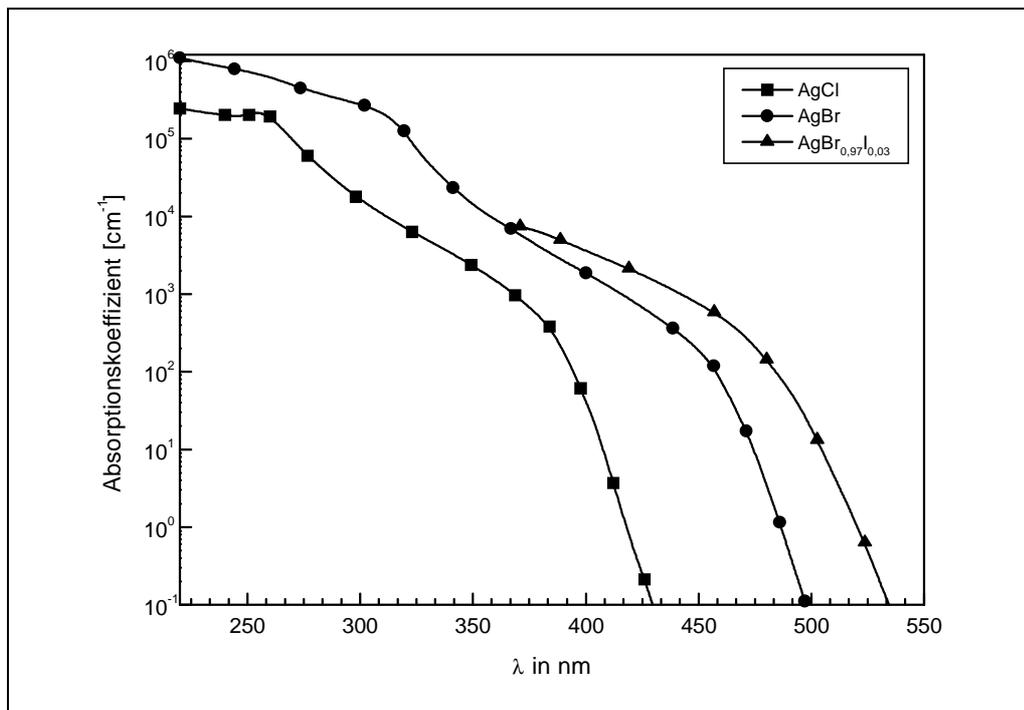


Abb. 9: Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei 25 °C [23, 24]

3.3 Oberflächeneffekte und Phasengrenzen

Von besonderer Bedeutung für die photochemische Erzeugung freier Ladungsträger sind Phasengrenzen, wie Kristalloberflächen oder Heteroübergänge zwischen Zonen aus verschiedenen Silberhalogeniden innerhalb eines Kristalls. In beiden Fällen entstehen elektrische Potentiale von zehn bis hundert Millivolt auf Distanzen von einigen Gitterkonstanten (ideale Heteroübergänge im Kristallinneren) bis zu 0,4 μm (Debye-Länge) an Oberflächen von Ionenkristallen. Die Debye-Länge, innerhalb der das Randschichtpotential auf 1/e des Ausgangswertes abgefallen ist, wurde zur Charakterisierung von solchen Potentialverläufen eingeführt (vgl. Abbildung 12).

Durch Steuerung des Kristallwachstums der Silberhalogenide ist es möglich, unterschiedliche Oberflächenformen zu erzeugen (Abbildung 10). So entstehen bei einem $\text{pAg} \leq 7$ kubische Kristalle mit (100)-Oberflächen und bei einem $\text{pAg} > 8,5$ oktaederförmige Kristalle mit (111)-Oberflächen (vgl. Kapitel 4.1). Auf den (100)-Flächen sind alternierend Silber- und Halogenidionen angeordnet. Im Gegensatz dazu werden die (111)-Oberflächen nur aus Ionen eines Typs gebildet. Entsprechend den berechneten Adsorptionswärmen von z.B. Farbstoffen oder Klarhaltern ergibt sich für die unterschiedlichen Oberflächen folgendes Adsorptionsverhältnis: (100):(110):(111)=1:2:3. Demnach adsorbieren die (111)-Flächen am stärksten. [25]

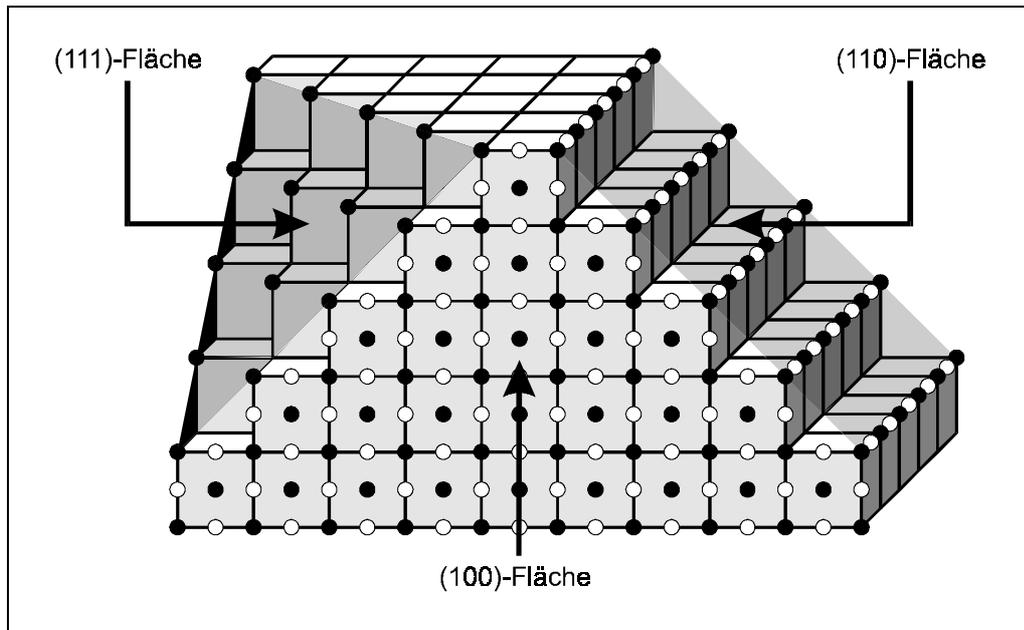


Abb. 10: Schematische Darstellung von (100)-, (110)- und (111)-Oberflächen

Im Kristallinneren ist ein Silberion von 6 Halogenidionen umgeben. Silberionen an der Kristalloberfläche hingegen besitzen freie Koordinationen (Abbildung 11). Die Anzahl der freien Koordinationen steigt von der (100)-Fläche (eine) über die (110)-Fläche (zwei) bis zur (111)-Fläche (drei). Dementsprechend ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion eines Gittersilberions ins Zwischengitter an der Kristalloberfläche wesentlich geringer als im Kern. An (111)-Flächen ist somit der größte Effekt zu beobachten.

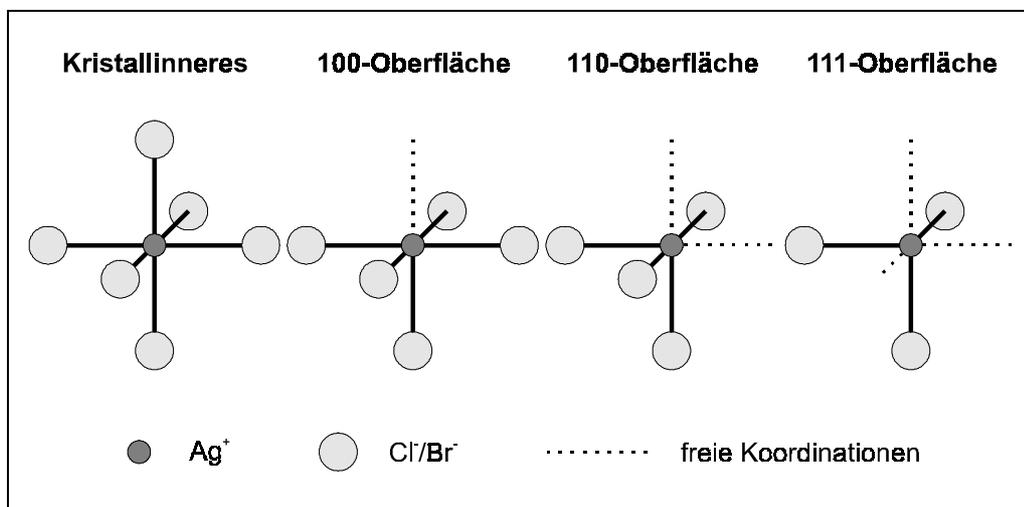


Abb. 11: Koordination eines Gittersilberions im Kristallinneren und an verschiedenen Oberflächen

Daher wandern Silberionen der Oberfläche bevorzugt auf Zwischengitterplätze ab, wodurch die Ag_i^+ -Konzentration im oberflächennahen Bereich (subsurface) wesentlich größer wird als im Kernbereich und die Oberfläche selbst negativ geladen wird. Ein positiver Raumladungsgradient, der von der Oberfläche in Richtung Kern abnimmt, ist die Folge. (Abbildung 12) [26]

Das so entstandene Oberflächenpotential läßt sich durch Veränderung des pAg bzw. durch Adsorption von Substanzen wie Farbstoffen, Stabilisatoren oder Klarhaltern beeinflussen, was wiederum auf die Konzentration an Zwischengittersilberionen rückwirkt.

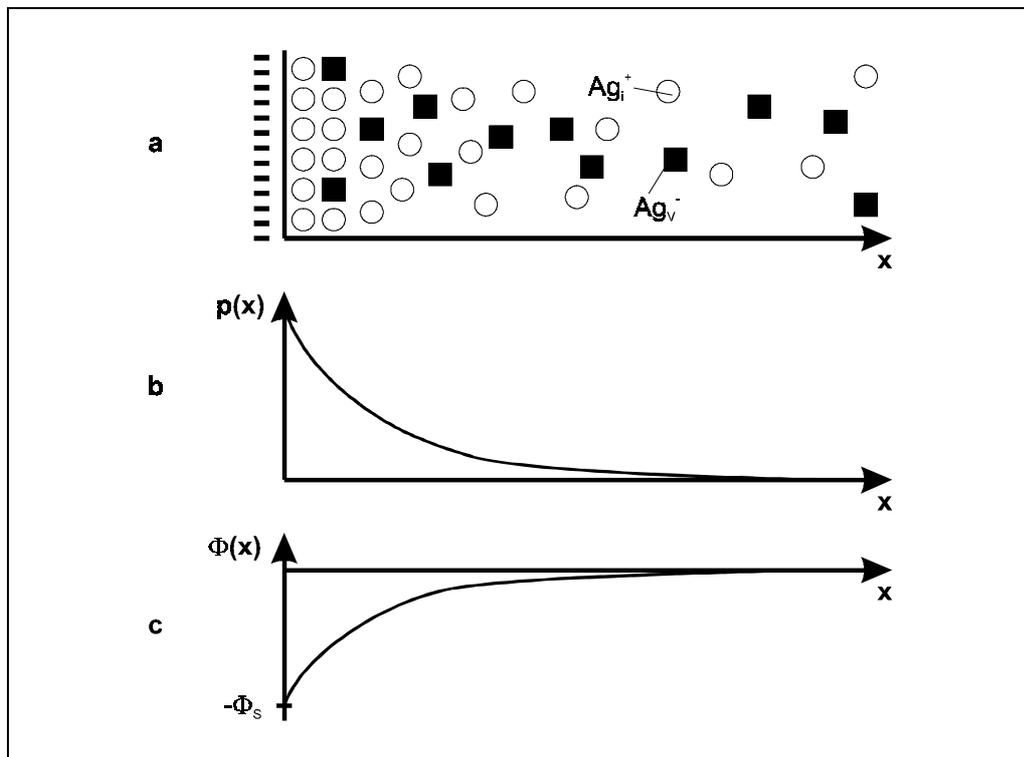


Abb. 12: Oberflächenphänomene an AgX-Kristallen; a - Ladungsträgerverteilung; b - Raumladungsdichte $p(x)$; c - Randschichtpotential $\Phi(x)$; x - Entfernung von der Oberfläche [26]

Von ebenso großer Bedeutung sind Phasengrenzen bzw. Heteroübergänge innerhalb der AgX-Kristalle. Sie beeinflussen erheblich das Verhalten von Zwischengittersilberionen und Photoladungsträgern.

GRANZER [27] wandte das aus der Halbleiterphysik bekannte Konzept der Heteroübergänge auf Silberhalogenid-Mischkristalle an. Dabei betrachtete er Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Silberhalogeniden als Kontakt zweier Halbleitermaterialien, an deren Grenzfläche sich Raumladungsschichten ausbilden. Die dabei stattfindenden Vorgänge sollen hier am Beispiel des für die vorliegende Arbeit wichtigen Heteroübergangs AgBr/AgI erläutert werden.

Das chemische Potential der Silberionen (μ_{Ag^+}) im Silberbromid unterscheidet sich deutlich von dem im Silberiodid. Bringt man beide Phasen in Kontakt, diffundieren Zwischengittersilberionen vom AgI ins AgBr und Vakanzen in entgegengesetzte Richtung bis die chemischen Potentiale der Silberionen in beiden Phasen angeglichen sind, d.h. sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat (Abbildung 13). Im Bereich der Phasengrenze ergeben sich somit drastische Änderungen der Ionenleitfähigkeit. Auf der Seite des AgBr, welches normalerweise fehlstellenärmer als das AgI ist, nimmt die Konzentration an Ag_i^+

drastisch zu und die Konzentration der Vakanzen ab. Iodidseitig sind die Verhältnisse genau umgekehrt.

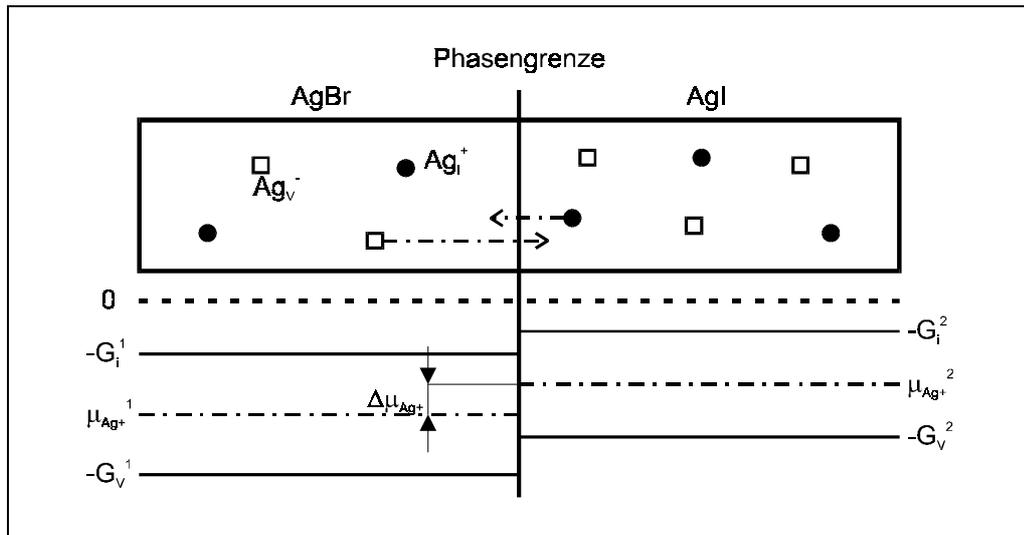


Abb. 13: Schema einer AgBr/AgI-Phasengrenze vor der ionischen Relaxation; G_V/G_I freie Enthalpie, um ein Silberion von einem Gitterplatz/Zwischengitterplatz ins Unendliche zu bringen, die Differenz entspricht der freien Enthalpie für die Bildung eines Frenkel-Defekts; μ_{Ag^+} chemisches Potential der Silberionen

Das elektronische Verhalten der Phasengrenze ist noch komplizierter, da die Bandstruktur von der ionischen Relaxation beeinflusst wird. Abbildung 14 zeigt die Bandstruktur der elektronisch unrelaxierten (d.h. unbelichteten) aber ionisch relaxierten Phasengrenze.

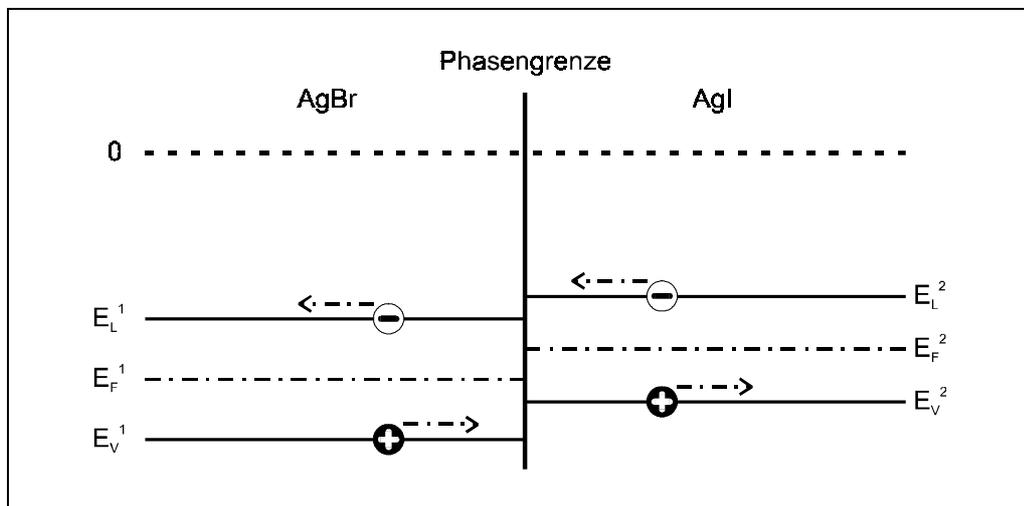


Abb. 14: Schema einer ionisch relaxierten, elektronisch unrelaxierten Phasengrenze und Bewegung der Photoladungsträger; $E_L/E_F/E_V$ Energie des Leitungsbandes/Fermi-Niveaus/Valenzbandes

Bei Bestrahlung mit aktinischem Licht werden die gebildeten Elektronen/Defektelektronen-Paare in beiden Phasen infolge der am Heteroübergang herrschenden Potentialdifferenz sofort voneinander getrennt. Die Elektronen reichern sich auf der Seite des AgBr und die Defektelektronen auf der Seite des AgI der Grenzschicht an.

Daraus ergeben sich schwerwiegende Konsequenzen für die Photographie. Durch Heteroübergänge werden die primär gebildeten Photoladungsträger effektiv voneinander getrennt, wodurch die Rekombination verhindert wird. Das führt zu einer Vergrößerung der Lebensdauer der freien Elektronen und Löcher und damit zu einer Begünstigung der Latentbildentstehung.

Da sowohl Elektronen als auch Zwischengittersilberionen im Bromid nahe dem Heteroübergang angereichert werden, wird an dieser Stelle die Bildung von Silberclustern begünstigt.

3.4 Entstehung des latenten Bildes

Ein wesentlicher Teilschritt des gesamten photographischen Prozesses ist die Latentbildentstehung. Dabei werden stabile Ag_4 -Cluster gebildet [28]. Die folgenden Schritte dienen nur zur Verstärkung (Entwicklung) und zur Haltbarmachung (Fixierung) des Bildes. Somit bestimmen die Vorgänge während der Latentbildentstehung die Qualität des Gesamtergebnisses entscheidend (vgl. Kapitel 2).

GURNEY und MOTT [29] stellten im Jahre 1938 den ersten Mechanismus zur Erklärung des photographischen Primärprozesses vor:

Durch Absorption von Licht bilden sich Elektronen/Defektelektronen-Paare im AgX-Kristall (Gleichung 8). Diese werden durch das Randschichtpotential, welches bis in das Kristallinnere reicht, getrennt. Ag_2S -Reifkeime wirken als Elektronenfallen und werden durch ein eingefangenes Elektron negativ aufgeladen. Die negative Ladung läßt ein Zwischengittersilberion herandiffundieren und es entsteht ein neutrales Silberatom (Urkeim). Solche Urkeime sind tiefere Fallen als die Reifkeime selbst. Deshalb wiederholt sich der Vorgang an diesen Zentren und es bilden sich über Subkeime (Ag_2) und Vorkeime (Ag_3) letztendlich stabile Latentbildkeime (Ag_4 und größer, Gleichung 9).



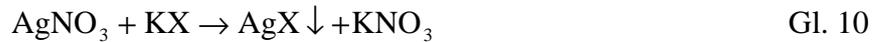
Allerdings berücksichtigen GURNEY und MOTT die Defektelektronen in ihrer Theorie nicht. Deren Verhalten wird später durch MALINOWSKI [30] wie folgt erklärt:

Defektelektronen reagieren mit den negativ geladenen Vakanzen zu neutralen V-Zentren, die an die Oberfläche des Kristalls diffundieren und dort mit der Gelatine reagieren.

Weitere Theorien zur Entstehung des latenten Bildes, wurden unter anderem von MITCHELL [31] und GRANZER et al. [32, 33] entwickelt. Während MITCHELL diesen Prozeß ebenfalls atomistisch mit geringfügigen Unterschieden zu GURNEY und MOTT betrachtet, erklären GRANZER et al. die Latentbildentstehung als Ausscheidung einer reinen Silberphase in einem an Silberatomen übersättigten AgX-Kristall.

4 Emulsionsherstellung

4.1 Herstellung der AgX-Mikrokristalle



Grundlage der Emulsionsherstellung (aus historischen Gründen wird für die wäßrige AgX-Suspension immer noch der Begriff „Emulsion“ verwendet) ist das Prinzip der Fällungskristallisation. Dabei handelt es sich um die unmittelbare Bildung der Kristalle eines Feststoffes mit geringer Löslichkeit aus gut löslichen Ausgangsstoffen. So werden zur Herstellung von Silberhalogenidkristallen Silbernitrat und Kaliumhalogenide umgesetzt (Gleichung 10). Ziel der photographischen Fällungskristallisation ist es, einheitlich strukturierte AgX-Kristalle von hoher Qualität herzustellen.

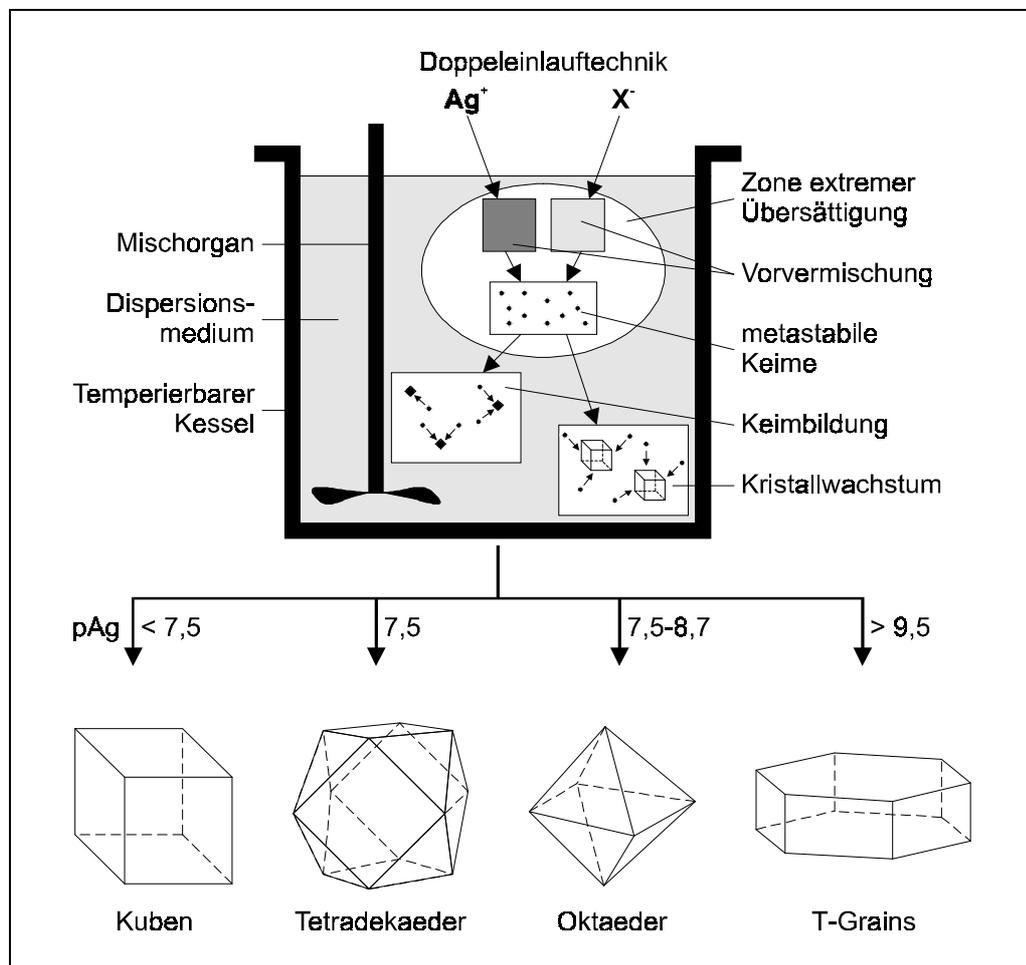


Abb. 15: Prinzip der photographischen Fällungskristallisation [34]

Für die praktische Umsetzung hat sich das Doppeleinlaufverfahren bewährt. Bei diesem Verfahren wird in einem temperierten Rührkessel ein Gemisch aus Wasser und Gelatine vorgelegt. Gelatine dient als Schutzkolloid. Sie wird ausgezeichnet an der Oberfläche der Silberhalogenidkristalle adsorbiert und verhindert damit deren Aggregation. Dieser Lösung

werden gleichzeitig eine Silbernitrat- und eine Kaliumhalogenidlösung über Dosierpumpen zugeführt. Dabei wird der pAg-Wert (negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration an Silberionen) ständig durch eine Silber/Silberchlorid-Elektrode kontrolliert und über das Einlaufverhältnis durch einen Prozeßrechner gesteuert.

Abbildung 15 zeigt das Prinzip der photographischen Fällungskristallisation. Im Bereich der Vermischung der beiden Reaktanden treten extrem hohe Übersättigungen auf. Dementsprechend kommt es dort zur Bildung von nur in diesem Bereich stabilen Keimen ($(\text{AgX})_4$ – $_{10}$). Verlassen diese Cluster die übersättigte Zone, so erfolgt entweder Keimbildung (1. Phase), indem sich mehrere Cluster zusammenlagern, oder zum Kristallwachstum (2. Phase), wobei die stabilen Keime auf Kosten der Cluster wachsen.

Vorteil dieses Verfahrens sind bei der richtigen Steuerung der Prozeßparameter (Einlaufgeschwindigkeit, pAg u.s.w.) sehr einheitliche Kristallformen und enge Korngrößenverteilungen (monodisperse Emulsionen). So ist der pAg-Wert z.B. maßgeblich für die Kristallform (Abbildung 15).

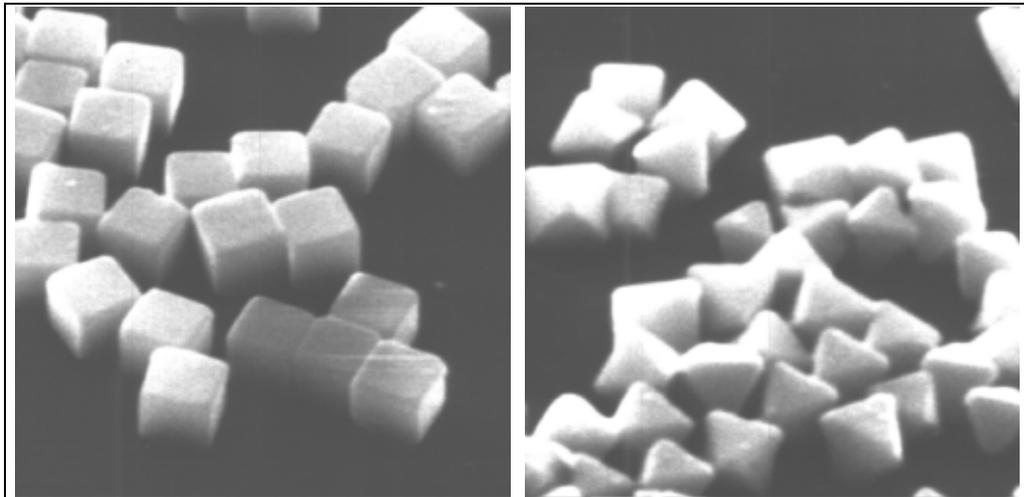


Abb. 16: Elektronenmikroskopische Aufnahme von kubischen (links) und oktaedrischen (rechts) AgBr-Mikrokristallen

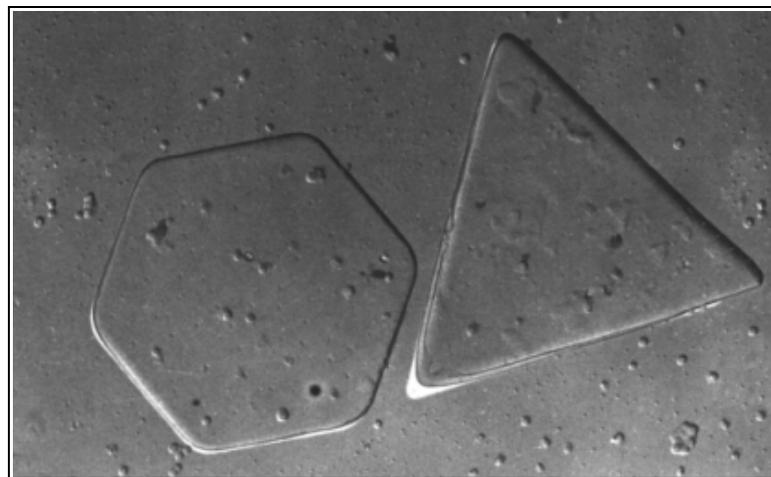


Abb. 17: Elektronenmikroskopische Aufnahme von AgBr-Plättchenkristallen

Die Abbildungen 16 und 17 zeigen als Beispiel für die Vielfalt möglicher Kornformen elektronenmikroskopische Aufnahmen kubischer, oktaedrischer bzw. plättchenförmiger Mikrokristalle.

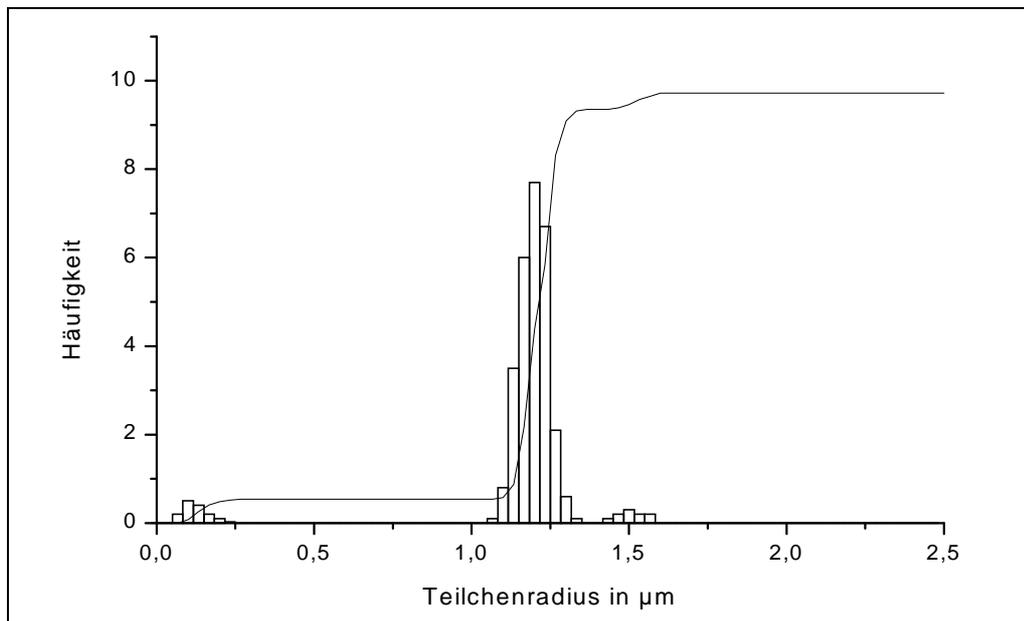


Abb. 18: Korngrößenverteilungsdigramm einer durch Doppeleinlaufverfahren hergestellten Emulsion mit kubischer Kornform ($a_K = 1\mu\text{m}$)

Durch Erhöhung der Fällungsgeschwindigkeit werden vermehrt Fehlstellen in den Kristall gebracht, teilweise werden Cluster bzw. instabile Keime direkt in die Struktur mit eingebaut. Allerdings kann es infolge Übersättigungsfluktuationen auch zu unkontrollierter Feststoffbildung und damit zu heterogenen Korngrößenverteilungen kommen. Abbildung 18 demonstriert anhand des Korngrößenverteilungshistogramms einer AgBr-Emulsion die strenge Monodispersität dieser Probe (vgl. Kapitel 5.4). Der Teilchenradius wird unter der Annahme eines kugelförmigen Teilchens ermittelt und kann entsprechend Kapitel 5.4 in die Kantenlänge der jeweiligen Kornform umgerechnet werden.

Die Fällung wird durch die physikalische Reifung (Ostwald-Reifung) abgeschlossen. Dabei lösen sich durch eine Wärmebehandlung Kristalle unterhalb einer kritischen Größe zugunsten von großen Kristallen auf. Das Verfahren dient zur Erhöhung der Monodispersität und zur Stabilisierung der Emulsion.

4.2 Iodideinbau in AgBr-Kristalle

Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten Iodid in die Emulsionskristalle einzubauen. Jede Methode bedingt eine andere Verteilung des Iodids im Kristall und beeinflusst demzufolge auch die photographischen Eigenschaften auf eine typische Weise. Im folgenden sollen diese Methoden kurz vorgestellt werden.

- **statistisch im Kristall verteiltes Iodid (Dotierungen und Legierungen)**

Wie im Kapitel 4.1 beschrieben, wird zuerst ein AgBr-Kern gefällt. Dessen Gestalt bestimmt die Kristallform des fertigen Kristalls. Während der Kristallwachstumsphase laufen Silbernitrat und ein Gemisch aus Kaliumbromid sowie Kaliumiodid gleichzeitig in den Kessel ein. Aus dem Mischungsverhältnis des KI und des KBr ergibt sich die Endkonzentration des Iodids im Kristall.

Als Ergebnis erhält man einen Kristall mit einem kleinen Bromidkern (etwa 10 % des eingesetzten Silbers) und einer großen homogenen AgBr/AgI-Mischschicht. Bei sehr hohen Iodidkonzentrationen kann es allerdings auch zu Inhomogenitäten und Phasenbildung innerhalb der Mischphase kommen (Vergleiche Kapitel 3.1). Zusätzlich beeinflusst das Iodid auch das Kristallwachstum, so daß bei hohen Iodidgehalten Abweichungen von der gewünschten Kristallmorphologie und Monodispersität auftreten können.

- **Epitaxien**

Unter Epitaxie versteht man das orientierte Aufwachsen einer kristallinen Schicht auf einer Unterlage [35]. Bezogen auf die Herstellung von AgX-Mikrokristallen bedeutet das die Strukturierung der Kristalle mit Schichten unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung, um gezielt Heteroübergänge zu erzeugen.

Dementsprechend erfolgt hier die Kristallwachstumsphase in mehreren Stufen. Während jeder Stufe werden Silberionen und ein spezielles Gemisch aus Bromid- und Iodidionen zur Fällung gebracht. Dabei kann die Iodidkonzentration zwischen 0 und 100 mol% variieren.

Für das Auffällen reiner Iodidschichten gibt es verschiedene Verfahren:

- Doppeleinlauf - entsprechend dem Kapitel 4.1 läßt man Ag^+ und I^- Ionen gleichzeitig in das Reaktionsgefäß einlaufen
- Mikratzugabe - das Silberiodid wird in Form von sehr kleinen Kristallen (Kantenlänge $0,05 \mu\text{m}$) zugegeben, die sich im Reaktionsgefäß langsam auflösen und das AgI fällt dann auf die dort befindlichen Kristalle auf.

Das Iodid kann mit unterschiedlicher Geschwindigkeit gefällt werden. Langsam zugegebenes Iodid wird als Run-Iodid, schnell zugegebenes als Dump-Iodid (RIA) bezeichnet. [9]

- **Konvertierungen**

Unter Konvertierung versteht man den Austausch von Halogenidionen an der Oberfläche von AgX-Kristallen durch Zugabe von Kaliumhalogenidlösung nach dem Fällungsprozeß. Die Konvertierung von AgCl-Kristallen mit KBr besitzt schon seit längerem Bedeutung für die Herstellung von Photopapieren. So badeten EGGERT und FISCHER [36] AgCl-Schichten nach der Belichtung in Bromidlösung. SUGIMOTO und MIYAKE [37, 38] formulierten eine umfassende Theorie für den Mechanismus der Konvertierung

von AgCl mit Bromid. WILKEN [39] untersuchte den Einfluß von Konvertierung mit Iodid im Zusammenhang mit der Adsorption eines Sensibilisatorfarbstoffes auf die Ionenleitfähigkeit von monodispersen kubischen und oktaedrischen AgBr-Kristallen. DETERING [40] ergänzte diese Untersuchungen mit weiteren Meßverfahren und wendete die Theorie von SUGIMOTO und MIYAKE auf die Konvertierung von AgBr-Kristallen mit Iodid an.

4.3 Spektrale Sensibilisierung

Die spektrale Sensibilisierung war die wesentlichste Voraussetzung für die Farbphotographie. Bedingt durch ihre Bandlücke und das damit verbundene Absorptionsverhalten (vgl. Kapitel 3.2) beschränkt sich die Eigenempfindlichkeit der Silberhalogenide auf den kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes. Sie sind sozusagen „blind“ für den grünen und roten Spektralbereich. VOGEL [6] gelang die Erweiterung des Empfindlichkeitsbereiches zu größeren Wellenlängen durch die Adsorption organischer Farbstoffe am Silberhalogenid. Diesen Vorgang bezeichnet man als spektrale Sensibilisierung. Inzwischen ist man in der Lage Silberhalogenide bis in den Infrarotbereich (1200 nm) zu sensibilisieren. [41]

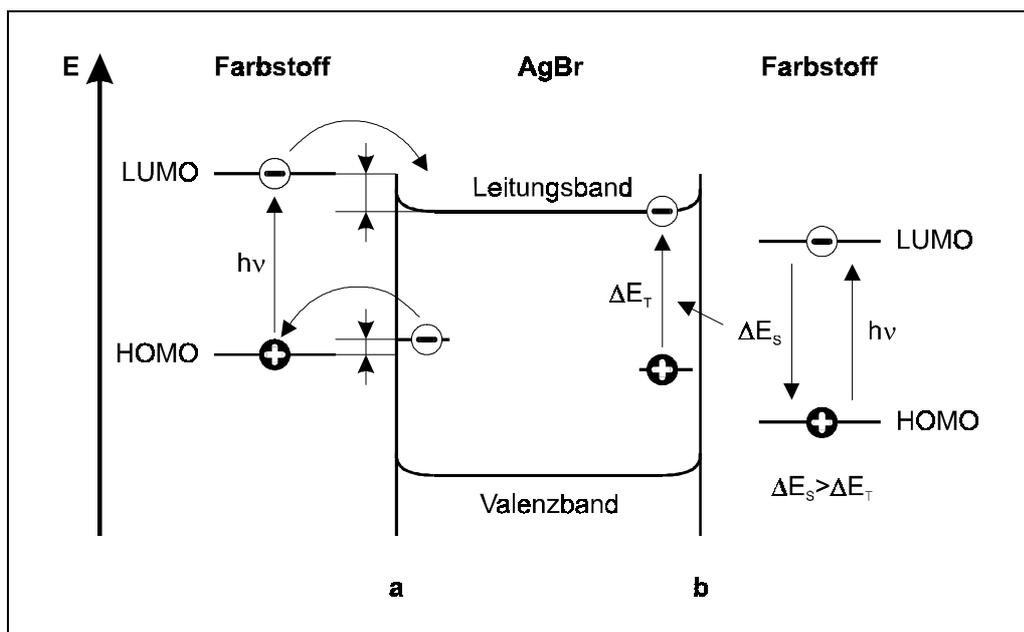


Abb. 19: vereinfachtes Energieniveauschema für AgBr und adsorbierte Farbstoffe zur Darstellung der beiden Mechanismen der spektralen Sensibilisierung, a Elektronen-Transfer, b Energie-Transfer [42]

Die Wirkungsweise von spektralen Sensibilisatoren beruht auf der Absorption von Lichtquanten, deren Energie geringer als die Eigenabsorptionsgrenze des Silberhalogenids ist, und der nachfolgenden Injektion eines Elektron in das Leitungsband des Silberhalogenids. Im Weiteren läuft der photographische Elementarprozeß ebenso wie bei der Eigenabsorpti-

on des Silberhalogenids ab. Mögliche Mechanismen der Sensibilisierung werden in der Literatur unterschiedlich diskutiert.

Es wird als sehr wahrscheinlich angenommen, daß die spektrale Sensibilisierung wie oben beschrieben durch Elektronenübertragung funktioniert. Dabei muß sich das LUMO des Farbstoffes energetisch über dem Leitungsband des Silberhalogenides befinden. Ein nach der Lichtabsorption im LUMO des Farbstoffes befindliches Elektron geht in das Leitungsband des AgX über. Durch Rückübertragung eines Elektrons in das HOMO des Farbstoffes wird dieser regeneriert. (Abbildung 19a) [42; 43]

Im Gegensatz dazu geht die Theorie der Energieübertragung davon aus, daß die Anregungsenergie vom Sensibilisator auf das AgX übertragen wird. Bedingung dafür ist, daß die Energiedifferenz zwischen LUMO und HOMO des Sensibilisators (ΔE_S) größer ist als der Energieabstand des Leitungsbandes von den Subniveaus des Silberhalogenids (ΔE_T). Die vom Farbstoff auf das AgX übertragene Energie hebt ein Elektron von Subniveaus (z.B. Ag_2 , Ag_2S), die sich zwischen dem Valenz- und Leitungsband befinden, in das Leitungsband. (Abbildung 19b) [44]

Durch die von GILMAN [45] erstmals gezeigte Abhängigkeit der Sensibilisierungseffektivität von den Redoxpotentialen der Farbstoffe und dem Nachweis von Farbstoffradikalen [46] wird der Elektronenübertragungsmechanismus stark untermauert. Die Sensibilisierung per Energieübertragung hat dementsprechend vorwiegend historisches Interesse.

Da für die Elektronenübertragung die Orbitale des Farbstoffes und des Silberhalogenides überlappen müssen, ist das Adsorptionsverhalten des Farbstoffes am Silberhalogenid von wesentlicher Bedeutung. Entscheidend für die Adsorption sind die Struktur des Farbstoffes, die Oberflächenstruktur der Silberhalogenide (vgl. Kapitel 3.3) pH- und pAg-Wert, Lösungsmittel sowie andere Zusätze zu den Emulsionen. Nicht adsorbierter Farbstoff wirkt in der Emulsion als Lichtfilter und senkt dadurch die Effektivität der Sensibilisierung.

Ein Nebeneffekt der Farbstoffadsorption ist die Erhöhung der Konzentration an Zwischengittersilberionen. Die π -Orbitale des Farbstoffes verstärken das negative Randschichtpotential (vgl. Kapitel 3.3). Der AgX-Kristall versucht dies auszugleichen, indem vermehrt Silberionen auf Zwischengitterplätze diffundieren [22].

In Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration kommt es außerdem auf der Kristalloberfläche zu Aggregationserscheinungen. Bei geringen Konzentrationen sind die FS-Moleküle flach auf der Oberfläche adsorbiert, bei größeren Konzentrationen richten sie sich auf und bilden unterschiedliche Aggregatstrukturen aus [47]. Die elektronischen Wechselwirkungen innerhalb dieser Aggregate beeinflussen das Absorptionsverhalten des Farbstoffes und können zu stark erhöhter Lichtabsorption in einem engen Spektralbereich führen [48].

Heutzutage sind einige tausend Polymethinfarbstoffe bekannt, die sich für die spektrale Sensibilisierung eignen. Praktisch relevant sind aber hauptsächlich die Cyaninfarbstoffe. Abbildung 20 zeigt einen solchen Farbstoff mit der typischen Thiocyaninstruktur. Gemein-

sames Strukturmerkmal ist eine Kette alternierender C-C-Doppel- und Einfachbindungen mit Stickstoffatomen an den Enden. Diese Schreibweise ist eine Vereinfachung für ein ausgedehntes delokalisiertes π -Elektronensystem. Sowohl die Elektronen als auch die positive Ladung sind über die gesamte Kette verteilt.

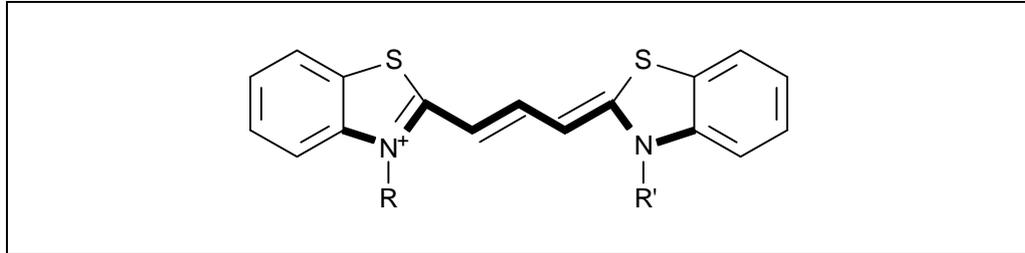


Abb. 20: Grundstruktur der Thiocyanin-Farbstoffe

Veränderungen an diesem Chromophor bestimmen das Absorptionsverhalten des Farbstoffes. So führt eine Verlängerung der Kette zur bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Eine weitere Anpassung des Wellenlängenbereiches gelingt durch Veränderungen in den Heterocyclen oder durch Substituenten an den aromatischen Ringen. Grundregel ist, je weiter die Veränderung von der chromophoren Kette entfernt ist, desto schwächer ist ihr Einfluß. [42].

5 Methodik

Viele Teilschritte des photographischen Prozesses sind nach wie vor ungeklärt. Ursachen hierfür sind die Komplexität des Prozesses sowie die relativ späte Entwicklung geeigneter Untersuchungsmethoden. Erst in den letzten dreißig Jahren wurden spezielle Meßverfahren entwickelt, mit denen die chemischen und physikalischen Vorgänge in photographischen Materialien detaillierter untersucht werden können.

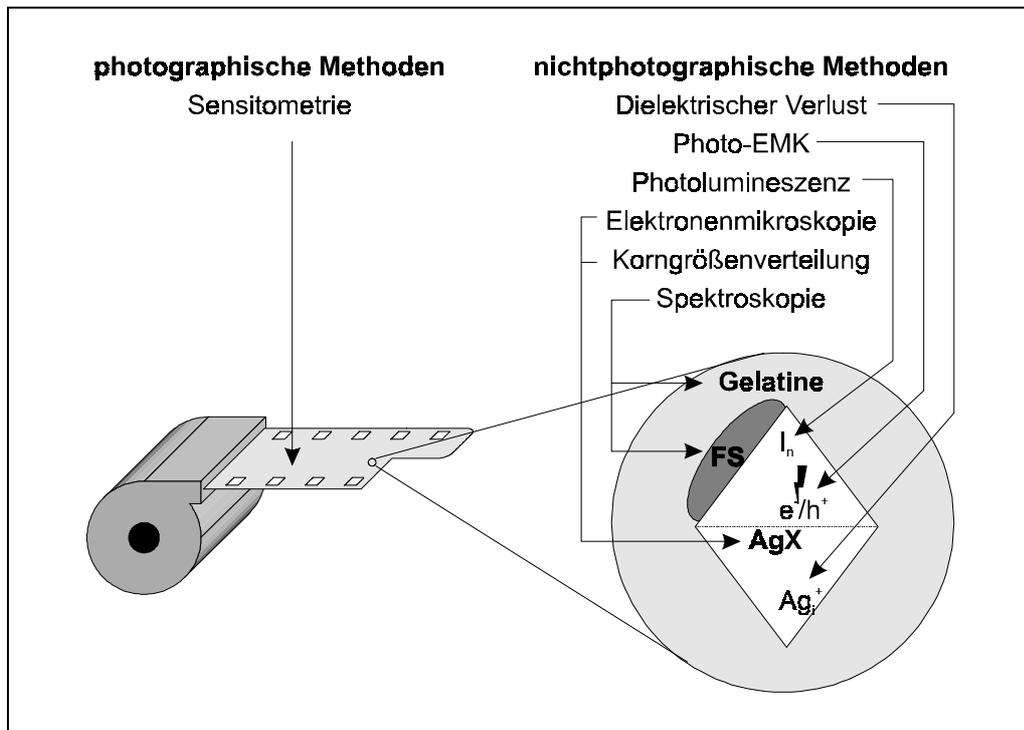


Abb. 21: Überblick über wichtige Methoden zur Untersuchung von Silberhalogeniden

Grundsätzlich ist zwischen photographischen und nichtphotographischen Methoden zu unterscheiden.

Als wesentliche photographische Methode beschreibt die Sensitometrie Eigenschaften wie Qualität und Empfindlichkeit des Materials summarisch. Diese Methode ist wesentlicher Bestandteil der industriellen Qualitätssicherung und der praxisorientierten Umsetzung von Ergebnissen der Grundlagenforschung. Ihre Ergebnisse lassen sich aber nur sehr schwer auf einzelne Teilschritte im photographischen Prozeß zurückführen.

Demgegenüber erfassen die nichtphotographischen Methoden einzelne Schritte des photographischen Prozesses. Sie werden demzufolge in der Grundlagenforschung an Modellmulsionen eingesetzt. Von besonderer Bedeutung sind dabei „in situ“-Verfahren wie dielektrischer Verlust, Photo-EMK, Tieftemperaturlumineszenz und Mikrowellenabsorption, weil sie unmittelbar zur Untersuchung der fertigen Emulsion geeignet sind.

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der für die Arbeit wichtigen Untersuchungsmethoden an photographischen Emulsionen erläutert werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf

Messungen der Tieftemperaturlumineszenz und des dielektrischen Verlustes. Die verwendeten Apparaturen sowie die experimentelle Durchführung der jeweiligen Messung werden im Kapitel 6 detailliert beschrieben.

5.1 Der dielektrische Verlust

Im Jahre 1970 führte VAN BIESEN [49] die Methode der Messung des dielektrischen Verlustes zur Charakterisierung von photographischen Emulsionen ein. Inzwischen hat sie sich zu einem Standardverfahren der Forschung an Silberhalogeniden entwickelt. Mit relativ geringem Aufwand erhält man Aussagen über die Ionenleitfähigkeit speziell über die Konzentration an Zwischengittersilberionen. Dabei untersucht man die dielektrischen Eigenschaften der Probe unmittelbar unter dem Einfluß sämtlicher Matrixeffekte in der getrockneten Emulsion, wie sie praktisch in einem Film auch vorliegen.

5.1.1 Homogenes Dielektrikum

Materie wird im elektrischen Feld stoffspezifisch mehr oder weniger stark polarisiert. Dabei werden Ladungsschwerpunkte gegeneinander verschoben, bis das Gleichgewicht zwischen Kräften des elektrischen Feldes und den rücktreibenden Kräften wieder hergestellt ist - es entsteht ein induziertes Dipolmoment.

Nachweisen läßt sich dieser Effekt durch das Einbringen eines Dielektrikums in einen Plattenkondensator. Dabei erhöht sich die elektrische Verschiebungsdichte ($D_{el.}$) um den Faktor ϵ_r , die relative Dielektrizitätskonstante. Elektrische Feldkonstante und relative Dielektrizitätskonstante werden zur Dielektrizitätskonstanten (ϵ , DK) zusammengefaßt (Gleichung 11). [50]

$$D_{el.} = \epsilon_r \epsilon_0 E_F = \epsilon E_F \quad \text{Gl. 11}$$

ϵ_0 elektrische Feldkonstante E_F elektrische Feldstärke

Bei homogenen Dielektrika unterscheidet man folgende Polarisationsarten:

Polarisation	Beschreibung	Einstellzeit
Orientierungspolarisation	Ausrichtung permanenter el. Dipole im el. Feld	$>10^{-12}$ s
Ionenpolarisation	Schwerpunktverschiebung entgegengesetzt geladener Ionen	10^{-13} s
Elektronenpolarisation	Verschiebung der Elektronenhülle gegen den Atomkern	10^{-13} - 10^{-16} s

Tab. 4: Polarisationsarten des homogenen Dielektrikums [15, 51]

Die Polarisation folgt sprunghaften Änderungen des elektrischen Feldes nicht sofort sondern erst nach einer bestimmten Einstellzeit (vergleiche Tabelle 4). Im sinusförmigen elektrischen Wechselfeld kann die Polarisation dem äußeren Feld demzufolge nicht mehr folgen, es kommt zu einer frequenzabhängigen Phasenverschiebung. Diese Erscheinung läßt sich durch Einführung der komplexen Dielektrizitätskonstante (ϵ^*) beschreiben (Gleichung 12). [51]

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad \text{Gl. 12}$$

Hier steht ϵ' für den Realteil, der alle Polarisationserscheinungen erfasst, die in Phase mit dem äußeren elektrischen Feld ablaufen. ϵ'' hingegen beschreibt die Erscheinungen, die eine Phasenverschiebung von 90° aufweisen und damit auch alle Verluste an Energie durch Umwandlung in Wärme [52]. Deshalb bezeichnet man ϵ'' auch als „dielektrischen Verlust“. Der Quotient aus ϵ'' und ϵ' wird Verlustfaktor genannt und ist gleich dem Tangens des Verlustwinkels δ (Gleichung 13). [53]

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Gl. 13}$$

5.1.2 Inhomogenes Dielektrikum nach MAXWELL, WAGNER und SILLARS

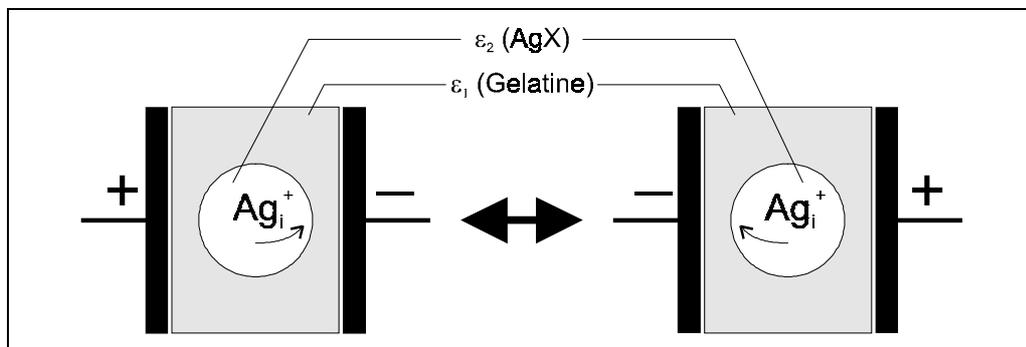


Abb. 22: Photographische Emulsionen als inhomogenes Dielektrikum im el. Wechselfeld [54]

Photographischen Emulsionen bestehen aus kleinen Partikeln eines Ionenleiters (AgX), die in einer nichtleitenden Matrix (Gelatine) eingebunden sind. Sie sind demnach inhomogene Dielektrika. Bringt man sie in ein elektrisches Wechselfeld, so folgen die Zwischengittersilberionen im Korn der Bewegung des Feldes. Sie können der Bewegung aber nicht über die Kristallgrenze hinaus folgen, da sich dort die nichtleitende Gelatine befindet. Es kommt zur Anhäufung von Ladungsträgern in der Grenzfläche, weshalb man diese Erscheinung auch als Grenzflächenpolarisation bezeichnet (Abbildung 22). Die Einstellzeiten für diese Prozesse liegen bei 10^{-3} bis 10^{-7} s. [53]

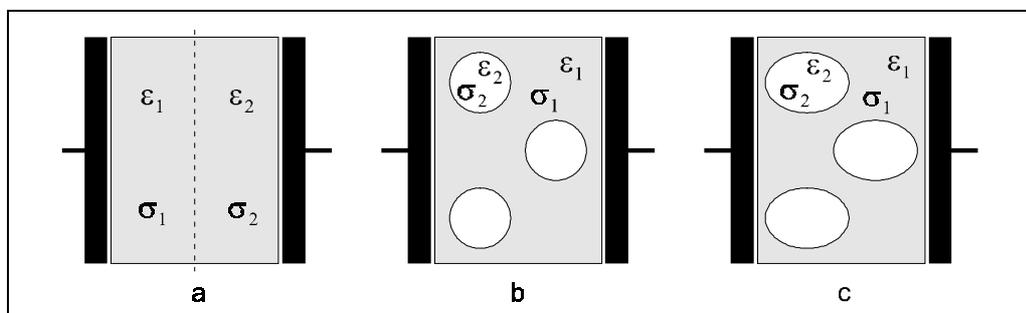


Abb. 23: Modelle nach (a) MAXWELL - Schichten des Materials 1 und Materials 2; (b) WAGNER - Kugeln des Materials 2 im Material 1; (c) SILLARS - Ellipsoide des Materials 2 im Material 1 (ϵ_n , σ_n - DK und Leitfähigkeit des Materials n)

SILLARS [55] definiert auf der Basis der Arbeiten von MAXWELL [56] und WAGNER [57] die komplexe Dielektrizitätskonstante für solche inhomogene Medien folgendermaßen:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon'_1 N}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad \text{Gl. 14}$$

ε'_1	DK der Gelatine	τ	Abklingzeit des Polarisationsfeldes
ε_∞	DK bei sehr hoher Frequenz	ω	Kreisfrequenz des el. Wechselfeldes
N	Ausdruck für die Volumenkonzentration des AgX in der Schicht	α	Verteilungskoeffizient von τ

Für den Realteil, Imaginärteil und Relaxationszeit (τ) gelten folgende Zusammenhänge [54]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \varepsilon'_1 N \frac{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi / 2)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi / 2) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad \text{Gl. 15}$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon'_1 N \frac{(\omega\tau)^\alpha \sin(\alpha\pi / 2)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi / 2) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad \text{Gl. 16}$$

$$\tau = \frac{\varepsilon'_1(n-1) + \varepsilon'_2}{4\pi\sigma_2} \quad \text{Gl. 17}$$

ε'_2	DK des Silberhalogenides	n	Formfaktor der AgX-Kristalle
σ_2	el. Leitfähigkeit der AgX-Kristalle		

Die Dielektrizitätskonstante bei sehr hoher Frequenz und der Faktor N ergeben sich folgendermaßen [53]:

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon'_1 \left(1 + \frac{qn(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)}{\varepsilon'_1(n-1) + \varepsilon'_2} \right) \quad \text{Gl. 18}$$

$$N = q \frac{n^2 \varepsilon'_1}{\varepsilon'_1(n-1) + \varepsilon'_2} \quad \text{Gl. 19}$$

q Volumenkonzentration des AgX in der Gelatine (Gültigkeitsbedingung: $q < 0,3$)

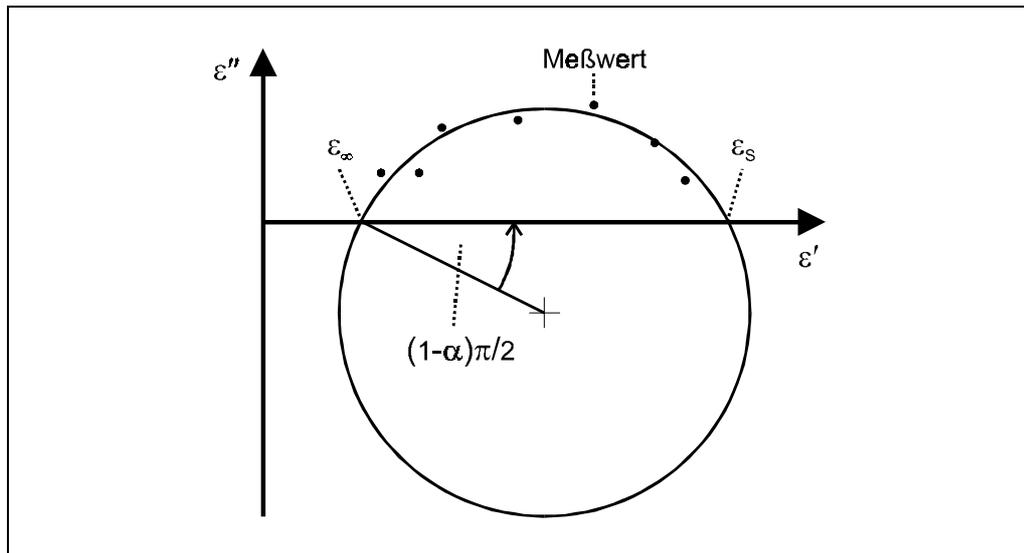


Abb. 24: Cole-Cole-Auftragung zur empirischen Bestimmung der Parameter ϵ_∞ , ϵ_S und α [53]

Der Exponent α gibt die Verteilung von τ über die unterschiedlichen Mikrokristalle wieder. Er läßt sich durch ein von COLE und COLE entwickeltes Verfahren [58] ermitteln. Dabei ermittelt man experimentell die Werte von ϵ' und ϵ'' bei unterschiedlichen Frequenzen und trägt sie gegeneinander auf. Sie liegen auf einer Kreislinie, deren Schnittpunkte mit der ϵ' -Achse die Grenzwerte der Dielektrizitätskonstante für eine Kreisfrequenz $\omega = 0$ bzw. $\omega = \infty$ bilden. Aus dem Winkel zwischen dem Radius des Kreises und der ϵ' -Achse läßt sich der Parameter α berechnen (Abbildung 24). [54]

Der dielektrische Verlust durchläuft in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ein Maximum. Es gilt [54]:

$$\omega_{\max} = 2\pi f_{\max} = \frac{1}{\tau} \quad \text{Gl. 20}$$

Entsprechend Gleichung 17 ergibt sich dann folgende Gleichung [54]:

$$\sigma_2 = \frac{(n-1)\epsilon'_1 + \epsilon'_2}{2} f_{\max} \quad \text{Gl. 21}$$

Hieraus folgt, daß die Leitfähigkeit der AgX-Kristalle direkt proportional zur Frequenz am Maximum des dielektrischen Verlustes (f_{\max}) ist. [59]

5.1.3 Meßprinzip

Zur Messung des dielektrischen Verlustes befindet sich die Probe als Dielektrikum zwischen zwei Kondensatorplatten. An diese wird eine sinusförmige Wechselspannung angelegt. Impedanz und Verlustwinkel werden in Abhängigkeit von der Frequenz der Wechselspannung gemessen (Abbildung 25).

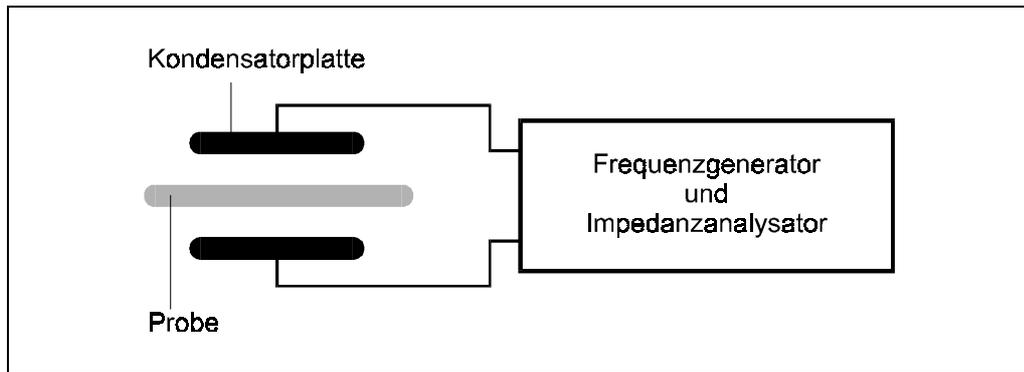


Abb. 25: Prinzip der Messung des dielektrischen Verlustes

Stimmt man einen größeren Frequenzbereich durch (z.B. von 1 kHz bis 13 MHz), wird für jede Frequenz ein ϵ'' -Wert ermittelt. Beim Auftragen des dielektrischen Verlustes gegen den Logarithmus der Frequenz erhält man einen Signalverlauf wie beispielsweise in Abbildung 26.

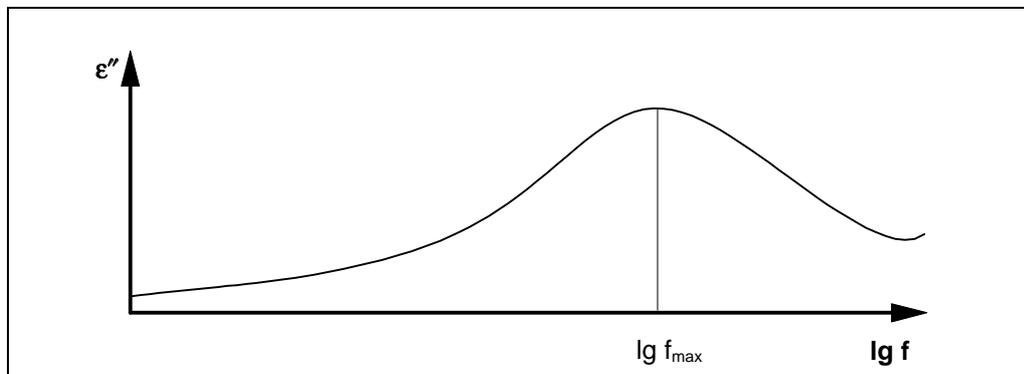


Abb. 26: Signalverlauf einer DV-Messung

Die Frequenz am Maximum des dielektrischen Verlustes ist die Schlüsselgröße für die Untersuchung der AgX-Systeme. Für die Leitfähigkeit im Silberhalogenid (σ_2) gilt:

$$\sigma_2 = \frac{(n-1)\epsilon'_1 + \epsilon'_2}{2} f_{\max} = [\text{Ag}_i^+] \mu_{\text{Ag}_i^+} + [\text{Ag}_v^-] \mu_{\text{Ag}_v^-} \quad \text{Gl. 22}$$

$\mu_{\text{Ag}_i^+}$ Beweglichkeit der Zwischengittersilberionen $\mu_{\text{Ag}_v^-}$ Beweglichkeit der Vakanzen

Dieser Sachverhalt läßt sich weiter vereinfachen. Im allgemeinen ist die Beweglichkeit der Zwischengittersilberionen wesentlich größer als die der Vakanzen (vgl. Kapitel 3.1). Sie ist außerdem stoffspezifisch und kann bei Verwendung der gleichen Grundemulsion als konstant angesehen werden. Unter den Annahmen $\mu_{\text{Ag}_i^+} \gg \mu_{\text{Ag}_v^-}$ und $\mu_{\text{Ag}_i^+} = \text{const.}$ gilt:

$$[\text{Ag}_i^+] \sim f_{\max}$$

So läßt sich durch Messungen des dielektrischen Verlustes die Veränderung der Ag_i^+ -Konzentration an unterschiedlichen Proben der gleichen Ausgangsemulsion untersuchen.

Dabei bedeutet Vergrößerung des f_{\max} -Wertes ein Ansteigen der Ag_i^+ -Konzentration, kleinere Werte eine niedrigere Konzentration an Ag_i^+ aus.

5.1.4 Problematik der DV-Spektren

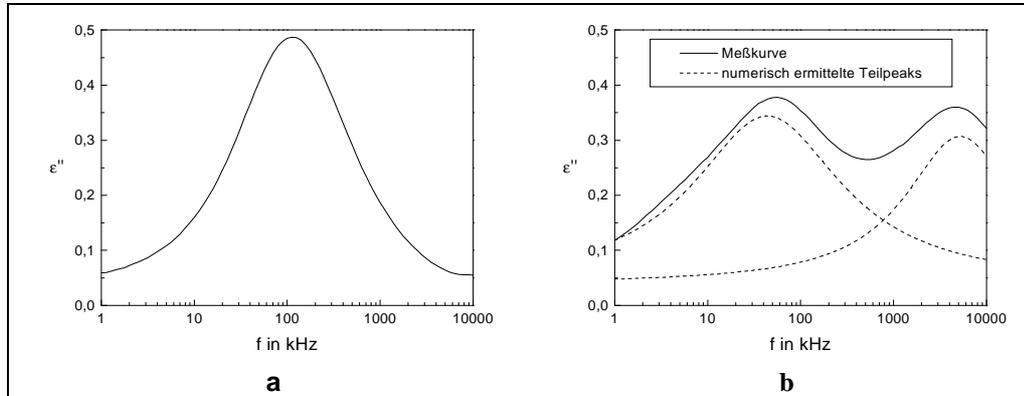


Abb. 27: DV-Meßsignale a - ideal (AgBr-Kuben, $a_K = 1 \mu\text{m}$); b - mit Doppelpeak (AgBr-Oktaeder, $a_K = 1 \mu\text{m}$, mit Sensibilisator)

Abbildung 27a zeigt ein ideales Meßsignal wie es zum Beispiel bei der Untersuchung von Emulsionen mit monodispersen kubischen AgBr-Mikrokristallen auftritt. Entsprechend der oben beschriebenen Theorie durchläuft der dielektrische Verlust ein symmetrisches Maximum in Abhängigkeit von der Frequenz.

Manipulationen am Kristall (Form, Konvertierung, Farbstoffadsorption, bulk/subsurface-Aufbau) verändern die Signalform. So zeigen die meisten Signale einen asymmetrischen Peak oder man erhält sogar einen deutlichen Doppelpeak wie beispielsweise in Abbildung 27b.

Erklären läßt sich dieses Signal als Folge von Zonen mit unterschiedlicher Ionenleitfähigkeit im Kristall entsprechend dem bulk/subsurface-Modell (Abbildung 28). Dabei wird dem Kern eine geringere (Niederfrequenz (NF)-Peak) und der Oberfläche eine höhere Leitfähigkeit (Hochfrequenz (HF)-Peak) zugeordnet. [15, 60]

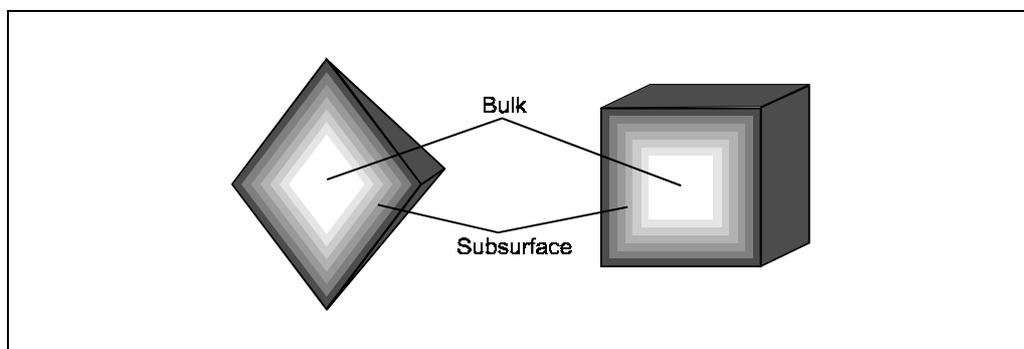


Abb. 28: Bulk/subsurface-Modell

Zur Auswertung solcher Kurvenverläufe ist eine Zerlegung des Signals in die einzelnen Peaks erforderlich (vergleiche Abbildung 27b). Empirische Untersuchungen haben gezeigt,

daß einfache DV-Kurven am besten mit der Lorentz-Funktion (siehe Gleichung 23 [61]) beschrieben werden können.

$$\epsilon'' = \frac{2A}{\pi} \frac{b}{4(f - f_{\max})^2 + b^2} \quad \text{Gl. 23}$$

ϵ'' dielektrischer Verlust	f Frequenz
A Peakfläche	f_{\max} Frequenz am Peakmaximum
b Peakbreite bei halber Peakhöhe	

Analog den aus der Spektroskopie bekannten Verfahren [62] ist so mit Hilfe von kommerzieller Peaktrennungssoftware eine Trennung sich überlagernder Banden sehr gut möglich.

5.1.5 Theorie nach PAULY und SCHWAN

Ansätze zur Erklärung und theoretischen Behandlung der Doppelpeaks liefert die PAULY-SCHWAN-Theorie [63] für die Beschreibung des Impedanzverhaltens von Zellsuspensionen. So weisen z.B. Blutplasma, Zellmembran und Cytoplasma jeweils unterschiedliche Leitfähigkeiten und Dielektrizitätskonstanten auf, was teilweise auch zu Signalen mit Doppelpeaks führt [15].

Erste Ansätze zur Anwendung dieser Betrachtungsweise auf das AgX-System liefern die Arbeiten von HANAI [64] und YAMASHITA[60].

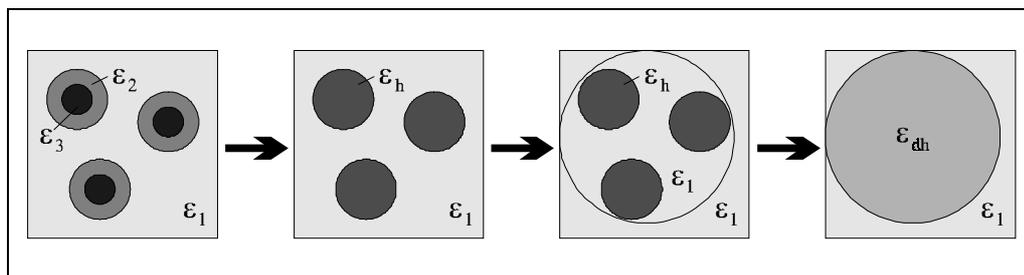


Abb. 29: Doppelte Homogenisierung nach PAULY und SCHWAN [65]

Das PAULY-SCHWAN-Modell geht von kugelförmigen Teilchen aus, die in ein homogenes Dielektrikum eingebettet sind. Im Gegensatz zu den Betrachtungen von WAGNER bestehen aber die Kugeln selbst aus einem Kern- und einem Oberflächenbereich mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten. Zur Lösung dieses Ansatzes muß das Dielektrikum wiederum homogenisiert werden. Die Homogenisierung erfolgt in zwei Stufen. Zuerst berechnet man eine Dielektrizitätskonstante für die aus zwei Zonen bestehenden Kugeln. Danach wird analog dem WAGNER'schen Modell eine zweite Homogenisierung über das gesamte Dielektrikum durchgeführt. Grundvoraussetzung dieses Vorgehens ist ebenfalls eine geringe Beeinflussung der Kugeln untereinander (Volumenanteil an AgX im Dielektrikum < 0,3).

HEIECK [15] und GRANZER [66] ermitteln für den Real- und Imaginärteil der gemittelten Dielektrizitätskonstante:

$$\varepsilon' = \varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_i}{1 + (\omega\tau_1)^2} + \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_2}{1 + (\omega\tau_2)^2} \quad \text{Gl. 24}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_i)\omega\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} + \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_2)\omega\tau_2}{1 + (\omega\tau_2)^2} \quad \text{Gl. 25}$$

Daraus folgt für die Frequenzen am Maximum des dielektrischen Verlustes:

$$f_{\max 1} = \frac{1}{2\pi\tau_1} \quad \text{Gl. 26}$$

$$f_{\max 2} = \frac{1}{2\pi\tau_2} \quad \text{Gl. 27}$$

HEIECK und GRANZER [67] zeigen allerdings auch, daß nach der mathematischen Anwendung des PAULY-SCHWAN-Ansatzes ein Doppelpack nur auftritt, wenn die Kernleitfähigkeit größer als die Oberflächenleitfähigkeit ist. Geht man aber davon aus, daß das Randschichtpotential und damit ebenfalls die Ag_i^+ -Konzentration von der Kristalloberfläche in Richtung Kern abnimmt, so ist diese Aussage nur bedingt für AgX-Systeme gültig.

Das Auftreten eines Doppelpacks bei der Messung des dielektrischen Verlustes an photographischen Emulsionen läßt sich zwar durch die Zuordnung der einzelnen Peaks zu Zonen unterschiedlicher Leitfähigkeit erklären, ein mathematisches Modell zur exakten Beschreibung gibt es jedoch bis jetzt nicht.

5.2 Die Photo-EMK

Einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Vorgänge der Latentbildentstehung beim Belichten liefern Messungen der Photo-EMK. Sie ermöglicht Aussagen über die Entstehung sowie das Abklingverhalten von Photoelektronen sowie Löchern. Da diese Methode ohne äußere Einwirkung durch Felder funktioniert, ist sie ebenfalls eine „in situ“-Methode. Sie entspricht genau der Situation beim Belichten eines Kristalls in der Filmschicht.

Wird ein AgX-Kristall einseitig belichtet, so ist der Aufbau eines elektrischen Feldes zwischen belichteter Vorderseite und unbelichteter Rückseite des Kristalls meßbar. Dieses Phänomen wird als innerer lichtelektrischer Effekt bezeichnet, den DEMBER im Jahre 1931 bei der Untersuchung von Cu_2O -Kristallen entdeckte [68].

Von LEVI und SAITO [69-72] sind die ersten experimentellen Meßanordnungen für Photo-EMK-Messungen an AgX-Systemen bekannt [73]. Seither wurden photographische Emulsionen unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen untersucht. Trotzdem ist diese Methode nicht unumstritten. So lehnt BERRY [74] sie zur Untersuchung von photographischen Schichten strikt ab. Seiner Meinung nach kann es aufgrund der geringen Kristallgröße keine inhomogene Lichtabsorption und somit auch keinen Dember-Effekt geben.

Demgegenüber beweisen eine Vielzahl von Arbeiten [22, 75, 76] eine direkte Korrelation der durch Photo-EMK-Messungen erhaltenen Parameter mit photographischen und nicht-photographischen Eigenschaften von Silberhalogenidhaltigen Systemen.

5.2.1 Grundlagen

Strahlt man in die Absorptionsbande eines AgX-Kristalls, so entstehen freie Ladungsträger - Photoelektronen und Löcher. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz nimmt die Intensität der absorbierten Strahlung mit zunehmender Eindringtiefe exponentiell ab (Gleichung 28).

$$E_{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} cd \quad \text{Gl. 28}$$

E_{λ}	Extinktion	ϵ_{λ}	Extinktionskoeffizient
I_0	Intensität des einfallenden Lichtes	c	Konzentration des absorbierenden Stoffes
I	Intensität des austretenden Lichtes	d	Schichtdicke

Demzufolge nimmt auch die Konzentration der gebildeten Ladungsträger (c_L) mit zunehmender Eindringtiefe des Lichtes ab. (Abbildung 30, t_0)

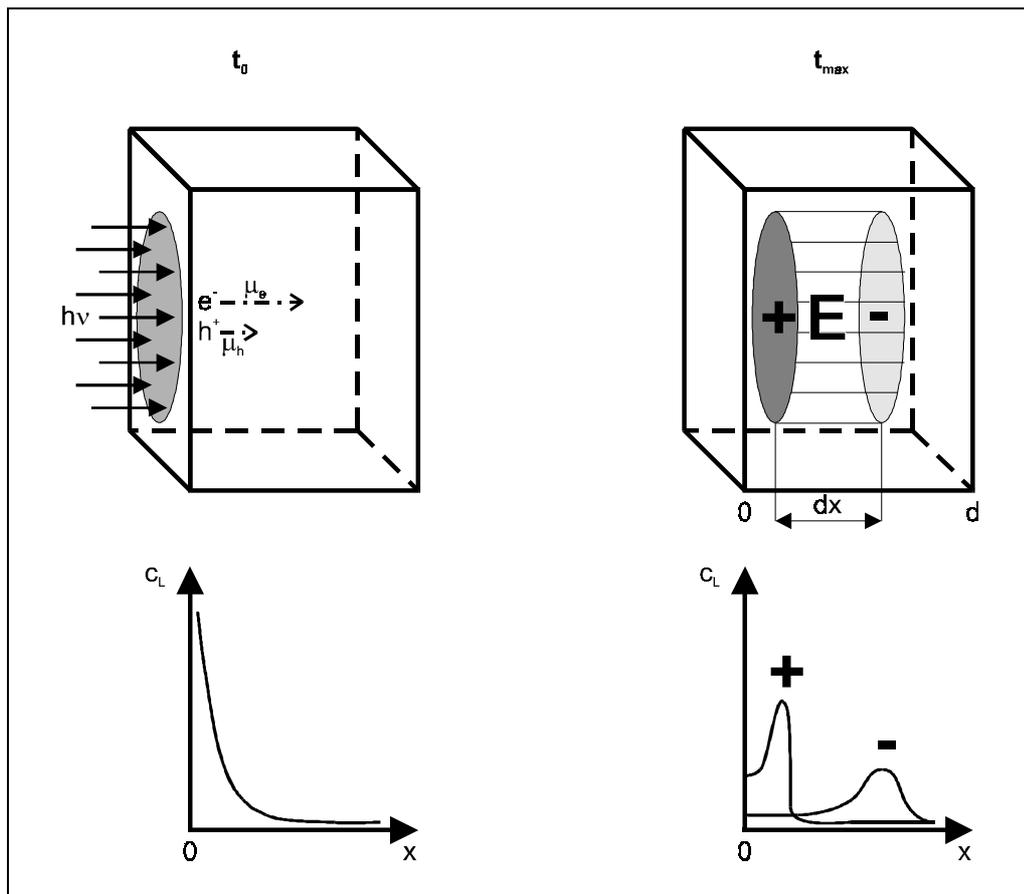


Abb. 30: Entstehung der Demberspannung am Einkristall [77]

Aufgrund dieses Konzentrationsgradienten diffundieren die Elektronen im Leitungsband und die Löcher im Valenzband in das Kristallinnere. Unterscheidet sich die Beweglichkeit

der Elektronen (μ_e) von der Beweglichkeit der Löcher (μ_h), so bildet sich ein elektrisches Feld (E) aus, welches der Diffusionsrichtung entgegengesetzt ist (Abbildung 30, t_{\max}). Zwischen Vorder- und Rückseite des Kristalls baut sich eine Spannung (Demberspannung) auf, die auch als Photoelektromotorische Kraft (Photo-EMK) bezeichnet wird. Für die maximale Demberspannung (U_{\max}), die sich nach einem Lichtimpuls kurzzeitig entwickelt, gilt nach KARL [78] Gleichung 29.

$$U_{\max} = \frac{k_B T}{e_0} \frac{\mu_e - \mu_h}{\mu_e + \mu_h} \epsilon_\lambda d \quad \text{Gl. 29}$$

k_B Boltzmann-Konstante
 T Temperatur in K

e_0 Elementarladung
 μ_e/μ_h Beweglichkeit der Elektronen/Löcher

Sie unterliegt folgenden Einschränkungen: Die Lebensdauer der Ladungsträger muß sehr groß im Vergleich zur Pulsdauer sein. Weiterhin gilt sie nur für hohe Blitzintensitäten. Somit ist die Intensität des Anregungslichtes nicht berücksichtigt.

5.2.2 Meßprinzip

Bei Messungen der Photo-EMK befindet sich die Probe elektrisch isoliert zwischen einer transparenten Front- und einer Rückelektrode. Ein hochohmiges Spannungsmeßgerät ist mit beiden Elektroden verbunden. Belichtet man die Probe durch die Frontelektrode mit einem kurzen Lichtblitz, so läßt sich an dem Meßgerät eine Dember-Spannung und deren Abklingprozeß nachweisen. Die Isolation zwischen Probe und Elektroden ist wesentlich, da Abklingprozesse in der Probe untersucht werden sollen und somit Elektronenübergänge zwischen Probe und Elektrode vermieden werden müssen.

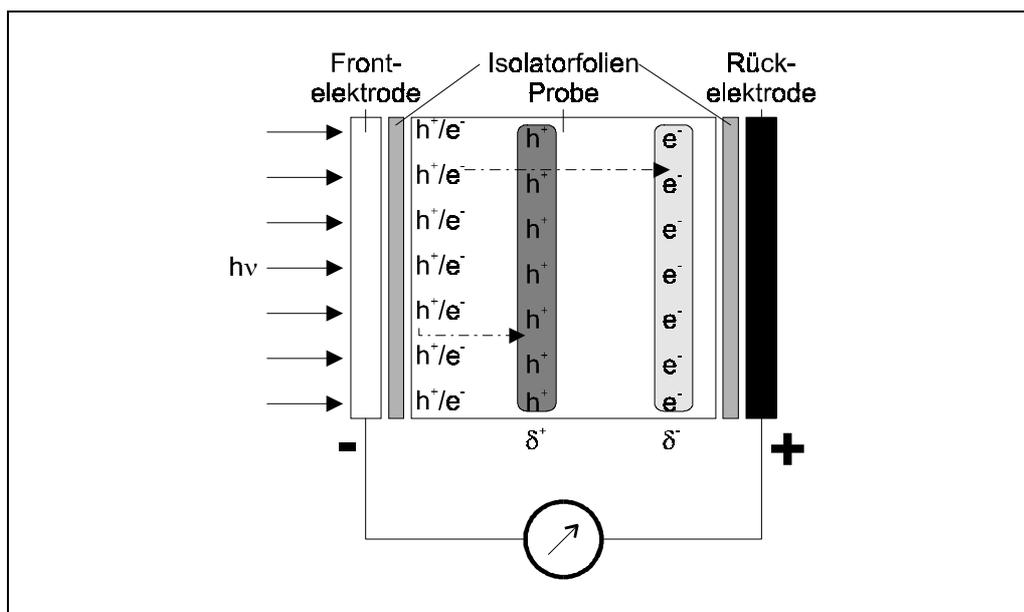


Abb. 31: Prinzip der Messung der Photo-EMK [77]

Als Ergebnis dieser Messung erhält man den zeitabhängigen Spannungsverlauf (Abbildung 32). Es gibt verschiedene Möglichkeiten dieses Signal auszuwerten. Die einfachste Variante ist die Charakterisierung durch 3 Parameter, die direkt aus der Kurve ermittelt werden können.

Das **Vorzeichen** des Signals gibt Auskunft über den Typ des Halbleiters. Definitionsgemäß sind bei einem n-Typ die Elektronen beweglicher und bei einem p-Typ nicht so beweglich wie die Löcher. Demnach erzeugen n-Typ-Halbleiter positive und p-Typ-Halbleiter negative Spannungen am Meßgerät.

Die **maximale Debye-Spannung** (U_{\max}) steht in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der gebildeten Ladungsträger und dem Abstand der Ladungsschwerpunkte zu Beginn des Abklingvorgangs.

Die **Halbwertszeit** ($t_{1/2}$) bzw. die Geschwindigkeitskonstante des Abklingprozesses ($k = 1/t_{1/2}$) sind ein Maß für die Diffusions- sowie Rekombinationsprozesse und für Reaktionen der Ladungsträger mit anderen Reaktionspartnern.

Diese Parameter sind aber zur umfassenden Auswertung ungeeignet, da sie nur einzelne Punkte charakterisieren und die reale Signalform weitgehend unberücksichtigt bleibt.

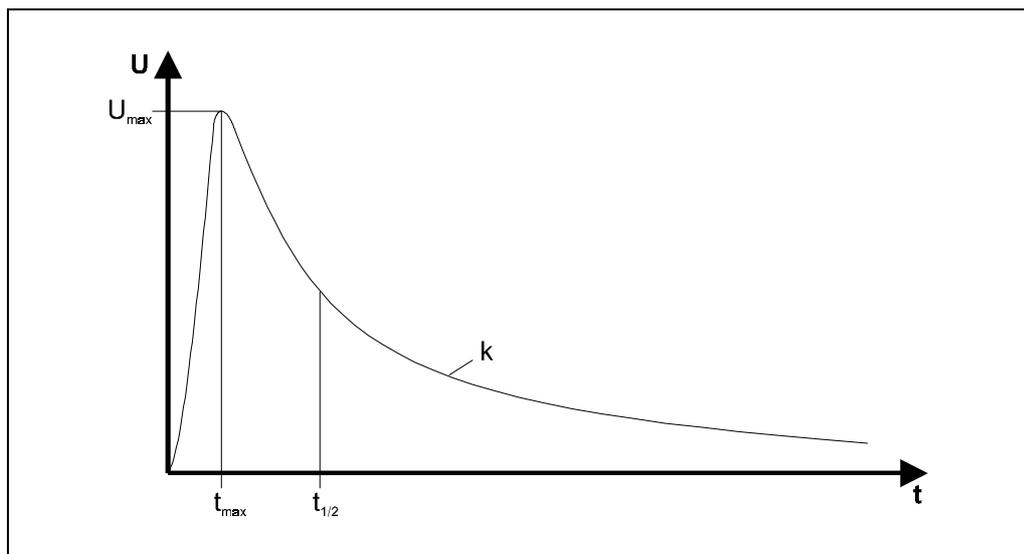


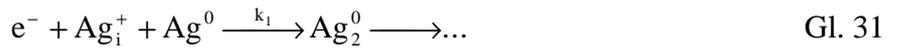
Abb. 32: einfache Photo-EMK-Meßkurve und ihre Parameter

Eine etwas tiefgreifendere Auswertung ist mit dem Aufstellen von kinetischen Modellen möglich. Dabei wird das Signal in mehrere Teile zerlegt, welche man bestimmten Prozessen im AgX-Kristall zuordnen kann.

So schlägt LEVI [79] ein Modell nach gemischter erster und zweiter Ordnung vor (Gleichung 30).

$$\frac{dU}{dt} = k_1 U + k_2 U^2 \quad \text{Gl. 30}$$

Dabei ordnet er dem ersten Prozeß (gekennzeichnet durch k_1) die Silberclusterbildung entsprechend dem Mechanismus nach GURNEY und MOTT [29] zu.



Die Konstante k_2 hingegen repräsentiert den Rekombinationsprozeß von Elektronen und Löchern.



In der Praxis treten jedoch häufig kompliziertere Signalverläufe, auf wie z.B. sehr langlebige Signale, Nulldurchgänge und Signalteile mit sehr unterschiedlicher Abklingkinetik (Abbildung 33).

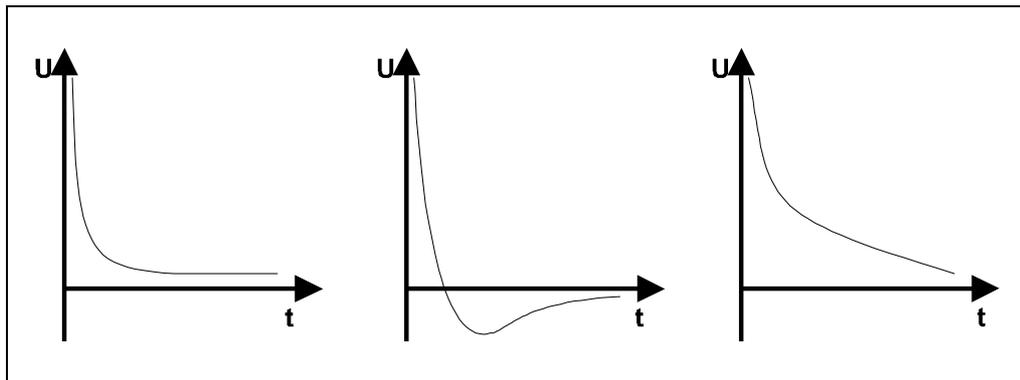


Abb. 33: komplizierte Signalverläufe

Solche Verläufe sind mit der oben beschriebenen einfachen Kinetik nicht erklärbar. TAUCHNITZ [7] entwickelte ein biexponentielles Modell zur Beschreibung solcher komplizierterer Signale (Gleichung 33).

$$U(t) = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} \quad \text{Gl. 33}$$

Dieses Modell legt zwei exponentielle Abklingprozesse zugrunde. Vorteil ist dabei, daß jeder dieser Prozesse je nach Vorzeichen des präexponentiellen Faktors positiv oder negativ sein kann. Dementsprechend sind positive sowie negative Signale und auch Nulldurchgänge erklärbar. Dieses Modell setzt keine definierten Vorgänge im Kristall voraus, sondern läßt der Interpretation einen größeren Spielraum. Eine einfache Zuordnung wäre zum Beispiel das bulk/subsurface-Modell, welches beim dielektrischen Verlust schon beschrieben wurde.

Allerdings hat auch das biexponentielle Modell seine Grenzen. Experimentell beobachtete multiple Nulldurchgänge, schwingungsähnliche und Signalaufbauprozesse lassen sich damit ebenfalls nicht beschreiben.

5.3 Tieftemperaturlumineszenzmessungen

Lumineszenzmessungen an Festkörpern gewinnen in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung. Die Mechanismen sowie die Natur der Lumineszenzzentren werden sehr stark durch die strukturelle und chemische Fehlordnung bestimmt. Aus diesem Grund haben solche Messungen große Bedeutung bei der Aufklärung von Bandstruktur, Fallen und Gitterdefekten in AgX-Mikrokristallen. [9]

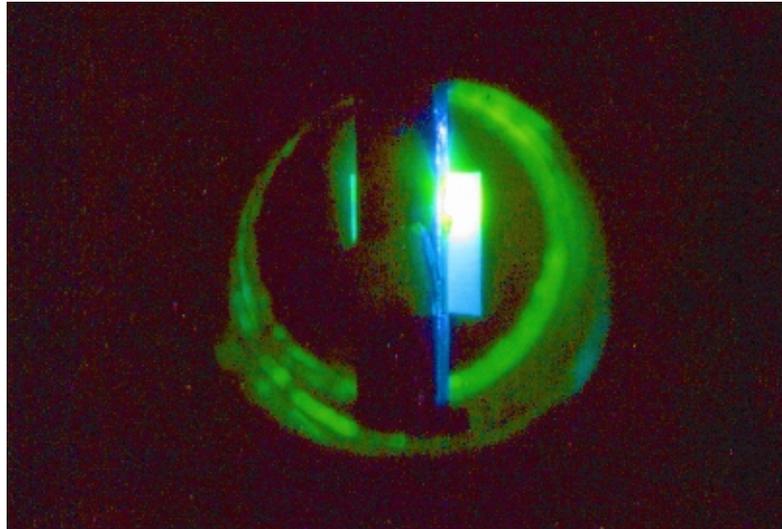


Abb. 34: Blick in den Probenraum während einer Lumineszenzmessung bei 2 K (oktaedrische $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristalle, $\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$) [80]

Regt man $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mischkristalle im UV-Bereich und bei einer Temperatur unter 140 K an, so beobachtet man eine starke grüne Lumineszenz [7, 9, 81-85]. Abbildung 34 zeigt eine photographische Aufnahme dieser Lumineszenz bei 2 K. Im Zentrum ist der Probenhalter mit dem durch einen Argonionenlaser ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$) bestrahlten Probenstückchen zu sehen. Der ringförmig darum angeordnete grüne Bereiche stellt Reflexionen des Lumineszenzlichtes an der Gehäusewand dar.

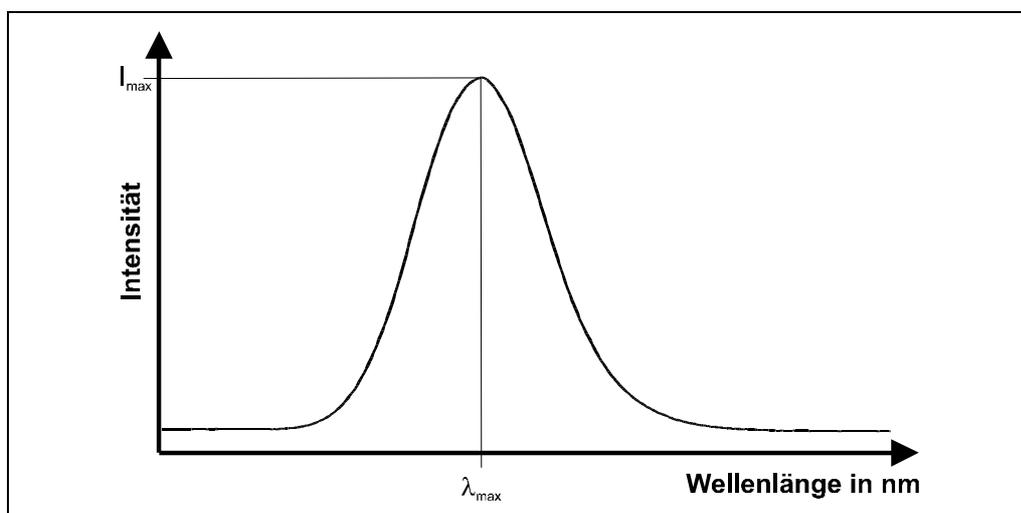


Abb. 35: Emissionsspektrum ($I_{\text{max}}/\lambda_{\text{max}}$ - Intensität / Wellenlänge am Lumineszenzmaximum)

Zeichnet man die Intensität dieser Lumineszenz in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf, so erhält man ein typisches Emissionsspektrum mit einer charakteristischen Bande. Zur weiteren Auswertung werden die Form der Bande, die Wellenlänge und die Intensität am Lumineszenzmaximum herangezogen (Abbildung 35).

Als Ursache dieser Lumineszenz wird die strahlende Rekombination von freien Elektronen mit an Iodidionen bzw. -cluster gebundenen Defektelektronen angesehen. (Abbildung 36b, c, d) Dieser Prozeß steht in Konkurrenz zur Reaktion der freien Elektronen mit Zwischengittersilberionen zu Silberclustern (Latentbildentstehung, Abbildung 36e). Mit sinkender Temperatur wird die Beweglichkeit der Zwischengittersilberionen immer stärker eingeschränkt. Erst bei Temperaturen unterhalb 140 K ist die Latentbildentstehung so weit unterdrückt, daß eine Iodidlumineszenz beobachtet wird. Mit weiter abnehmender Temperatur steigt die Lumineszenzintensität an. [9]

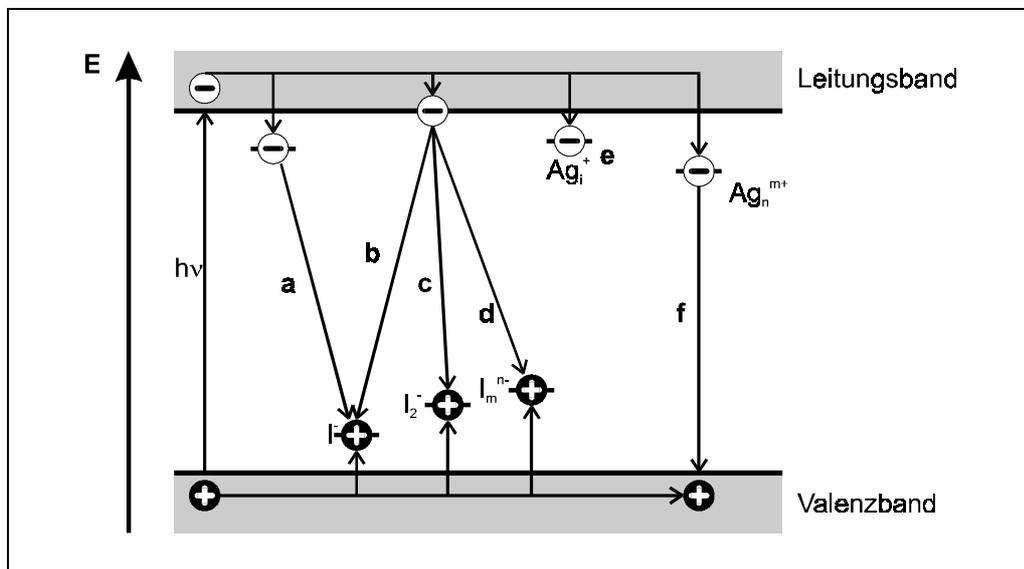


Abb. 36: Mechanismus der Lumineszenz in $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen bei Temperaturen unter 140 K; a - strahlungslose Rekombination durch Tunnelung; b, c, d - Lumineszenz an Iodidzentren bzw. -clustern (496 bis 590 nm), e - Latentbildentstehung; f - Lumineszenz an Silberclustern (≥ 620 nm)

Emissionen mit Wellenlängen oberhalb 610 nm werden der Lumineszenz an Silberclustern zugeordnet (Abbildung 36f). [10]

Tauchnitz [7] führte Lumineszenzmessungen bei 77 K an Proben mit statistischer Iodidverteilung durch. Dabei stellte er eine Abnahme der Lumineszenzintensität mit zunehmendem Iodidgehalt fest. Aufgrund dieser Beobachtung postulierte er eine Rekombination durch Tunnelung zwischen Elektronen in flachen Fallen und an Iodidzentren gebundenen Defektelektronen (Abbildung 36a). Mit steigender Iodidkonzentration verringert sich der mittlere Abstand zwischen den Elektronen- und Defektelektronenfallen. Somit wird eine Rekombination durch Tunnelung wahrscheinlicher und die Lumineszenzintensität sinkt.

Nach MEYER hingegen [84] steigt die Intensität am Lumineszenzmaximum mit größer werdenden Iodidgehalt an, erreicht bei 1 mol% das Maximum und sinkt danach wieder ab. KANZAKI und SAKURAGI [81] finden bei Untersuchungen an $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen bei 2 bis 4 K eine bathochrome Verschiebung der Lumineszenzbande mit zunehmendem Iodidgehalt. Als Ursache hierfür diskutieren sie die Bildung von Iodidpaarzentren bei hohem Iodidgehalt (Abbildung 36c).

EHRlich führte zahlreiche Untersuchungen der Lumineszenz in Abhängigkeit von den Fällungsparametern durch. Dabei fand er eine Abhängigkeit der Position des Lumineszenzmaximums von der Zugabegeschwindigkeit des Iodids. Langsame Zugabe (Run-Iodid) bedingt einen Peak im Bereich von 520 bis 560 nm, schnelle Zugabe (Dump-Iodid) hingegen bei 570 bis 620 nm.

5.4 Bestimmung der Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung läßt sich nach einer von MÖLLER beschriebenen Methode bestimmen [86-88].

Zuerst wird die Gelatine der Emulsion enzymatisch abgebaut und die AgX-Kristalle mit einem Millipore-Filter ($0,1 \mu\text{m}$ Porengröße) abgetrennt. Daraufhin legt man diesen Filter auf den Probenhalter der Apparatur. Er wird mit Elektrolytlösung überschichtet. Während der Messung bewegt sich ein glasummantelter Platindraht als Reduktionselektrode dicht über dem Filter. Sobald er einen AgX-Kristall berührt wird dieser elektrolytisch reduziert. Entsprechend dem ersten Faraday'schen Gesetz ist der gemessene Reduktionsstrom der Masse und demzufolge auch der Stoffmenge proportional. Durch die Aufzeichnung der Stromstärke läßt sich bei bekannter Kristallzusammensetzung das Volumen des Kristalls berechnen. Auf diese Weise werden 1000 Kristalle gemessen. [89]

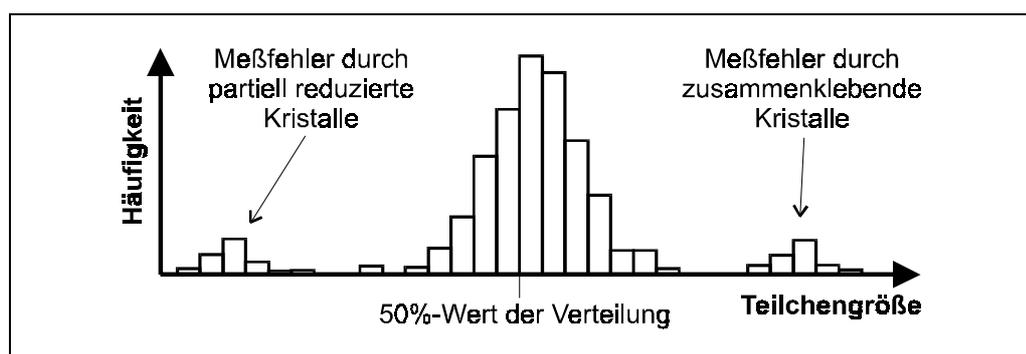


Abb. 37: typisches Korngrößenverteilungshistogramm

Als Ergebnis erhält man ein Verteilungshistogramm (Abbildung 37) der Korngrößen. Dabei sind die Durchmesser der volumengleichen Kugeln (\varnothing_{VK}) angegeben. Als Durchschnittswert wird der 50% Wert angegeben. Er bezeichnet die Korngröße, bei der je 50%

der gemessenen Kristalle größer bzw. kleiner sind. Die Umrechnung der Kugeldurchmesser auf kubische bzw. oktaedrische Kristalle geschieht entsprechend Tabelle 5. [89]

	Kuben	Oktaeder
Kantenlänge	$a_K = 0,806\varnothing_{VK}$	$a_K = 1,036\varnothing_{VK}$
Oberfläche	$6a_K^2 = 3,902\varnothing_{VK}^2$	$(2\sqrt{3})a_K^2 = 3,464\varnothing_{VK}^2$
Volumen	$a_K^3 = 0,524\varnothing_{VK}^3$	$(2/3\sqrt{2})a_K^3 = 0,524\varnothing_{VK}^3$

Tab. 5: Umrechnungsfaktoren [90]

Durch zusammenklebende bzw. nur teilweise reduzierte Kristalle erscheinen im Größenverteilungshistogramm meistens 2 zusätzliche Signale scheinbar als sehr kleine bzw. größere Teilchen (vgl. Abbildung 18). Da es sich hierbei um einen apparativen Meßfehler handelt, dürfen diese Signale bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden.

5.5 Elektronenmikroskopie

Zur Überprüfung der Kornform wurden Aufnahmen mit einem 30 kV-Rasterelektronenmikroskop (Philipps SEM 525) herangezogen (vgl. Abbildung 16 und 17). Vor der Untersuchung wird die Gelatine der Emulsionen ebenfalls enzymatisch abgebaut. Die erhaltenen Kristalle werden auf einen Glasträger aufgebracht und mit Gold bedampft. Von den so präparierten Proben erhält man Aufnahmen der Kornform mit bis zu 50000-facher Vergrößerung. [40]

5.6 Röntgendiffraktometrie

Die Zusammensetzung von AgX-Mischphasen läßt sich mittels Röntgendiffraktometrie ermitteln (vgl. Abbildung 81). Herkömmliche Pulverdiffraktometer arbeiten mit Röntgenstrahlung der Cu-K α_1 -Linie und erfassen den Beugungswinkel (Θ) der Reflexe nach dem Guinier-Verfahren [91]. Entsprechend Kapitel 3.1 hängt die Gitterkonstante von Silberhalogenidmischkristallen in weiten Bereichen linear von den Halogenidkonzentrationen ab. So verkleinert sich Θ eines AgBr $_{1-x}$ I $_x$ -Peaks um 0,01°, wenn der Iodidgehalt (x) um 0,01 steigt.

Für die Messung wird der aufgeschmolzenen Emulsion TiO₂ als innerer Standard zugegeben. Nach dem Erstarren und Trocknen wird die Mischung als trägerlose Schicht in den Probenhalter eingespannt.

Als Meßfehler des Iodidgehaltes in AgBr-Emulsionskristallen wird 1 % angegeben. Die als Ergebnis erhaltenen Spektren geben eine gute Übersicht über vorhandene Phasen und deren unterschiedliche Zusammensetzung. [40]

5.7 Sensitometrie

Die Sensitometrie ist die wichtigste und grundlegendste Methode zur Charakterisierung von AgX-Material, da sie eine summarische quantitative Aussage über sämtliche Teilprozesse und Komponenten, das heißt über die Gesamtgüte des Materials liefert.

Früher verstand man unter dem Begriff Sensitometrie nur die Bestimmung der Empfindlichkeit des photographischen Materials. Per Definition ist Empfindlichkeit eines Detektorsystems der Quotient aus Detektorausgabe und Detektoreingabe. Bezogen auf die Photographie ist die Detektoreingabe die Beleuchtungsstärke integriert über die Zeit und die Detektorausgabe die Menge an elementarem Silber welches im Anschluß an die Entwicklung zu beobachten ist. In der Gegenwart versteht man unter Sensitometrie ein festgelegtes Gesamtverfahren, welches aus vier Teilschritten besteht: Belichtung, Entwicklung, Densitometrie und Bildanalyse. Diese Teilschritte müssen aus Gründen der Reproduzierbarkeit unter genau standardisierten Bedingungen durchgeführt werden. [92]

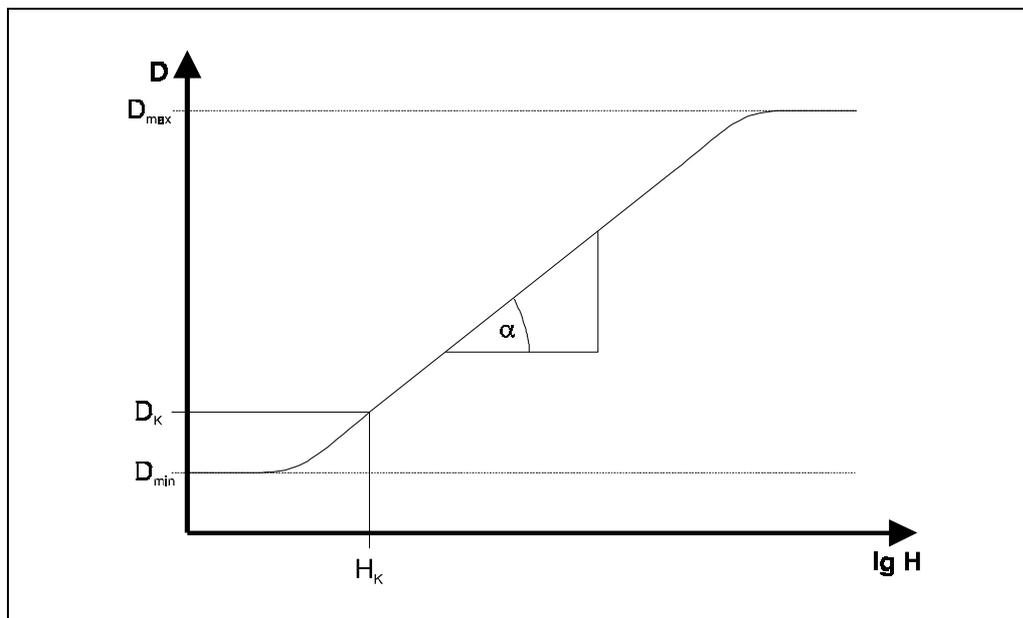


Abb. 38: Schwärzungskurve mit sensitometrischen Parametern [93]

In der Praxis wird das Verfahren folgendermaßen durchgeführt. Das Material wird durch einen Graukeil belichtet. Aus Intensität und Dauer der Belichtung sowie Dichtefunktion des Graukeils ergibt sich die eingesetzte Lichtmenge. Nach der standardisierten Entwicklung wird die optische Dichte (D, Schwärzung) in Abhängigkeit von der Belichtung (H), das Densitogramm aufgezeichnet. Entsprechend einem Vorschlag von HUERTER und DRIFFIELD [94] werden die für die Dichte (D) ermittelten Werte gegen den Logarithmus der Belichtung (H) aufgetragen. Als Ergebnis erhält man eine materialspezifische Kurve - die sogenannte Schwärzungskurve (Abbildung 38). [40]

Da die meisten Emulsionen entwickelbare Kristalle haben, auch wenn sie nicht belichtet wurden, stellt D_{\min} die minimale meßbare Dichte (ohne Belichtung) dar. Die Differenz aus D_{\min} und der Dichte der Unterlage bezeichnet man auch als Schleier (D_S). Für die Gradation (γ) als Maß des Anstiegs des linearen Teils der Schwärzungskurve gilt Gleichung 34.

$$\gamma = \tan \alpha = \frac{d D}{d \lg(H)} \quad \text{Gl. 34}$$

In der Praxis ist die Gradation ein Maß für die Wiedergabe von Graustufen. Je größer der Wert, desto weniger Graustufen, um so „härter“ ist das Material. Dementsprechend bezeichnet man Filme oder Photopapiere mit geringer Gradation als weich. D_{\max} kennzeichnet die maximal erreichbare Sättigungsdichte.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Empfindlichkeit von photographischem Material anzugeben. Um eine weltweite Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wurde ein ISO-Standard eingeführt. Demnach wird die Empfindlichkeit entsprechend Gleichung 35 berechnet.

$$\text{ISO – Empfindlichkeit} = \frac{10}{H_K} \quad \text{Gl. 35}$$

H_K stellt die Belichtung (in lx·s) dar, die notwendig ist um eine festgelegte optische Dichte (0,1 über D_S) zu erreichen. Sie kann entweder arithmetisch (ASA) oder logarithmisch (DIN) angegeben werden. [92]

6 Experimenteller Teil

Sämtliche untersuchten Proben wurden bei der Agfa-Gevaert AG hergestellt (vgl. Kapitel 4.1). Die eng mit dem Herstellungsprozeß verknüpften Meßverfahren wie Sensitometrie, Elektronenmikroskopie und Bestimmung der Korngrößenverteilung (vgl. Kapitel 5.4 bis 5.7) wurden ebenfalls dort durchgeführt.

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über alle in der Arbeit verwendeten Apparaturen und praktisch durchgeführten Tätigkeiten gegeben.

Es gilt generell, daß die Proben vor dem Meßvorgang nicht belichtet werden dürfen. Proben- bzw. Messungsvorbereitung müssen demzufolge im Dunkeln erfolgen.

6.1 Die Probenvorbereitung

Bis zur Vorbereitung wurden die Proben im Kühlschrank aufbewahrt. Die verschiedenen Meßmethoden erfordern unterschiedliche Probenformen (Tabelle 6). Deren Herstellung wird im folgenden beschrieben.

Methoden	Probenform
Tiefemperaturlumineszenz	auf PE-Folie vergossen
dielektrischer Verlust	trägerfrei vergossen
Photo-EMK	auf PE-Folie vergossen, trägerfrei vergossen

Tab. 6: Probenanforderung der Meßmethoden

6.1.1 Präparation trägerfreier Proben

Voraussetzung der Präparation trägerfreier Proben ist die mögliche Trennung der trockenen Schicht von der Unterlage (Glasplatte). Lösungsmittel und andere Zusätze zur Emulsion, welche die Hydrophilie der Proben beeinflussen, haben oft entscheidenden Einfluß auf die Haftung an der Glasoberfläche. Gegebenenfalls mußte das Verhalten einer Probe der Meßreihe durch Vergießen auf Platten aus Glas, hydrophobiertem Glas und Plexiglas getestet werden. Im Normalfall liefern Plexiglasplatten die besten Ergebnisse. Diese werden allerdings von Lösungsmitteln wie z.B. DMSO angelöst; die Schichten lassen sich dann nicht abziehen und die Trägerplatten werden unbrauchbar. Weitere Anzeichen für das falsche Trägermaterial sind sehr unebene Schichten bzw. schlechtes Lösen der Schicht vom Träger.

Nach der Wahl des Unterlagematerials, werden die 15 cm² große Trägerplatten mit größeren Zwischenräumen auf einem exakt waagrecht ausgerichteten, beheizbaren Vergußtisch angeordnet. Eine waagerechte Ausrichtung ist unbedingt erforderlich, damit die Emulsion sich gleichmäßig auf der Glasplatte verteilt.

3,5 g der Emulsion werden im Wasserbad bei 40 °C geschmolzen. Die flüssige Emulsion wird auf eine Trägerplatte gegossen und gleichmäßig auf dieser verteilt. Anschließend läßt

man die Emulsionen durch Abkühlen erstarren und drei bis vier Tage bei Zimmertemperatur trocknen. Danach werden die Schichten vorsichtig von den Glasplatten abgezogen und - durch Filterpapier getrennt - an einem dunklen und kühlen Ort bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

Auf diese Weise hergestellte Emulsionen besitzen eine Schichtdicke von ca. 0,15 mm und einen mittleren Silberhalogenidgehalt von 220 g pro Quadratmeter [95].

6.1.2 Herstellung von Proben mit einer PE-Unterlage

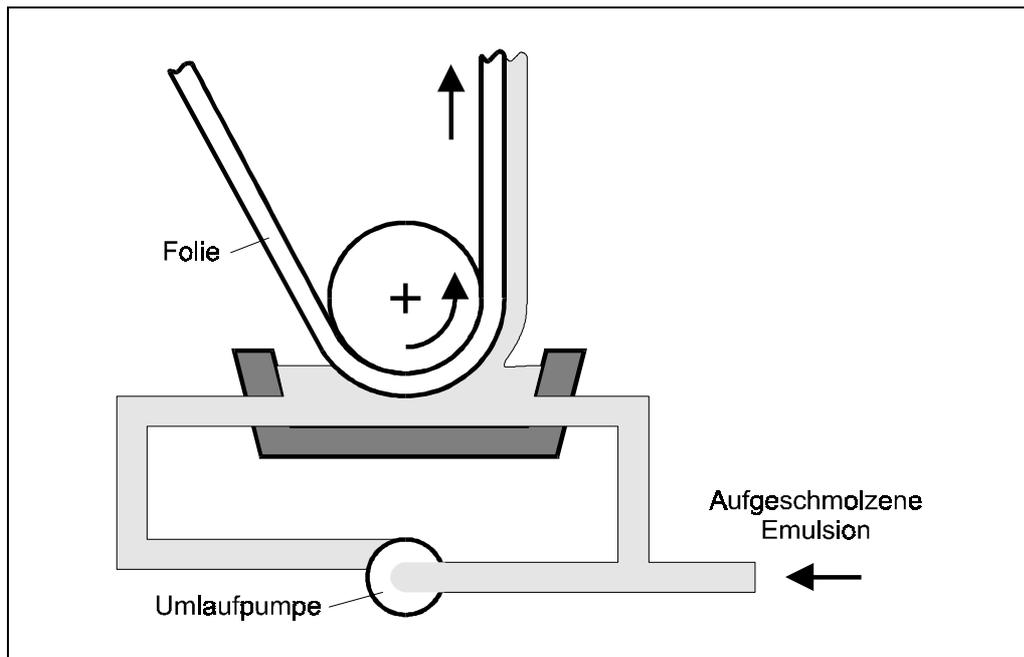


Abb. 39: Tauchgußverfahren [96]

Das Aufbringen der Emulsionen auf Trägerfolie erfolgt üblicherweise im sogenannten Tauchgußverfahren [97]. Dabei tauchte eine Walze, über welche die Folie gezogen wird, in eine Wanne mit der geschmolzenen Emulsion. Durch die Bewegung der Folie wird ein dünner Emulsionsfilm mitgerissen. Nach der Trocknung wird die beschichtete Bahn in Streifen geschnitten.

Der Silberauftrag auf die Folie beträgt hier im Normalfall 6 g AgX pro Quadratmeter. Vorteil dieser Probenform ist die gleichmäßige Oberfläche und ihre gute Handhabbarkeit auch im getrockneten Zustand. Nachteil ist die geringe Schichtdicke und der damit verbundene geringe Silbergehalt pro Quadratmeter. Das macht sie ungeeignet für Messungen des dielektrischen Verlustes.

6.1.3 Trocknung der Proben

Beide Probenformen müssen bevor sie untersucht werden können, getrocknet werden. Dazu werden sie drei Tage im Exsikkator über aktiviertem Molsieb (3 \AA) aufbewahrt.

6.2 Messungen des dielektrischen Verlustes

Für die Messungen des dielektrischen Verlustes wird eine Apparatur verwendet, die im Rahmen einer Diplomarbeit im Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg aufgebaut und optimiert wurde [98]. Diese Apparatur ist für Messungen bei Raumtemperatur konzipiert. Besondere Merkmale sind ein großer Frequenzbereich, einfache Handhabung, sehr gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte, kurze Meßzeiten und damit verbunden ein hoher Probendurchsatz.

6.2.1 Aufbau der Apparatur

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus drei Teilen, der Meßzelle, dem Impedanzmeßgerät HP 4192 A und dem Computer (Abbildung 40).

Herzstück dieser Anordnung ist eine Kombination aus Frequenzgenerator und Impedanzanalysator. Sie stellt Meßfrequenzen im Bereich von 5 Hertz bis 13 Megahertz zur Verfügung und mißt simultan diverse elektrische Größen wie Impedanz und Verlustwinkel. Während eines Meßvorganges lassen sich mehrere Frequenzen in einem frei wählbaren Intervall durchstimmen. Für einen Meßpunkt wird dabei je nach eingestellter Meßgenauigkeit 0,1 bis 1 s benötigt. Die benötigte Zeit für den gesamten Meßvorgang läßt sich demzufolge über die Anzahl der Meßpunkte bestimmen und beträgt für eine Standardmessung (1 kHz bis 13 MHz, 84 Meßpunkte, logarithmische Schrittweite) etwa 3 Minuten.

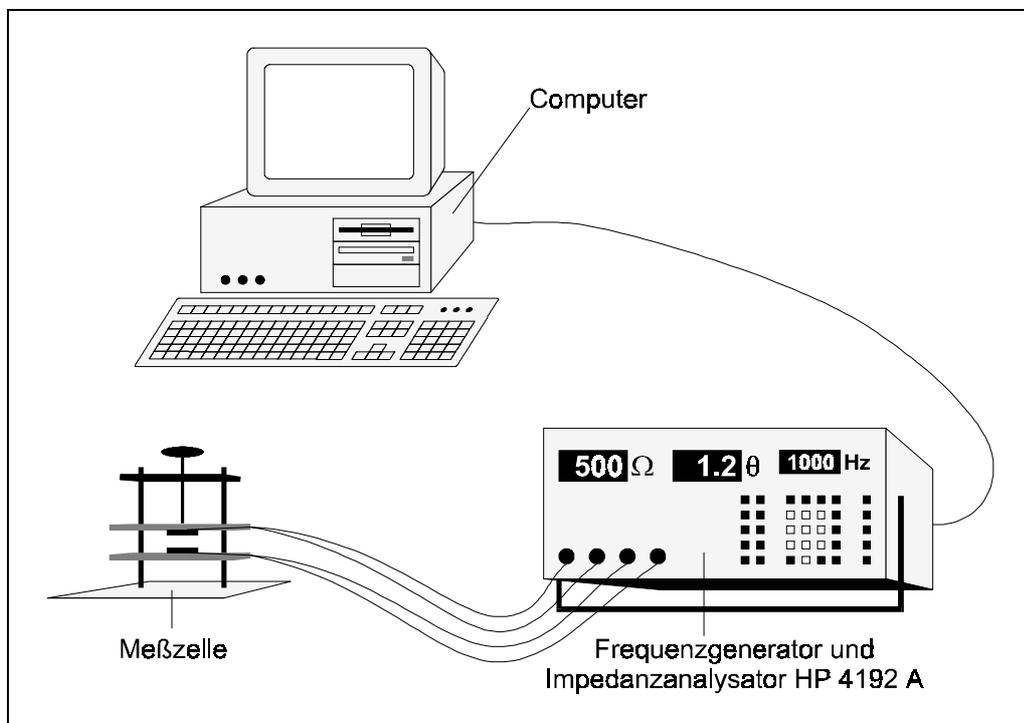


Abb. 40: Versuchsanordnung zur Messung des dielektrischen Verlustes

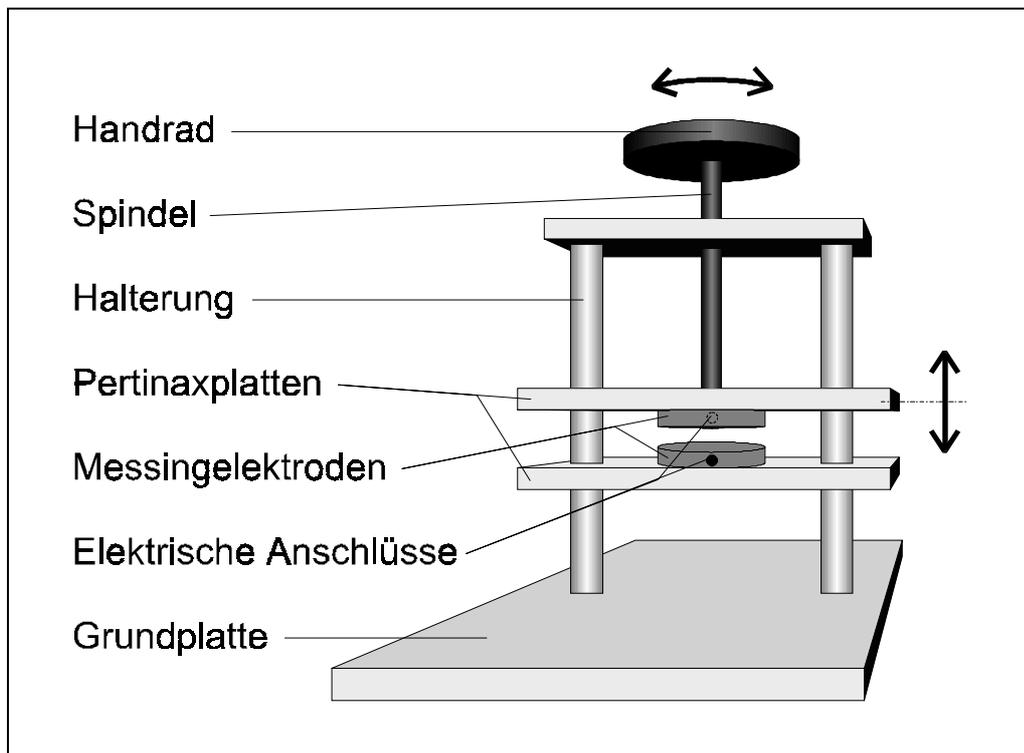


Abb. 41: Meßzelle der DV-Apparatur

Die Meßzelle ist im Prinzip nur ein einfacher Plattenkondensator mit einer Spannvorrichtung (Abbildung 41). Zwei temperierbare runde Messingelektroden (Durchmesser = 25 mm) stellen die Kondensatorplatten dar und sind direkt mit dem Frequenzgenerator und Impedanzanalysator verbunden. Zwischen diese Elektroden wird die vorbereitete Probe gelegt. Mittels der Spannvorrichtung können die Elektroden mit der dazwischen liegenden Probe zusammengepreßt werden.

Der Computer steuert mit Hilfe des Programmes „Dielektrischer Verlust Version 1.3“ den Frequenzgenerator und Impedanzanalysator. Gleichzeitig werden die Meßwerte übernommen und für die weitere Verarbeitung aufbereitet. [98]

6.2.2 Messung und Auswertung

Zur Durchführung einer Messung wird die Apparatur entsprechend der Meßplatzvorschrift [99] eingeschaltet. Im Anschluß wird die entsprechend Kapitel 6.1.1 vorbereitete Probe zwischen die beiden Kondensatorplatten der Meßzelle gespannt und softwareseitig die Messung gestartet. Alle Arbeiten mit der Probe haben prinzipiell im Dunkeln zu erfolgen. Am Ende der Messung erhält man eine Datentabelle mit folgendem Inhalt: Frequenz, Impedanz, Verlustwinkel, Realteil der Feldkonstante und Imaginärteil der Feldkonstante (dielektrischer Verlust). Weiterhin sieht die Software die Möglichkeit vor, die Frequenz am Maximum des dielektrischen Verlustes zu bestimmen. Bei unkomplizierten Meßkurven (Einfachpeaks) ist diese Bestimmung problemlos möglich (Abbildung 42).

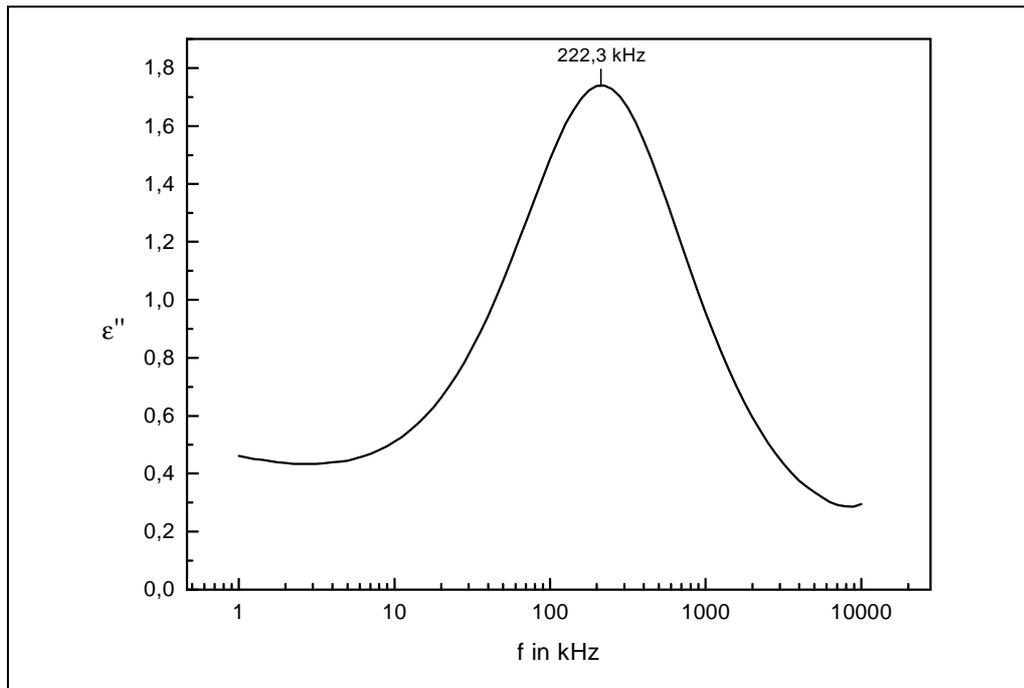


Abb. 42: Bestimmung von f_{\max} bei einer Meßkurve mit einem Peak (AgBr-Kuben)

Treten hingegen mehrere sich überlagernde Peaks auf, ist eine Auswertung der Meßergebnisse mit kommerzieller Peaktrennungssoftware nötig. Diese Software ermöglicht eine genaue Ermittlung der Parameter für jeden einzelnen Peak unter anderem auch die Frequenzen am Verlustmaximum. Bei Versuchen mit unterschiedlichen Verteilungsfunktionen (Gauß, Lorentz, Voigt) wurde die Lorentz-Funktion (vgl. Kapitel 5.1.4) als optimal für die Anpassung ermittelt.

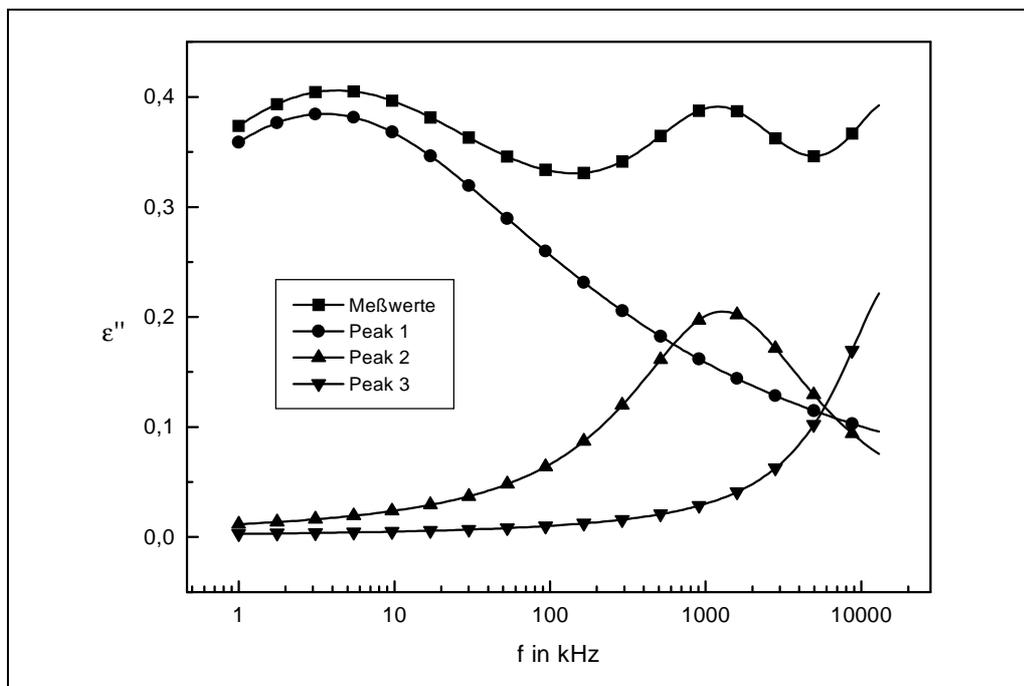


Abb. 43: Anwendung der Peaktrennung bei einer Meßkurve mit 3 überlappenden Peaks

Peaknummer	f_{\max} in kHz
1	4,4
2	1134,1
3	nicht bestimmbar

Tab. 7: Ergebnisse entsprechend Abbildung 43 ohne Peaktrennung

Peaknr.	Peaktyp	f_{\max} in kHz	Peakhöhe	Breite bei halber Höhe	Peakfläche	rel. Peakfläche in %
1	Lorentz	3,5	0,38	4,10	1,03	68
2	Lorentz	1286,2	0,20	1,53	0,35	23
3	Lorentz	17460,2	0,24	0,95	0,13	9

Tab. 8: numerische Ergebnisse der Peaktrennung entsprechend Abbildung 43

Abbildung 43 zeigt eine Meßkurve, deren Erscheinungsbild auf das Vorhandensein von 3 Peaks schließen läßt und die daraus ermittelten Einzelpeaks. Tabelle 7 zeigt die ohne Peaktrennung gefundenen f_{\max} -Werte. Im Vergleich dazu enthält Tabelle 8 die durch Peaktrennung ermittelten Parameter. Peaktrennung liefert genauere Werte, da Fehlereinflüsse durch Überlappung der Peaks ausgeschlossen werden. Man erhält zusätzliche Informationen über Höhe, Fläche sowie Breite der Einzelpeaks. Auch Peaks, deren Maximum sich außerhalb des Meßfensters befindet, lassen sich unter Beachtung eines größeren Fehlereinflusses abschätzen.

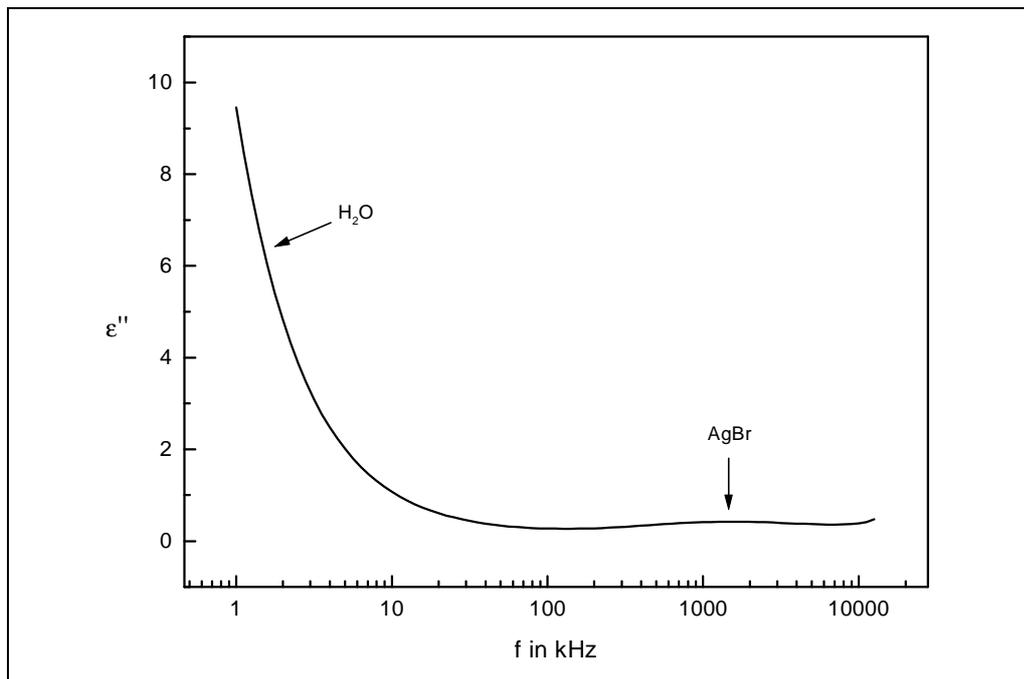


Abb. 44: Meßkurve einer ungetrockneten Emulsion (AgBr-Oктаeder)

Manchmal treten überdimensional große Peaks im niederen Frequenzbereich auf (Peakmaximum liegt außerhalb des Meßbereiches - Abbildung 44). Das zeigt meist das Vorhandensein von Wasser in der Probe an. In diesen Fall ist die Probe nochmals drei bis fünf Tage im Exsikkator über frisch entwässerten Molsieb aufzubewahren und daraufhin

neu zu vermessen. Bleibt das Signal danach unverändert, handelt es sich nicht um einen Wasserpeak und die Meßkurve kann mittels Peaktrennung ausgewertet werden. Mehrfachmessungen derselben Probe ergaben für die Maximumfrequenz einen Fehler von weniger als 5 %.

6.3 Messungen der Tieftemperaturlumineszenz bei 2 K

Die Tieftemperaturlumineszenzmessungen bei 2 K wurden im Institut für Experimentelle Physik der Universität Leipzig durchgeführt. Vorteile dieser Apparatur sind die niedrige Meßtemperatur von 2 K und ein hoher Probendurchsatz durch einen sechsfach Probenwechsler. Dem steht als Nachteil ein relativ großer Aufwand bei den Vorbereitungen zur Messung gegenüber.

6.3.1 Aufbau der Apparatur

Für die Messungen bei 2 K wurde eine Apparatur entsprechend Abbildung 45 verwendet. Hier wird die Probe kontinuierlich durch einen Argonionenlaser angeregt. Je nach experimenteller Anforderung arbeitet der Laser mit einer Wellenlänge von 350 nm (Nebenbande mit geringer Intensität bei 365 nm) oder 454,5 nm.

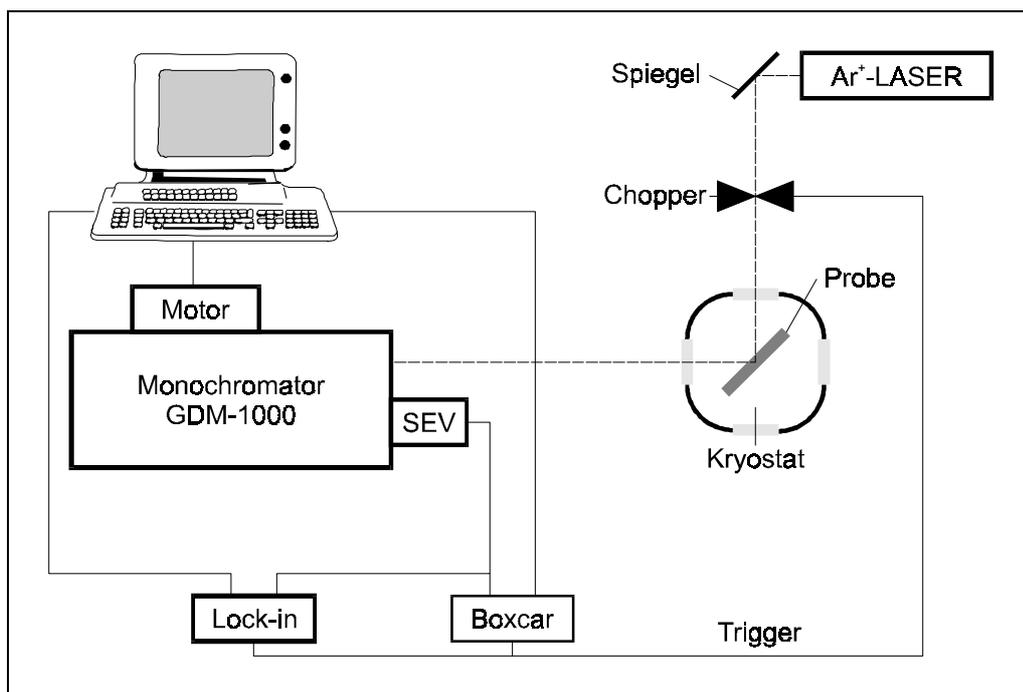


Abb. 45: Apparatur zur Messung der Tieftemperaturlumineszenz bei 2K

Über justierbare Spiegel wird das Anregungslicht in den Probenraum gelenkt. Anregungs- und Emissionsrichtung stehen im rechten Winkel zueinander. Die Proben befinden sich in einem Kryostaten und werden direkt vom Kühlmittel (flüssiges bzw. superfluides Helium) umspült. Der Probenhalter läßt sich mit bis zu sechs Probestücken besetzen.

Die Lumineszenzstrahlung wird durch einen Doppelgittermonochromator (GDM 1000), der eine maximale Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Wellenzahlreproduzierbarkeit von $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ erlaubt, spektral zerlegt. Ein rechnergesteuerter Schrittmotor übernimmt das Durchstimmen des Monochromators.

Als Detektor wird ein gekühlter Sekundärelektronenvervielfacher mit GaAs-Kathode eingesetzt. Die erzeugten Signale werden von einem Lock-in Nanovoltmeter aufgezeichnet.

Mit der beschriebenen Meßanordnung sind auch zeitaufgelöste Messungen möglich. Dazu wird der anregende Laserstrahl mit einem mechanischem Chopper moduliert und das Signal durch einen Boxcar-Integrator nachgewiesen. Die Datenübernahme sowie die weitere Signalverarbeitung erfolgt mit einem Personalcomputer. [100]

6.3.2 Messung und Auswertung

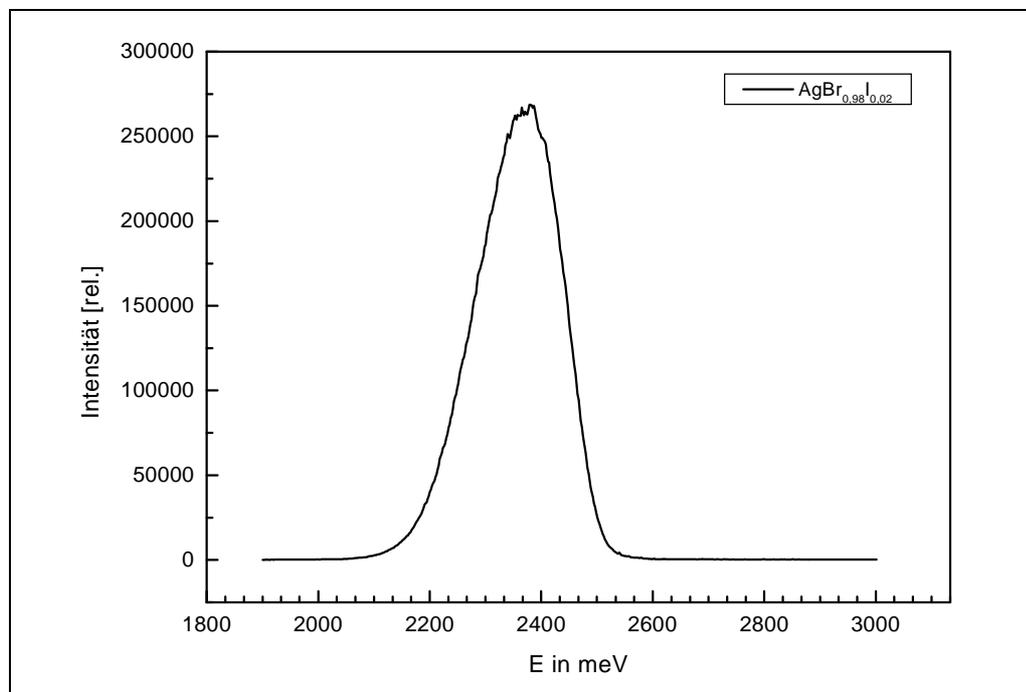


Abb. 46: Photolumineszenzmeßkurve bei 2 K

Bei Zimmertemperatur und während des Kühlens werden sämtliche Arbeiten mit der Probe im Dunkeln ausgeführt. Zur Messung werden bis zu 6 etwa 10 mm^2 große Probestücke (vgl. Kapitel 6.1.2) auf den Probenhalter geklebt und im Probenraum des Kryostaten montiert. Innerhalb von acht Stunden werden diese stufenweise (zuerst mit flüssigem Stickstoff, dann mit flüssigem Helium) bis auf 4,2 K gekühlt. Dabei werden die Proben direkt vom Kühlmedium umspült. Im Anschluß wird der Druck im Probenraum bis zum Erreichen des kritischen Punktes herabgesetzt. Das Helium geht in den superfluiden Zustand über - die Phasengrenze fest/flüssig verschwindet. Man erreicht so eine Temperatur von 2 K im Probenraum. Eine Temperaturerhöhung während der Messung macht sich sofort durch Druckerhöhung und Bläschenbildung bemerkbar.

Das Emissionsspektrum wird in eine wellenlängenproportionale Auftragung überführt. Die weitere Auswertung erfolgt analog zur Messung des dielektrischen Verlustes. Bei symmetrischen Peaks wird die Wellenlänge am Peakmaximum, bei unsymmetrischen Peaks die durch Peaktrennung ermittelten Wellenlängen der Maxima der Teilpeaks bestimmt und gegen die jeweils veränderte Variable aufgetragen. Auch die Kurvenform wird zur Auswertung herangezogen.

6.4 Messungen der Tieftemperaturlumineszenz im Bereich von 20 bis 77 K

Alle Lumineszenzmessungen im Temperaturbereich von 20 bis 77 K wurden im Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt. Die verwendete Meßanordnung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit konzipiert, aufgebaut sowie getestet.

6.4.1 Aufbau der Apparatur

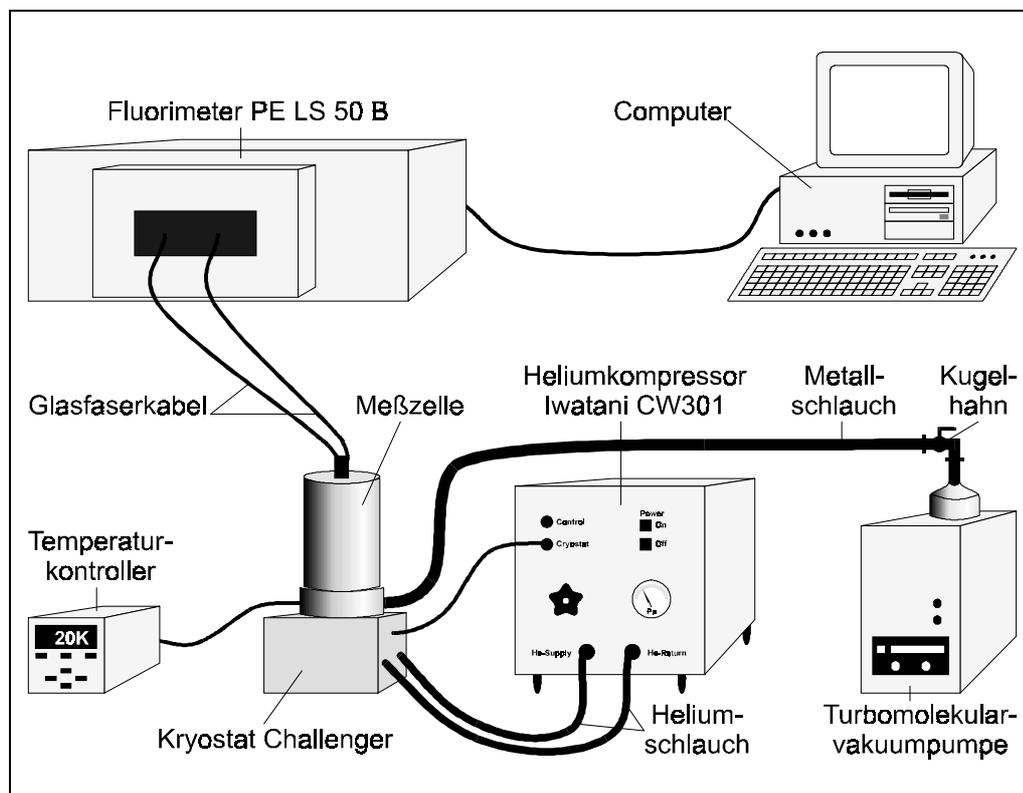


Abb. 47: Aufbau der Apparatur zur Messung der Tieftemperaturlumineszenz (15 K bis RT)

Abbildung 47 zeigt die Apparatur, die zur Messung der Tieftemperaturlumineszenz bis zu 15 K Verwendung findet. Die Bauteile der Apparatur lassen sich in das Detektionssystem und das Kühlsystem unterteilen. Hauptbestandteil des Detektionssystems ist ein kommerzielles Fluorimeter (Perkin Elmer LS 50 B), welches mit einem Computer verbunden ist. Dieser dient sowohl zur Steuerung des Fluorimeters als auch zur Übernahme sowie Weiterverarbeitung der Daten. Das Fluorimeter zeichnet sich durch einen großen Anregungs-

und Emissionsbereich, eine automatische Spektrenkorrektur und diverse Meßmodi unter anderem auch für zeitaufgelöste Messungen aus. Als Anregungslichtquelle dient eine Xenonblitzlampe mit einer Blitzhalbwertsbreite von $10\ \mu\text{s}$. Bei der Kühleinheit handelt es sich um ein Iwatani-Komplettsystem bestehend aus dem Kryostat Challenger, einem Lake Shore Temperaturkontroller und dem Kompressor CW301. Zur Evakuierung des Probenraumes wird eine Turbomolekularpumpe (Ilmvac CD 106) verwendet. Vorteile dieses Systems sind die kostengünstige Arbeitsweise durch den geschlossenen Heliumkreislauf, einfache Handhabung, geringe Zeiten bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur und Meßtemperaturen bis zu 15 K.

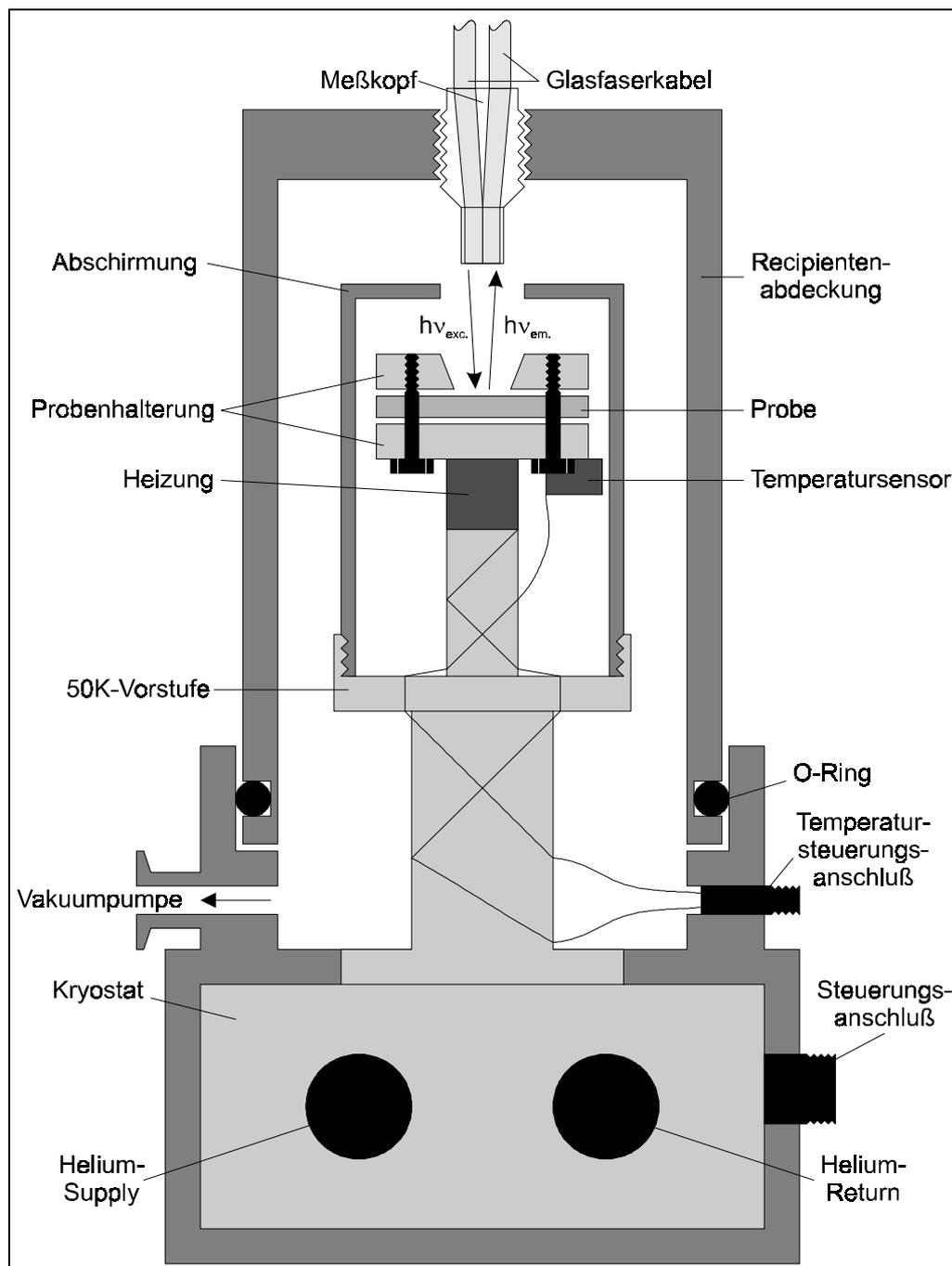


Abb. 48: Meßzelle

Abbildung 48 zeigt die Meßzelle, welche eine Einheit mit dem Kryostaten bildet. Zur optischen Verbindung des Fluorimeters mit dem Kryostaten wird ein Glasfaserkabel verwendet. Es ist Teil des kommerziellen vollautomatischen Tüpfelplattenlesers als Zubehör zum Fluorimeter. Der Meßkopf dieses Kabels und die Rezipientenabdeckung der Meßzelle wurden dazu speziell aufeinander angepaßt. Der Einsatz dieses Equipments bedingt eine frontale Meßanordnung der Probe vor dem Meßkopf bei einem minimalen Winkel zwischen Emissions- und Anregungslicht. Vorteil dieser Anordnung ist eine geringe Auswirkung der Lage der Probe auf die Lumineszenzintensität. Allerdings ist der Streulichtanteil relativ hoch. Der Probendurchsatz dieser Apparatur ist 1 Probe pro Tag.

6.4.2 Meßmodi des Fluorimeters LS 50 B

Grundsätzlich stellt das Fluorimeter zwei Meßmodi zur Verfügung. Standardmäßig ist der Fluoreszenzmodus voreingestellt. Hierbei wird das Signal nur während des Anregungsblitzes detektiert. Die Signalintegration startet also mit dem Blitz und das Meßfenster ist 10 bis 20 μs breit. Es ist nicht möglich die Meßparameter zu ändern. Somit ist dieser Modus ideal für kurzlebige Lumineszenzen (Abbildung 49, Signal 1). Bei längerlebigen Lumineszenzen ($\tau > 20 \mu\text{s}$) geht dagegen ein großer Teil des Lumineszenzsignals verloren (Abbildung 49, Signal 2). Kurz vor Beginn des nächsten Blitzes wird nochmals ein vergleichbares Meßfenster geöffnet. Es dient zum Ermitteln des Dunkelstroms. Der dabei erhaltene Wert wird vom Signalwert subtrahiert. Untersucht man extrem langlebige Lumineszenzen, tritt dadurch der Effekt auf, daß die sehr langlebigen Anteile der Lumineszenz vom Signal subtrahiert werden und das Gesamtspektrum verfälscht wird.

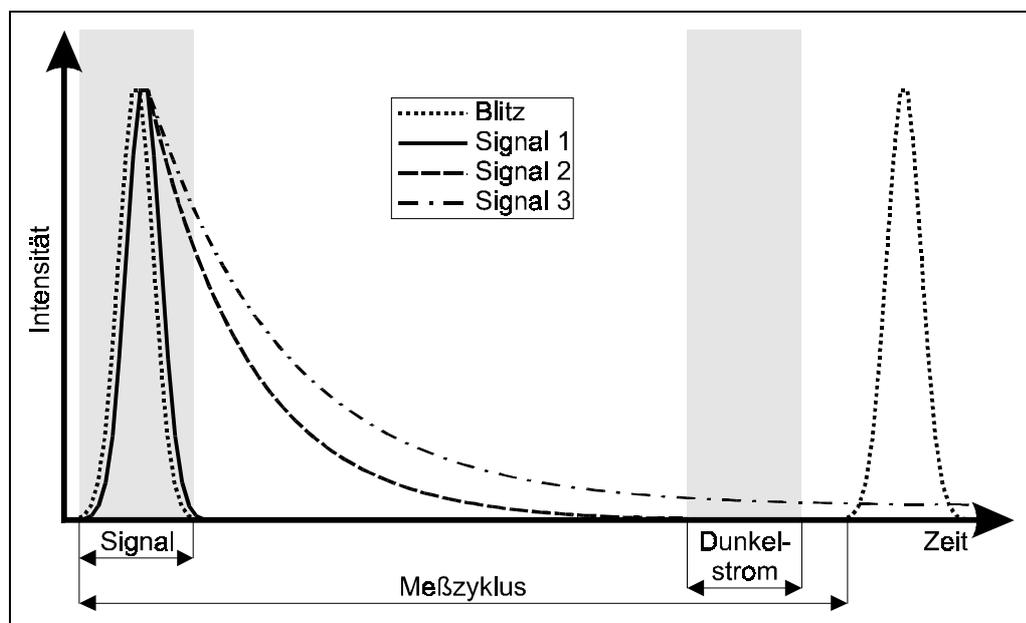


Abb. 49: Meßprinzip im Fluoreszenzmodus

Demgegenüber gestaltet sich der Phosphoreszenzmodus wesentlich flexibler. Hierbei läßt sich die Messung durch vier variierbare Parameter (Delay, Gate, Flash Count und Cycle Time) beeinflussen (Abbildung 50).

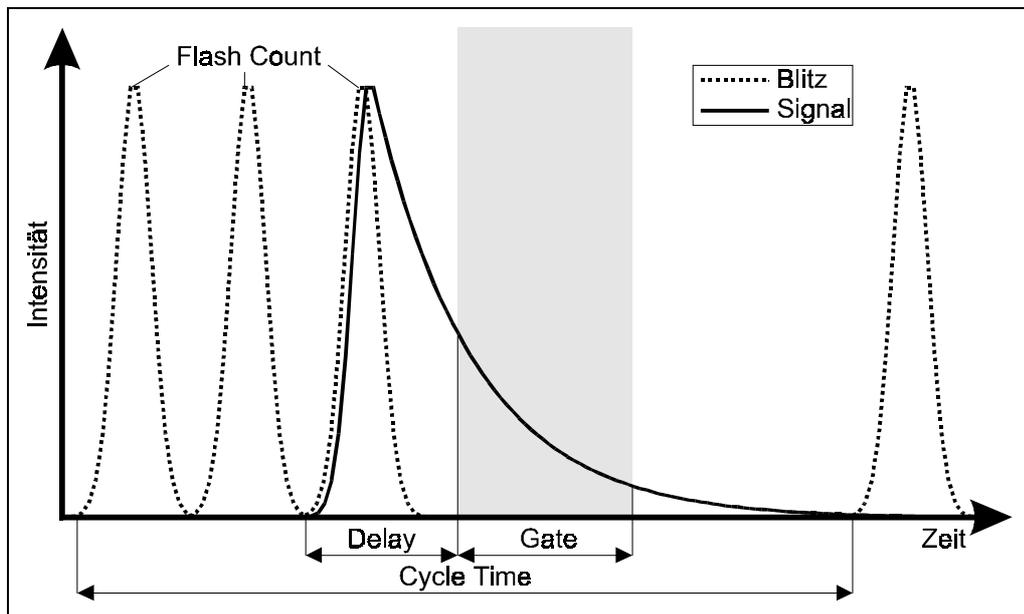


Abb. 50: Meßprinzip im Phosphoreszenzmodus

- **Delay** ist die zeitliche Verzögerung zwischen Beginn des Blitzes und Beginn der Signalaufnahme in Millisekunden ($0,00 \text{ ms} \leq \text{Delay} \leq 10 \text{ s}$).
- **Gate** ist die Meßfensterbreite in Millisekunden ($0,01 \text{ ms} \leq \text{Gate} \leq 10 \text{ s}$).
- **Flash Count** steht für die Möglichkeit vor dem eigentlichen Meßvorgang Vorblitze zu starten und gibt die Anzahl der Blitze pro Meßzyklus an ($1 \leq \text{Flash Count} \leq 10$).
- **Cycle Time** entspricht der Dauer eines Meßzyklusses vom Beginn des ersten Vorblitzes bis zum Beginn des nächsten ersten Vorblitzes ($10 \text{ ms} \leq \text{Cycle Time} \leq 10 \text{ s}$).

Diese vier Parameter sind wichtige Werkzeuge zur optimalen Aufzeichnung eines Lumineszenzspektrums. Sie eröffnen folgende Möglichkeiten:

- Aufzeichnung des gesamten Lumineszenzverhaltens inklusive der langlebigen Anteile.
- Untersuchung des Abklingverhaltens der Lumineszenz, durch Variation des Delays bei konstantem möglichst kleinem Gate.
- Ausblenden von unerwünschten Lumineszenzen und Streulicht durch Optimierung von Delay und Gate.
- Untersuchung des Lumineszenzverhaltens in Abhängigkeit von der Vorblichung durch Variation von Flash Count und Cycle Time.

Im folgenden sind einige praktische Beispiele für die Anwendung der verschiedenen Meßmodi und Parameter dargestellt.

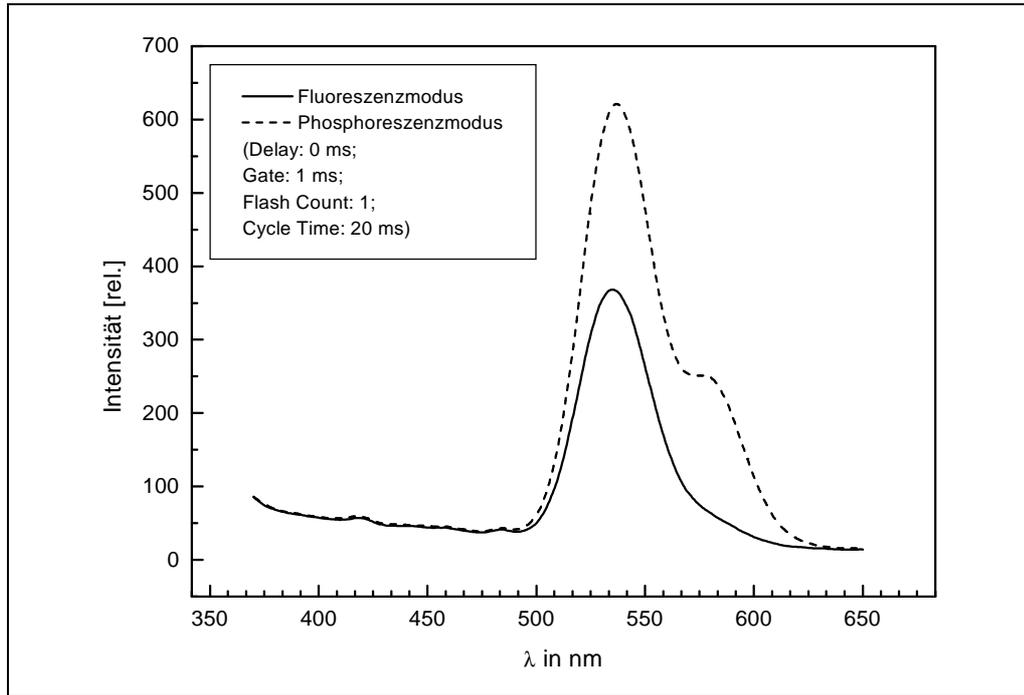


Abb. 51: Einfluß unterschiedlicher Meßmodi auf die Spektrenform einer AgX-Probe mit sehr langlebiger Lumineszenz

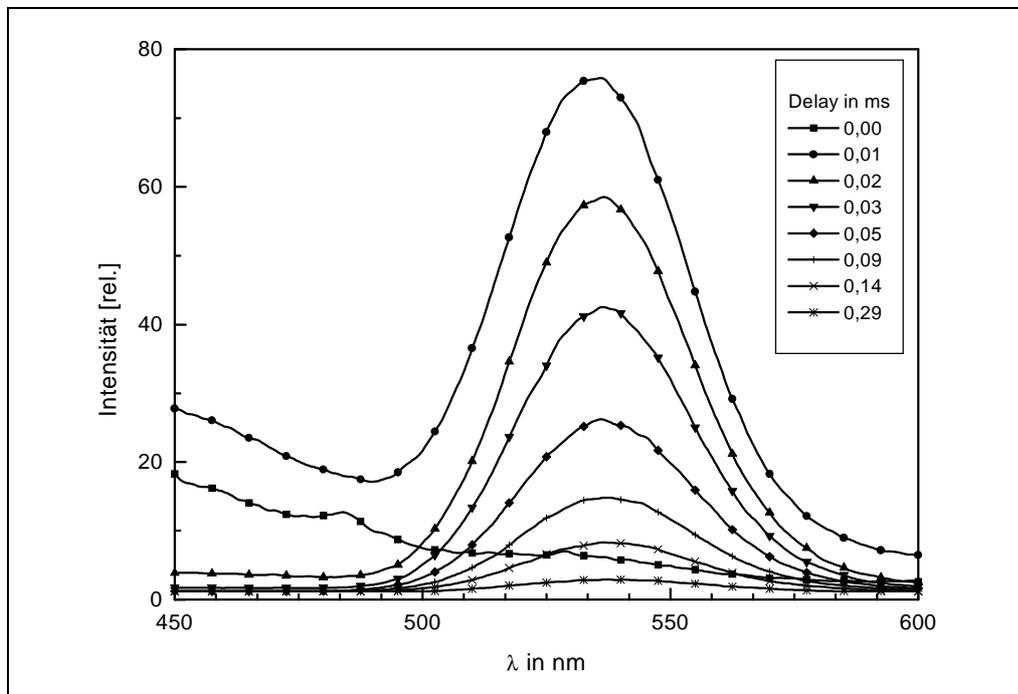


Abb. 52: Veränderung des Lumineszenzspektrums in Abhängigkeit von der Zeit (Probe: AgBr mit 1 mol% statistisch verteiltem Iodid, Gate 0,01 ms; Flash Count: 1; Cycle Time: 20 ms)

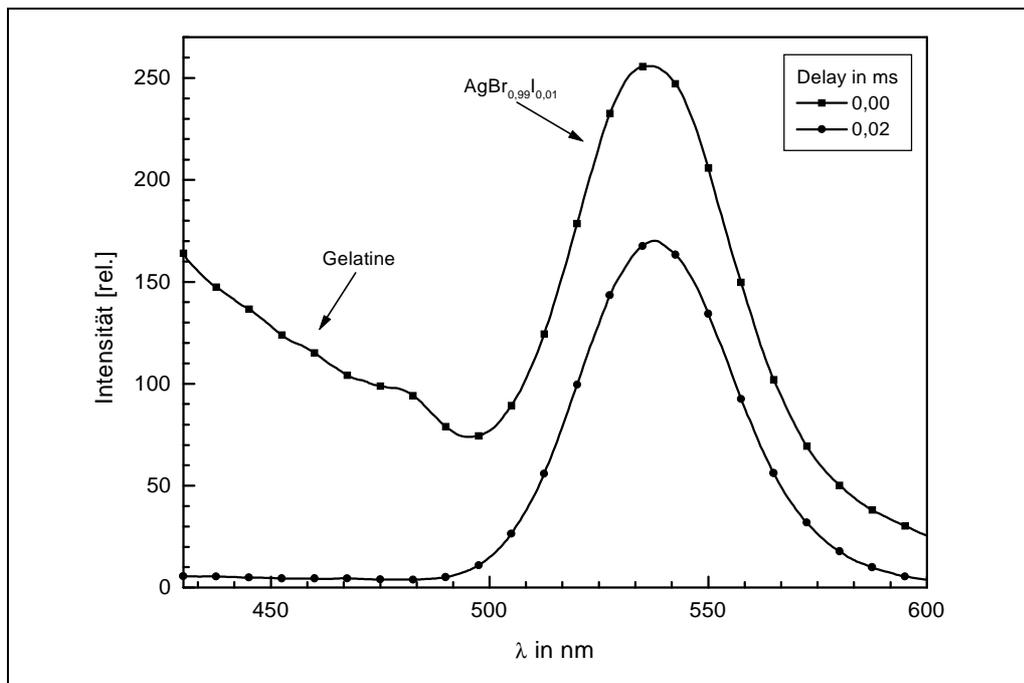


Abb. 53: Ausblenden der Gelatinelumineszenz durch Erhöhen des Delays auf 0,02 ms (Probe: AgBr mit 1 mol% statistisch verteiltem Iodid; Gate: 1 ms; Flash Count: 1; Cycle Time: 20 ms)

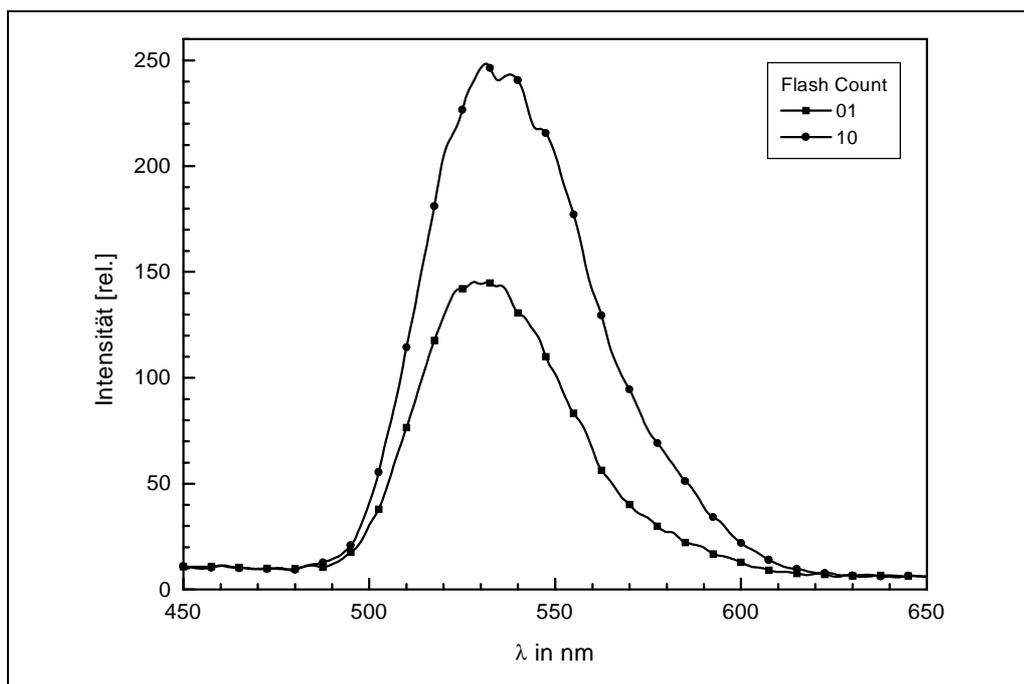


Abb. 54: Einfluß des Parameters „Flash Count“ auf das Signal. Bei einem hohen Wert werden vor der Messung die Fallen mit Elektronen „vollgepumpt“. Daraus resultiert eine höhere Intensität als bei einem niedrigen Wert

6.4.3 Messung und Auswertung

Die Handhabung der Probe hat im Dunkeln zu erfolgen. Der Einschaltvorgang der Apparatur ist dem Anhang zu entnehmen.

Zu Beginn einer Messung wird die Probe in den Probenhalter der Meßzelle eingespannt. Im Anschluß wird die Rezipientenabdeckung geschlossen und der Probenraum eine Stunde lang (bis zum Erreichen von 10^{-4} Pa) evakuiert. Daraufhin schaltet man den Kompressor ein und programmiert den Temperaturkontroller auf die Solltemperatur. Nach Erreichen der Solltemperatur (Kühlung von 300 auf 20 K dauert ca. eine Stunde) wird die Temperatur noch eine Stunde lang konstant gehalten und daraufhin mit der Aufnahme der Meßdaten begonnen.

Als Ergebnis erhält man die Spektren entsprechend des gewählten Meßmodus. Zur qualitativen Auswertung wird die Spektrform herangezogen. Eine quantitative Auswertung ist über die Bestimmung der Wellenlänge am Lumineszenzmaximum bzw. über eine Peakanpassung wie sie beim dielektrischen Verlust beschrieben ist möglich.

6.5 Lumineszenzmessungen von 77 bis 140 K

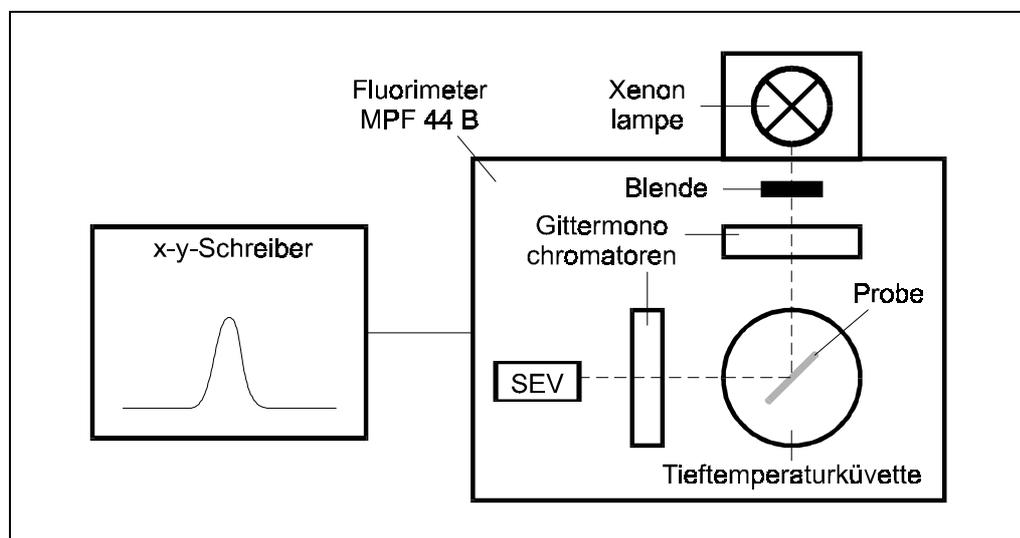


Abb. 55: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Messung der Lumineszenz im Bereich von 77 bis 140 K

Für die Untersuchung des stationären Lumineszenzverhaltens von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mikrokristallen bei 77 K kam eine Kombination eines Perkin-Elmer-Fluoreszenzspektrometers (MPF-44B) und einer Tieftemperaturküvette (Hersteller: ZWG - Zentralgerätewerk Berlin) zum Einsatz. Die genaue Meßanordnung entspricht Abbildung 55.

Als Anregungslichtquelle nutzt dieses Fluorimeter eine kontinuierlich strahlende Xenonlampe. Anregungs- und Emissionsmonochromator arbeiten in einem Bereich von 200 bis 1200 nm. Ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) mit breiter spektraler Empfindlichkeit detektiert das Lumineszenzlicht und ein x-y-Schreiber zeichnet das Signal auf. Mittels eines Digitalisierungstabletts werden die Daten dann in eine computerlesbare Form übertragen.

Die Tieftemperaturkuvette wird mit flüssigen Stickstoff gekühlt. Damit sind Messungen bis $T \geq 77$ K möglich.

Bedingt durch die Aufzeichnung auf einem x-y-Schreiber und die Digitalisierung per Hand kommt es zu Ungenauigkeiten bei den Ergebnissen. Eine reproduzierbare Plazierung der Probe ist in der Tieftemperaturkuvette nicht möglich. Weiterhin birgt die rechtwinklige Anordnung von Anregungsstrahl, Probe und Emissionsstrahl in Verbindung mit den stark streuenden Proben erhebliche Probleme in sich, denn Streulicht und Emission überlagern und sind nicht ohne weiteres voneinander trennbar. Die kontinuierliche Anregung kann irreversible Veränderungen an der Probe hervorrufen. Aufgrund dieser entscheidenden Nachteile wurde diese Apparatur nur kurzzeitig eingesetzt.

6.6 Photo-EMK-Messungen

6.6.1 Aufbau der Apparatur

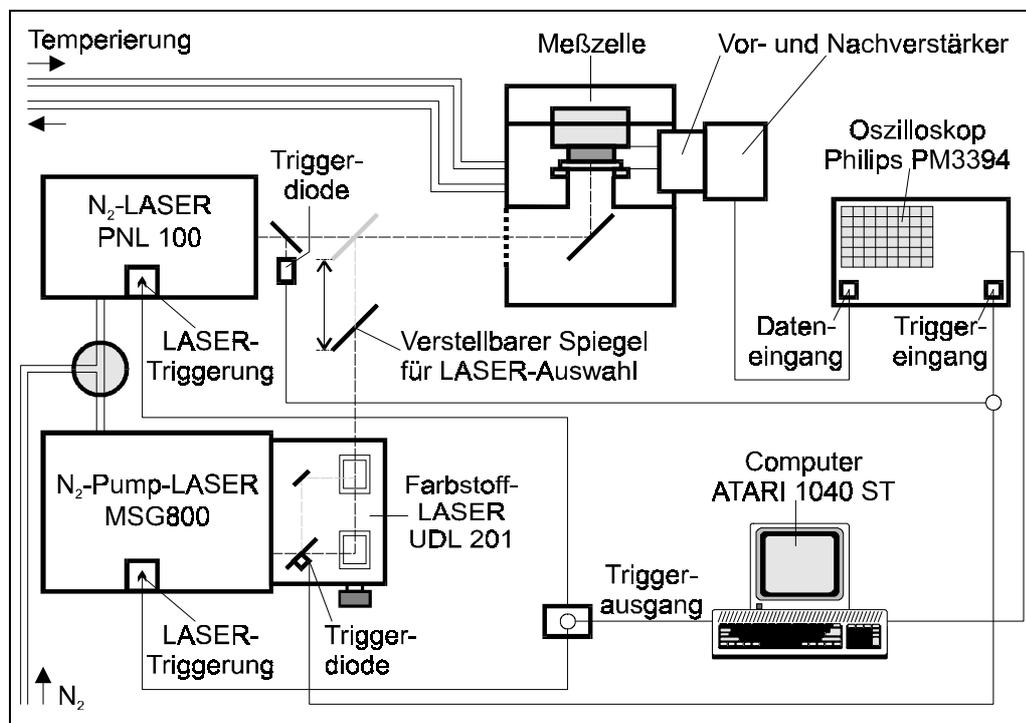


Abb. 56: Apparatur zur Messung der Photo-EMK [77]

Abbildung 56 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur, die zur Bestimmung der Photo-EMK verwendet wurde. Der Einsatz von zwei unterschiedlichen Lasern (Hersteller LTB - Lasertechnik Berlin), die wahlweise betrieben werden können, ermöglicht eine Variation der Anregungswellenlänge. Der Stickstofflaser PNL 100 ermöglicht Anregung bei 337,1 nm und somit Einstrahlung in die Eigenabsorptionsbande der Silberhalogenide. Durch den Einsatz unterschiedlicher Laserfarbstoffe läßt sich die Wellenlänge der Kombination Pumplaser MSG 800 mit Farbstofflasers UDL 201 im Bereich von 400 nm bis 700 nm variieren. Somit ist eine Anregung der Silberhalogenide über den Sensibilisator-

farbstoff möglich. Die Ausgangsintensitäten beider Laser liegen in der gleichen Größenordnung.

	PNL 100	MSG 800	UDL 201
Lasermedium	Stickstoff	Stickstoff	Laserfarbstoffe
Wellenlänge	337,1 nm	337,1 nm	400-700 nm
Halbwertsbreite	300 ps	< 500 ps	< 500 ps
Energie pro Blitz	16 μ J	400 μ J	5-10 % von MSG 800 (abh. von Farbstoff)
Spektrale Breite	-	-	< 0,7 nm

Tab. 9: Kenndaten der verwendeten Laser [101]

Eine Kombination von mehreren Spiegeln dient zur Auswahl des Lasers und zur Führung des Anregungslichtes in die Meßzelle (Abbildung 57).

Die Meßzelle stellt einen einfachen Plattenkondensator mit der Probe als Dielektrikum dar. Um das Anregungslicht durchzulassen, besteht die Frontelektrode aus NESAGlas. Diese wird durch eine Ringelektrode aus Messing mit Hilfe von Leitsilber kontaktiert. An der Ringelektrode wird auch direkt das Signal abgegriffen und zum Vorverstärker geleitet. Die Rückelektrode ist mit der Masse verbunden und fixiert durch Zuschrauben des Deckels die Probe. Damit eine stromlose Messung gewährleistet werden kann, sind beide Elektroden mittels Polyethylenfolie isoliert.

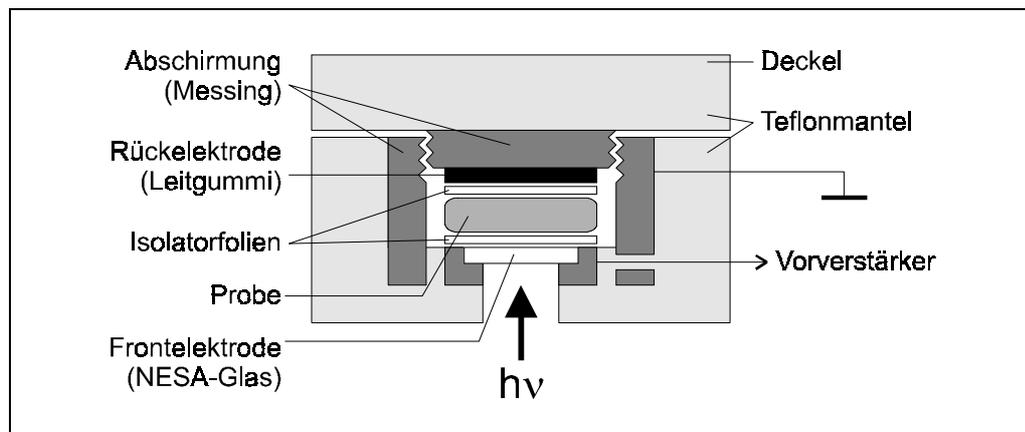


Abb. 57: Meßzelle der Photo-EMK-Apparatur

Das Signal wird durch Vor- und Nachverstärker (Verstärkungsfaktor: 10) für die Aufzeichnung im Digitalspeicheroszilloskop optimiert. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von Meßzelle und Verstärkern gegenüber äußeren Einflüssen sind die Bauteile mit kurzen Verbindungen und komplett geschirmt konzipiert. Desweiteren ist eine Temperierung sowohl der Probe als auch der Elektronik notwendig.

Ein Computer übernimmt die Daten aus dem Oszilloskop und ermöglicht die weitere Auswertung mit dem Programm „Fotokin 2.1“. Die Steuerung des Oszilloskopes und der Laser ist ebenfalls mit dem Computer möglich.

Mit dieser Meßanordnung sind kinetische Untersuchungen mit hoher Zeitauflösung (> 40 ns) möglich.

6.6.2 Die Messung

Alle Arbeiten mit der Probe müssen im Dunkeln erfolgen. Zur Messung der Photo-EMK eignen sich auf Trägermaterial (Polyethylen) vergossene Proben am besten. Es sind aber auch trägerfreie Proben einsetzbar (vgl. Kapitel 6.1). Die Proben müssen mindestens 2 Tage über Molsieb (3 \AA) im Exsikkator trocknen. Aus den Proben werden kleine Stücke (1 cm^2) herausgeschnitten. Weil Mehrfachbelichtung die Probe photochemisch irreversibel verändert, was zu einer Abnahme der Signalintensität [102, 103] und Veränderung des Signals führt, darf jedes Probestück nur einmal belichtet werden. Die Probestücke werden in die Meßzelle gebracht und gemessen. Pro Probe und Meßbereich sind mindestens drei Messungen an unterschiedlichen Probestücken durchzuführen. Bei starken Unterschieden der Signale, die unter anderem auch auf unregelmäßige Verteilung der Emulsion über die Fläche zurückzuführen sein können, sollte die Anzahl der Teilmessungen auf fünf oder mehr erhöht werden. Die Ergebnisse dieser Messungen werden durch Akquisition gemittelt (Abbildung 58).

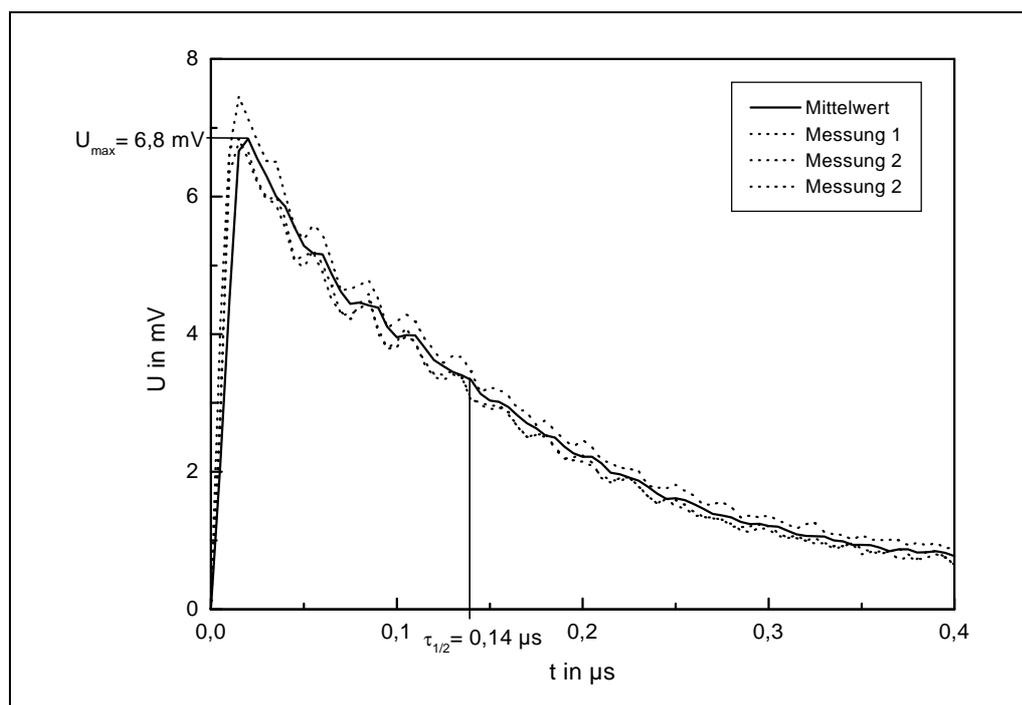


Abb. 58: gemessene und durch Akquisition gemittelte Photo-EMK-Signale einer Probe mit $\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ Mikrokristallen ($\lambda_{\text{exc.}} = 337 \text{ nm}$)

Bei einfachen Signalen können die charakteristischen Parameter (Signalvorzeichen, U_{max} , $\tau_{1/2}$) gleich mittels der Software ermittelt werden. Zeigen die Signale hingegen einen komplizierteren Verlauf, so müssen sie mit kommerzieller Software entsprechend einem kineti-

schon Modells gefittet werden. Die meisten Meßkurven lassen sich jedoch entsprechend einem biexponentiellen Modell auswerten (Abbildung 16).

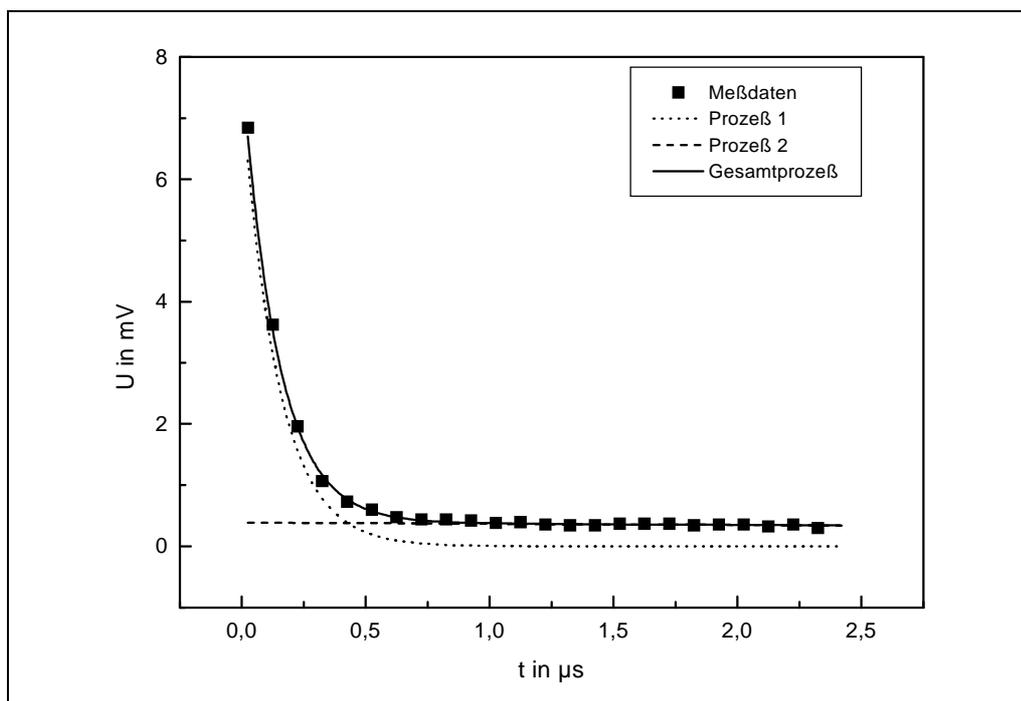


Abb. 59: kinetische Auswertung nach einem biexponentiellen Modell ($\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 337 \text{ nm}$)

Nach diesem Modell erhält man die kinetischen Parameter entsprechend Tabelle 10.

Parameter	A1 in mV	k1 in s^{-1}	A2 in mV	k2 in s^{-1}
Wert	7,51	$6,97 \times 10^6$	0,39	$5,68 \times 10^4$
Fehler	$\pm 0,62$	$\pm 7,51 \times 10^5$	$\pm 0,03$	$\pm 6,9 \times 10^3$

Tab. 10: kinetische Parameter der biexponentiellen Auswertung entsprechend Abbildung 59

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Versuchsplanung und Charakterisierung der Proben

Zur Untersuchung der Auswirkungen von Iodidionen auf die photochemischen und photographischen Eigenschaften von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mischkristallen wurden drei Problemschwerpunkte gebildet:

1. Einfluß der Konzentration von statistisch verteiltem Iodid auf die photochemischen Eigenschaften
2. Es sollten Kristalle mit inhomogen verteiltem Iodid untersucht werden
3. Versuche mit inhomogen verteiltem Iodid variabler Zugabeart an praxisnahen Emulsionen

Als Methoden zur Untersuchung der photochemischen, photoelektrischen und ionischen Eigenschaften wurden Messungen der Tieftemperaturlumineszenz, des dielektrischen Verlustes und der Photo-EMK gewählt.

Bei den für die Arbeit verwendeten Proben handelt es sich durchweg um standardisiert hergestellte photographische Silberhalogenidemulsionen. Alle Proben wurden durch konventionelle Double-Jet-Fällung (Doppeleinlaufverfahren) bei der Agfa-Gevaert AG hergestellt. Entsprechend den Schwerpunkten werden im folgenden die Proben charakterisiert. Eine analoge Kurzübersicht befindet sich auf der dritten Umschlagseite.

7.1.1 Proben mit statistischer Iodidverteilung

Probenbezeichnung	Iodidkonzentration entsprechend Fällungsdaten	Iodidkonzentration durch Röntgenbeugung	Kantenlänge
B00	0 mol%	0 mol%	1,113 μm
A01	1 mol%	1 mol%	0,815 μm
B02	2 mol%	2 mol%	0,892 μm
A03	3 mol%	3 mol%	0,746 μm
B04	4 mol%	4 mol%	0,931 μm
B06	6 mol%	6 mol%	0,664 μm
B08	8 mol%	7 mol%	0,950 μm
B10	10 mol%	9 mol%	0,708 μm

Tab. 11: Übersicht über die Proben mit statistisch verteiltem Iodid

Die wesentlichen Daten der verwendeten Proben mit statistischer Iodidverteilung sind in Tabelle 11 dargestellt. Alle Proben sind streng monodispers (geringe Verteilungsbreite der Kantenlänge) und besitzen eine oktaedrische Kristallform. Am Ende jeder Fällung wurde ein $\text{pAg} = 8$ eingestellt.

7.1.2 Proben mit inhomogener Iodidverteilung

Für diese Untersuchungen wurden ebenfalls streng monodisperse Modellemulsionen mit Iodid in verschiedenen Schichten verwendet. Der Gesamtiodidgehalt ist für alle Proben gleich und beträgt 5 mol%. Die Abbildungen 60 und 61 sollen Aufschluß über den theoretischen Kristallaufbau geben. Zur Untersuchung wurden Proben mit oktaedrischen und kubischen Mikrokristallen herangezogen. Die Kristallform wurde durch elektronenmikroskopische Aufnahmen überprüft. Messungen der Korngrößenverteilung lieferten die Daten über die Kristallgröße und bestätigten die Monodispersität (vgl. Kapitel 4.1, Abbildung 16, 17 und 18).

Alle Angaben zur Strukturierung der Proben (Schichtdicken, lokale Iodidkonzentrationen) sind den Fällungsrezepturen entnommen. Sie stellen Rechengrößen dar und spiegeln deshalb nur die zeitlich nacheinander folgenden Einläufe mit unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung und nicht die wirkliche Iodidverteilung im Kristall wider (vgl. Abbildung 60, 61, 62 und Tabelle 12).

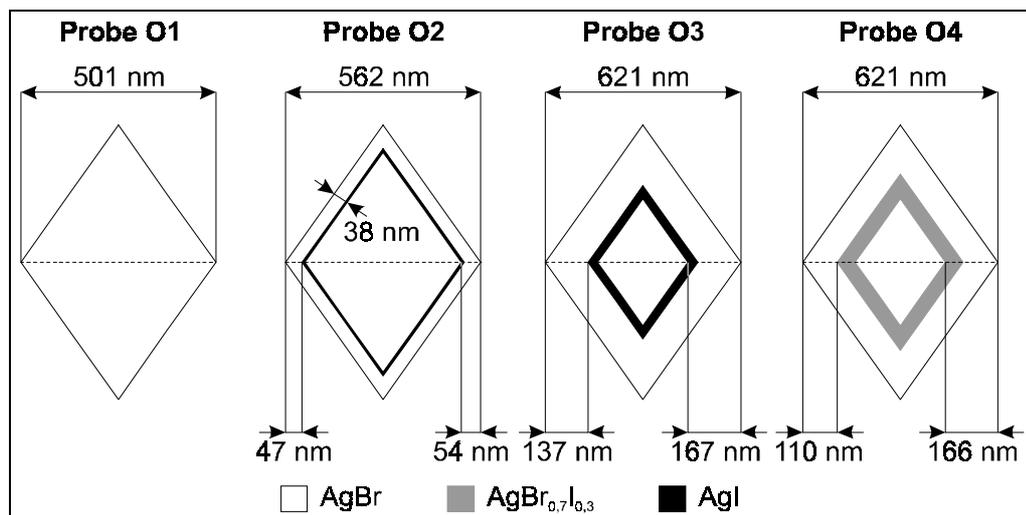


Abb. 60: Schema zur Veranschaulichung des theoretischen Kristallaufbaus entsprechend der Fällungsdaten für Proben mit oktaedrischer Kristallform

Die Versuche wurden so angelegt, daß für jede Kristallform eine Probe ohne, mit oberflächennaher, mit kernnaher und mit ein oder zwei Mischschichten untersucht wurden. Insgesamt zeigten Oktaeder und Kuben dieselben Effekte. Meist traten diese bei den Oktaedern deutlicher hervor. Deshalb wird im folgenden der Schwerpunkt auf die oktaedrischen Kristalle gelegt und dort insbesondere auf die Proben mit oberflächennaher und mit kernnaher Iodidverteilung.

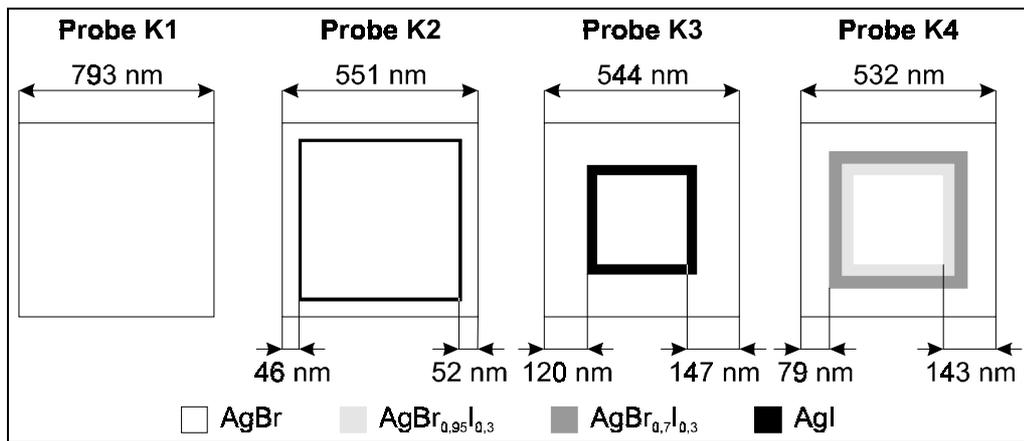


Abb. 61: Schema zur Verdeutlichung des theoretischen Kristallaufbaus entsprechend der Fällungsdaten für Proben mit kubischer Kristallform

7.1.3 Proben mit $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Plättchenkristallen

Bei den verwendeten Proben handelt es sich um Emulsionen mit Plättchenkristallen. Der Gesamtjodidgehalt beträgt 6,3 mol%. Abbildung 62 und Tabelle 12 charakterisieren den Kristallaufbau, welcher für alle Proben konstant gehalten wurde.

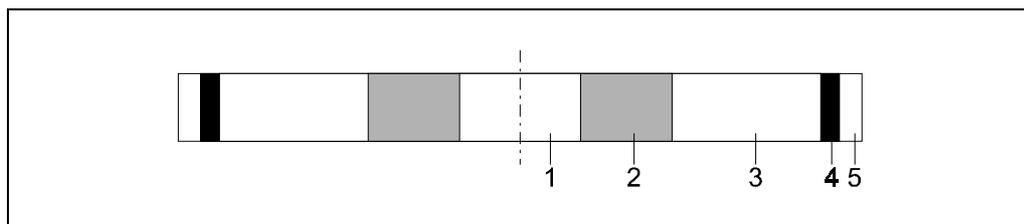


Abb. 62: Schematischer Kristallaufbau der Plättchenkristalle

Nummer	Bezeichnung	Zusammensetzung	% des Gesamtsilbers	Volumen (gemittelt)
1	Kern:	AgBr	15	$V = 0,0428 \mu\text{m}^3$
2	1. Schale:	$\text{AgBr}_{0,9}\text{I}_{0,1}$ (run)	22,7	$V = 0,1080 \mu\text{m}^3$
3	2. Schale:	AgBr	33,2	$V = 0,2130 \mu\text{m}^3$
4	3. Schale:	AgI (dump)	4,1	$V = 0,2260 \mu\text{m}^3$
5	4. Schale:	AgBr	25,2	$V = 0,2410 \mu\text{m}^3$

Tab. 12: Daten zum schematischen Kristallaufbau (Abbildung 62)

Die Proben unterscheiden sich bezüglich der Zugabeart des Iodids. Es galt zu untersuchen inwieweit sich diese auf die Iodidverteilung im Kristall auswirkt bzw. ob man Zugabefehler erkennen kann. Dementsprechend wurde das Iodid entweder herkömmlich durch die Doppeleinlauftechnik oder als vorgefällte Keimemulsion (Mikrat) eingebracht (Tabelle 13).

Probe	1. Schale	3. Schale	Bemerkung
RD1	Mikrat	Mikrat	-
RD2	Mikrat	Mikrat	Zugabefehler
RD3	Ag/I-Doppeleinlauf	Ag/I-Doppeleinlauf	-

Tab. 13: Iodidzugabeverfahren für die verwendeten Proben

7.2 Ergebnisse der Messungen des dielektrischen Verlustes

7.2.1 Einfluß des Kristallhabitus auf den dielektrischen Verlust

Entsprechend den theoretischen Grundlagen (vgl. Kapitel 5.1) zeigt eine Probe, die nur Gelatine enthält, im Bereich zwischen 1 kHz und 13 MHz kein Maximum im Spektrum des dielektrischen Verlustes. Bringt man in diese Gelatineschicht AgBr-Mikrokristalle ein, so weist das DV-Spektrum einen deutlichen Peak auf.

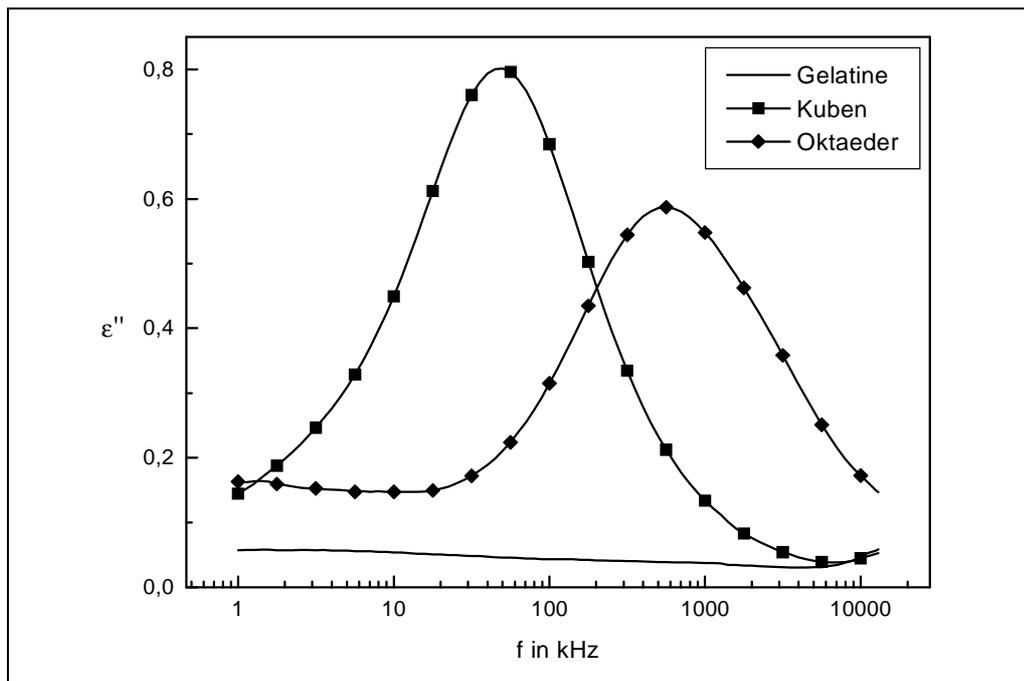


Abb. 63: DV-Signale von Gelatine, AgBr-Kuben ($a_K = 1 \mu\text{m}$) und AgBr-Oktaeder ($a_K = 1 \mu\text{m}$)

Form und Frequenz am Maximum (f_{max}) des Peaks werden sehr stark durch die Kristallform beeinflusst. Bei gleicher Kantenlänge der Kristalle ist die Frequenz am Peakmaximum bei oktaedrischen deutlich höher als bei kubischen Mikrokristallen. Als Ursache sind die unterschiedlichen Kristalloberflächen - (111)-Flächen für Oktaeder und (100)-Flächen für Kuben - und die damit verbundenen Änderungen der Konzentration an Zwischengittersilberionen anzusehen (vgl. Kapitel 3.3). [22]

Außerdem zeigt das DV-Spektrum der Oktaeder einen deutlich asymmetrischen Peak. Eine inhomogene Verteilung der Zwischengittersilberionen im Kristall wird hierfür als Ursache angesehen (bulk/subsurface-Modell, vgl. Kapitel 5.1.4). Bei den Kuben unterscheidet sich die aufgrund der (100)-Flächen niedrigere Oberflächenleitfähigkeit nicht so deutlich von der Kernleitfähigkeit, eine Asymmetrie des DV-Signals ist deshalb kaum zu beobachten.

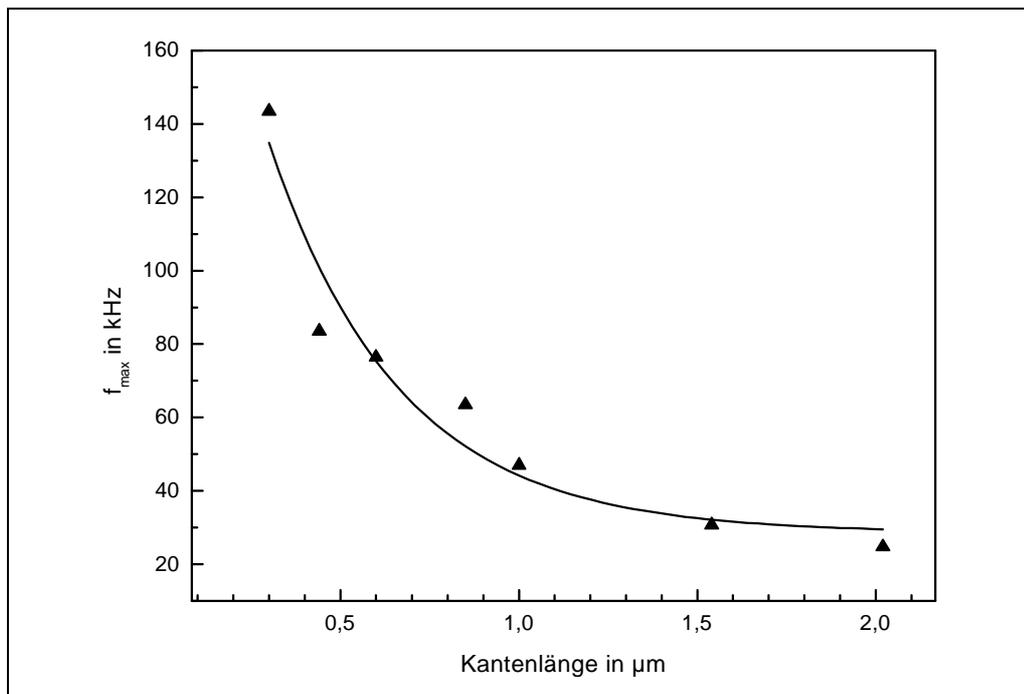


Abb. 64: Einfluß der Korngröße auf die Ionenleitfähigkeit (AgBr-Kuben)

Tiefere Untersuchungen von kubischen Kristallen mit variabler Größe zeigen aber ebenfalls einen Einfluß auf die f_{max} -Werte: Mit zunehmender Kantenlänge sinkt die Maximumfrequenz (Abbildung 64). Dieser Effekt ist gut mit dem subsurface/bulk-Modell vereinbar, denn je kleiner der Kristall, desto größer wird seine Oberfläche im Verhältnis zum Volumen. Sehr kleine Kristalle bestehen quasi nur aus oberflächennahem Bereich. Die Debye-Länge bewegt sich dann in der Größenordnung der Kristallgröße (Abbildung 65). Somit steigt die über den ganzen Kristall gemittelte Konzentration der Zwischengittersilberionen mit abnehmender Kantenlänge an.

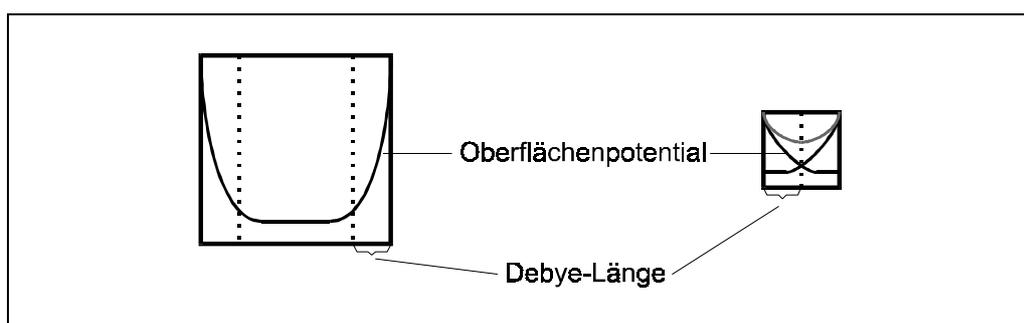


Abb. 65: Oberflächenpotential und Debye-Länge bei einem großen und einem kleinen Kristall

Verändert man das Verhältnis von Gelatine zu AgX bei einer Probe, so erhält man DV-Spektren entsprechend Abbildung 66. Die Peakhöhe steht danach in direktem Zusammenhang mit dem AgX-Gehalt der Probe. Je mehr AgX die Probe enthält, desto höher ist der dielektrische Verlust. Trägt man die Peakhöhe aus Abbildung 66 gegen die Konzentration an AgBr auf, so erhält man eine lineare Korrelation (Abbildung 67).

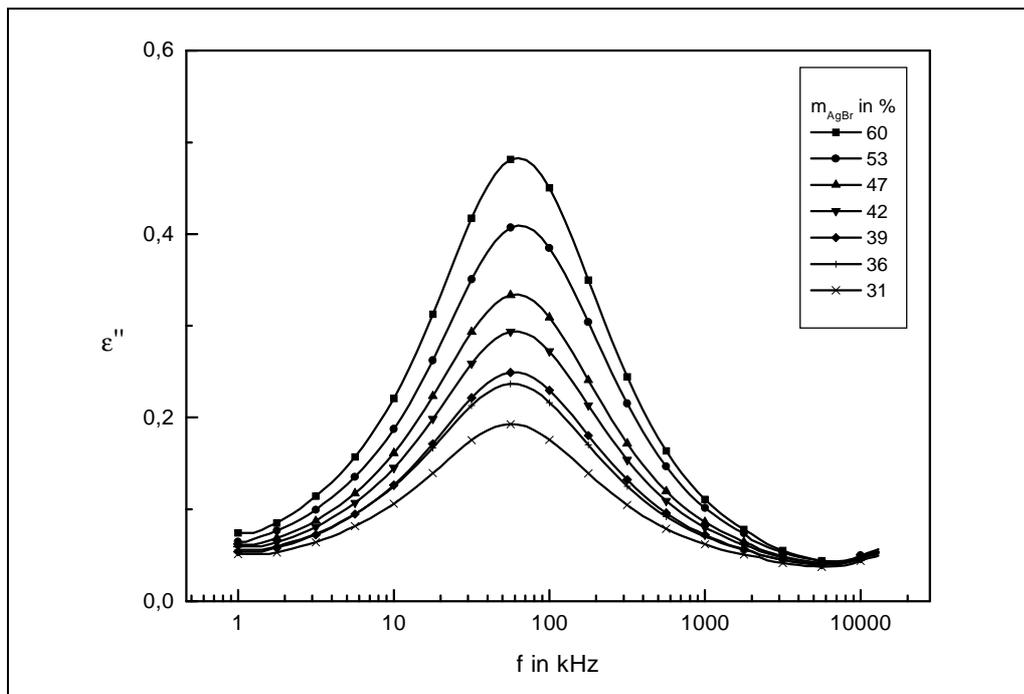


Abb. 66: DV-Spektrum einer Probe (AgBr-Kuben) in Abhängigkeit vom AgBr-Gehalt

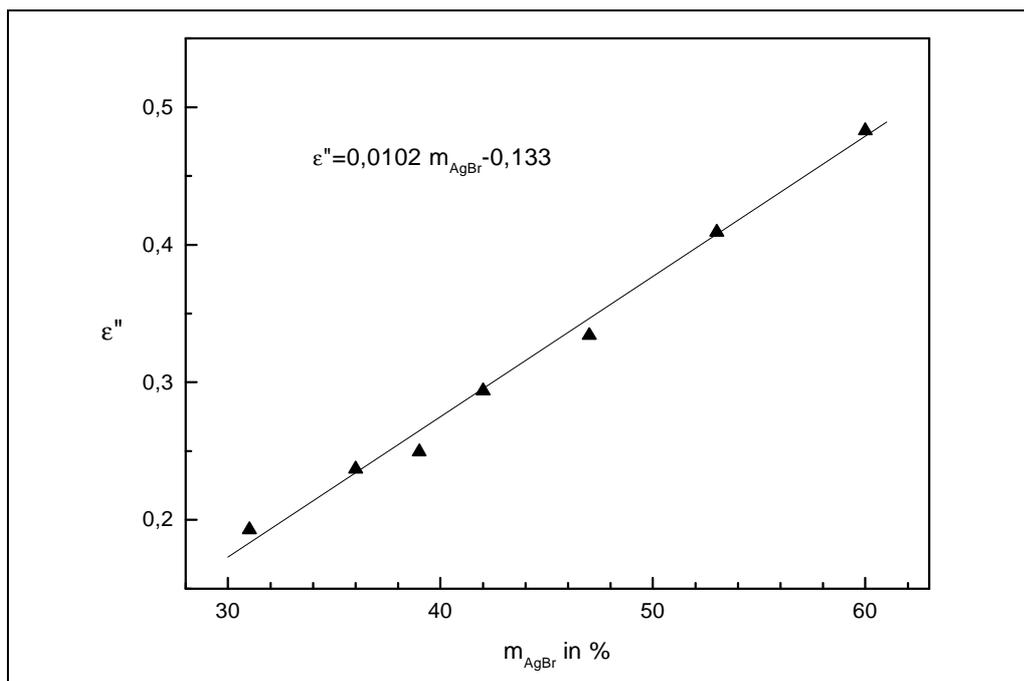


Abb. 67: f_{\max} aufgetragen gegen die AgBr-Konzentration in Masse-%

Mischt man zwei verschiedene Proben, z.B. eine Probe mit oktaedrischen und eine mit kubischen Kristallen, so setzt sich das Gesamtsignal additiv aus den einzelnen Signalen zusammen. Je nach Mischungsverhältnis tritt dabei das eine oder das andere Signal stärker hervor (Abbildung 68). Derartig klare Funktionalitäten für ϵ'' waren bei AgX-Emulsionen bisher nicht bekannt.

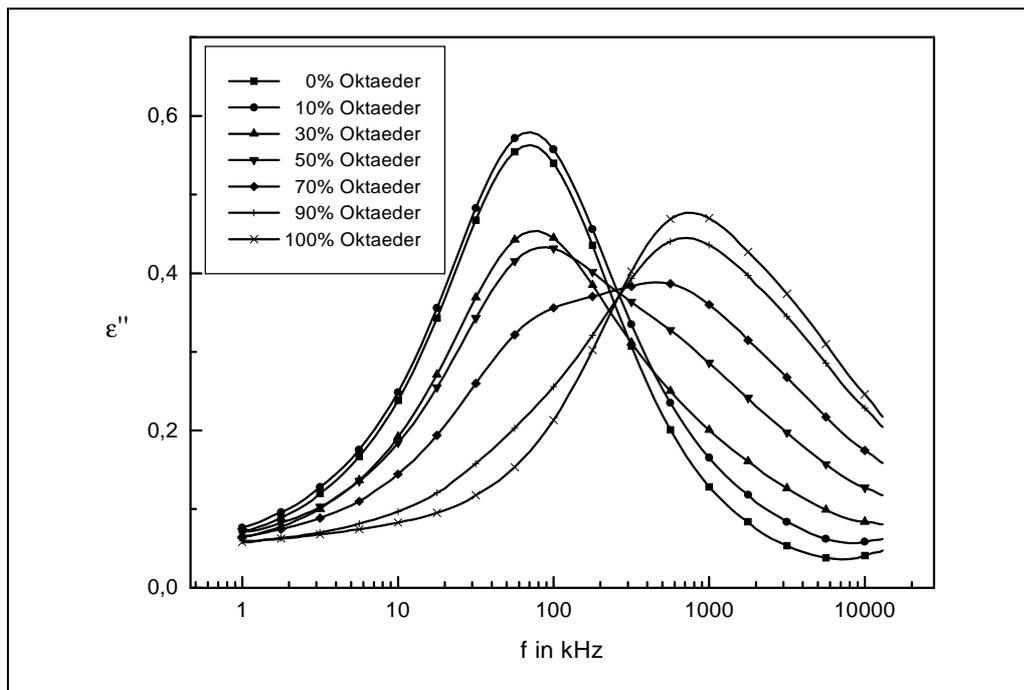


Abb. 68: DV-Spektren einer Probe mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis von oktaedrischen und kubischen Kristallen

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Schlußfolgerungen von GRANZER und HEIECK [67] aus der Theorie von PAULY und SCHWAN [63], daß Signale inhomogener Dielektrika nur durch eine aufwendige mathematische Homogenisierung (vgl. Kapitel 5.1.5) beschreibbar sind und sich nicht additiv zusammensetzen.

Offensichtlich scheint dies aber unter bestimmten Bedingungen doch in guter Näherung möglich zu sein.

Peakentfaltung erlaubt also Rückschluß auf die Zusammensetzung von Mischemulsionen. Bei inhomogenen Kristallen sollte sich das Gesamtsignal ebenfalls in die den unterschiedlichen Zonen zuordenbare Teilsignale zerlegen lassen.

7.2.2 Einfluß von statistisch verteiltem Iodid auf die Ionenleitfähigkeit

Abbildung 69 zeigt die Meßkurven des dielektrischen Verlustes von Emulsionen mit unterschiedlichem Iodidgehalt. Die DV-Spektren weisen bei 0 mol% Iodid einen leicht asymmetrischen Peak auf, der mit zunehmendem Iodidgehalt zu höheren Frequenzen verschoben und breiter wird. Zerlegt man das Spektrum durch Peaktrennung, so erhält man zwei symmetrische Peaks, die beide mit ansteigender Iodidkonzentration zu höheren Frequenzen verschoben werden. Dabei wird der hochfrequente Peak wesentlich stärker verschoben als der niederfrequente.

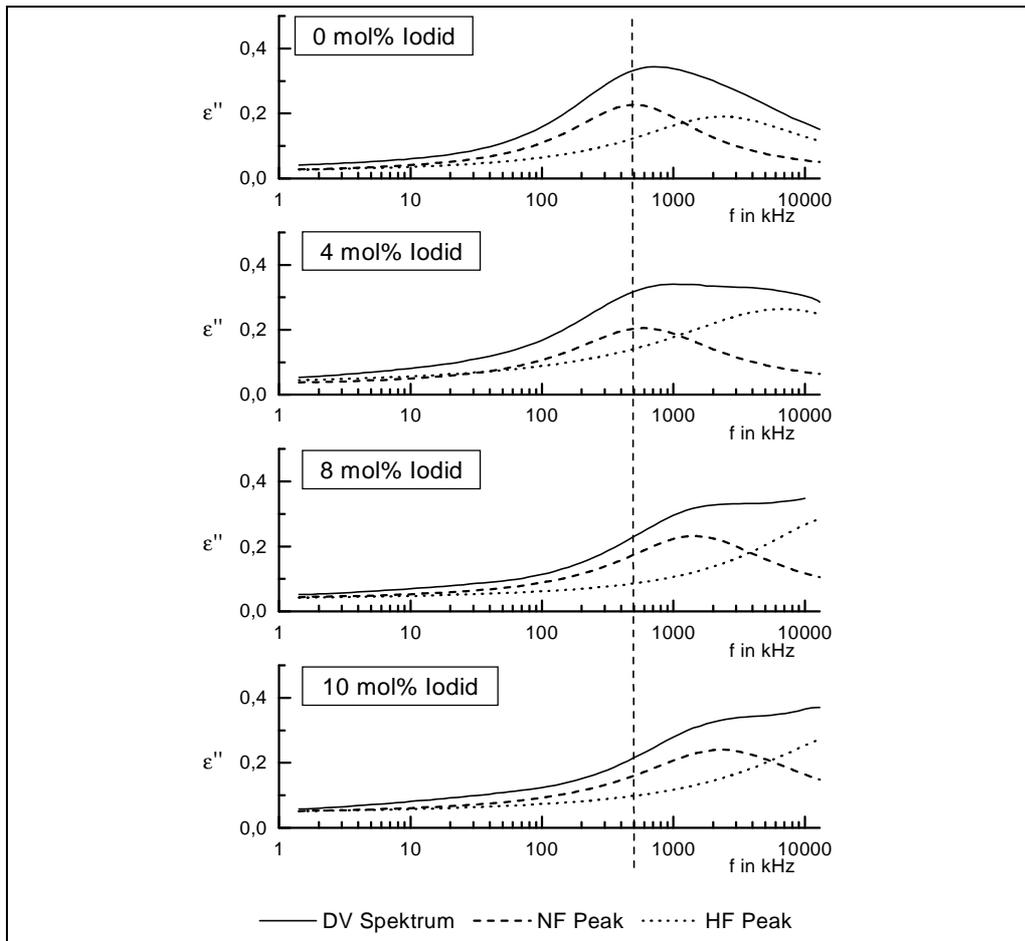


Abb. 69: DV-Spektren sowie berechnete NF- und HF-Peaks in Abhängigkeit vom Iodidgehalt einer $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Emulsion mit oktaedrischen Mikrokristallen

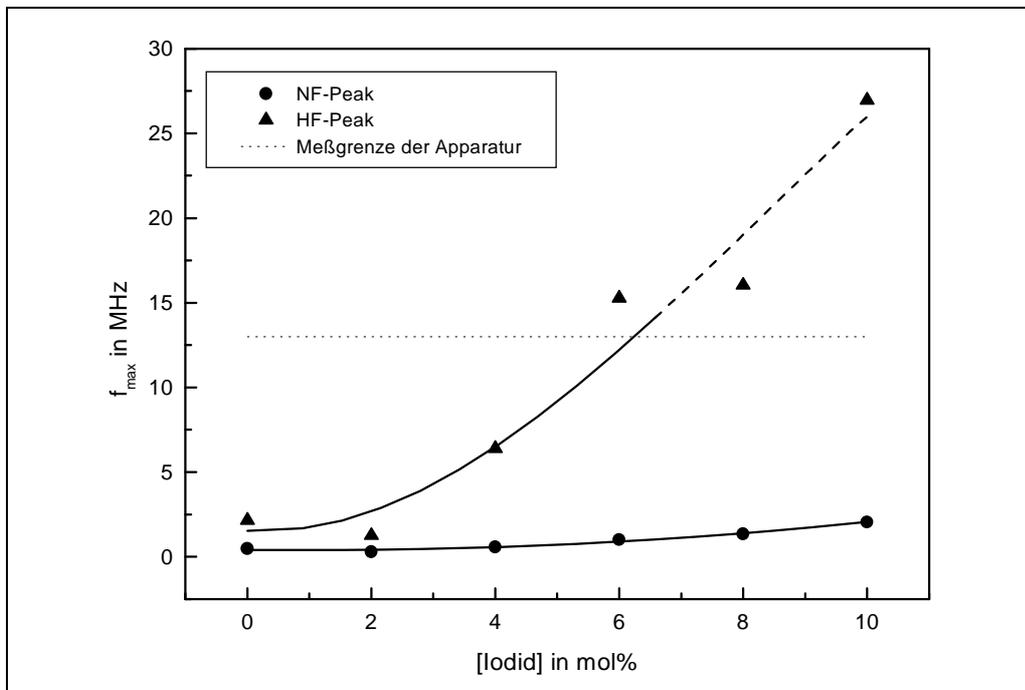


Abb. 70: Einfluß der Iodidkonzentration auf die Kern- und Oberflächenionenleitfähigkeit von oktaederförmigen $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen (f_{\max} -Werte durch Peakentfaltung ermittelt)

Abbildung 70 verdeutlicht den unterschiedlichen Einfluß des Iodidgehaltes auf beide Peaks. Der hochfrequente Peak wird so stark verschoben, daß sein Maximum bereits ab 6 mol% Iodid außerhalb des Meßfensters der Apparatur liegt. Aufgrund der wenigen Meßpunkte und der starken Streuung im Konzentrationsbereich von 6 bis 10 mol% Iodid, ist der extrapolierte Kurvenverlauf gestrichelt dargestellt.

Um das Verhalten der beiden Peaks besser hervorzuheben, wurden entsprechend Gleichung 36 relative f_{\max} -Werte ermittelt.

$$f_{\text{rel}} = \frac{f}{f_{\max,0}} \quad \text{Gl. 36}$$

f_{rel} relative Maximumfrequenz $f_{\max,0}$ Maximumfrequenz für $[I] = 0$
 f variable Maximumfrequenz

Deren Auftragung gegen die Iodidkonzentration (Abbildung 71) zeigt, daß auch der f_{\max} -Wert des niederfrequenten Peaks mit zunehmendem Iodidgehalt deutlich ansteigt. Bei beiden Peaks kann wegen des sehr ähnlichen Kurvenverlaufs auf denselben wirkenden Effekt gefolgert werden. Allerdings ist der Anstieg der Maximumfrequenz beim HF-Peak etwa dreimal größer als beim NF-Peak.

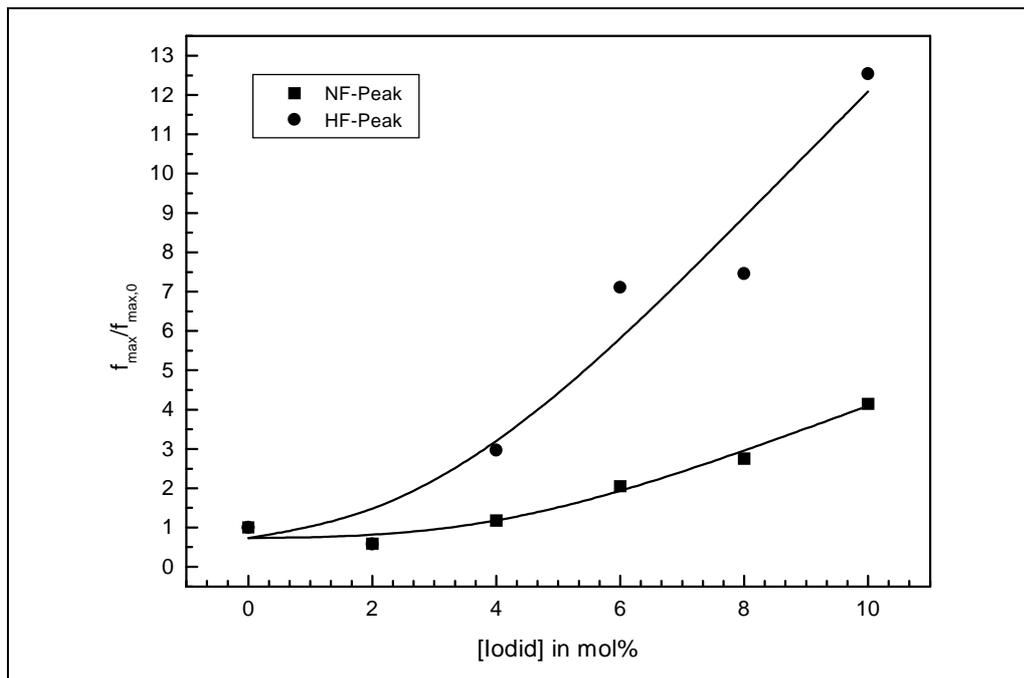


Abb. 71: Abhängigkeit der reduzierten f_{\max} -Werte (durch Peakentfaltung ermittelt) von der Iodidkonzentration (oktaederförmige $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen)

Zur Erklärung des Verhaltens der ionischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration an statistisch im Kristall verteiltem Iodid muß das Oberflächen-/Kernleitfähigkeitsmodell herangezogen werden (vgl. Kapitel 5.1.4). Dementsprechend wird der Kristall in zwei Zonen unterschiedlicher Leitfähigkeit - den Kernbereich und den

Oberflächenbereich - eingeteilt. Die Aktivierungsenergie für den Übergang eines Gittersilberions auf einen Zwischengitterplatz ist an der Oberfläche wesentlich niedriger als im Kern (vgl. Kapitel 3.3). Deshalb ist zu erwarten, daß die Ag_i^+ -Konzentration an der Oberfläche größer ist. Also ordnet man der Oberfläche den HF-Peak und dem Kernbereich den NF-Peak zu.

Mit steigender Iodidkonzentration steigt auch die Ag_i^+ -Konzentration in beiden Bereichen an. Gründe für dieses Verhalten sind das Aufweiten des Kristallgitters beziehungsweise das Einbringen von Störstellen. Beides findet sowohl im Kristallinneren als auch an der Oberfläche statt.

An der Oberfläche wird die Ionenleitfähigkeit zusätzlich noch vom Oberflächenpotential beeinflusst. Entsprechend Kapitel 3.3 ist dieser Einfluß insbesondere bei oktaedrischen Kristallen (111-Oberflächen) sehr groß. Somit zeigt der Einbau von Iodid im Oberflächenbereich eine wesentlich stärkere Wirkung (Steigerung der Ionenleitfähigkeit) als im Kernbereich.

7.2.3 Einfluß von spektralen Sensibilisatoren auf die Ionenleitfähigkeit von Proben mit statistischer Iodidverteilung

Die Adsorption von Farbstoffen ist im Rahmen der spektralen Sensibilisierung von essentieller Bedeutung für die moderne Farbphotographie (vgl. Kapitel 4.3). STEIGER [104] zeigt in seinen Untersuchungen, daß der Einbau von Iodid in den AgBr-Kristall die Adsorption von Farbstoffen auf der Kristalloberfläche beeinflusst.

In diesem Zusammenhang war es von Interesse zu untersuchen, wie sich die Adsorption von spektralen Sensibilisatoren auf die Oberflächen- und Kernleitfähigkeit von den oktaedrischen $AgBr_{1-x}I_x$ -Kristallen mit statistischer Iodidverteilung auswirkt. Als Farbstoff fand der in Abbildung 72 gezeigte Hauptrotsensibilisator entsprechende Verwendung.

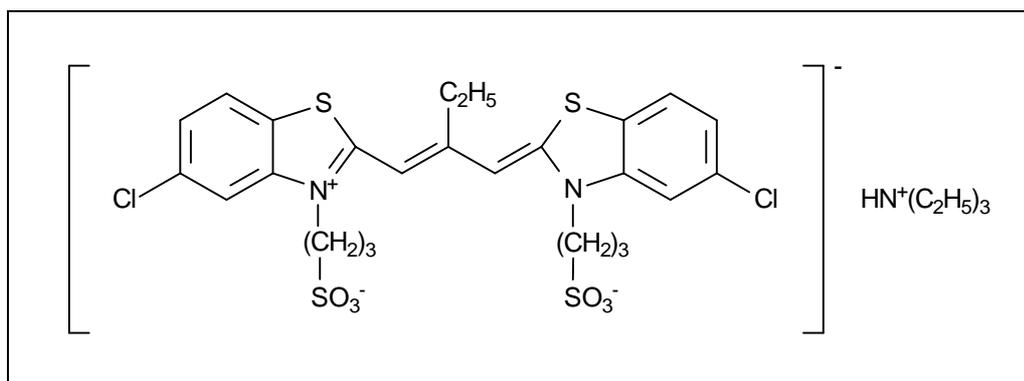


Abb. 72: Struktur des verwendeten Hauptrotsensibilisatorfarbstoffes

Im folgenden wird die Konzentration des Farbstoffes als prozentuale Oberflächenbedeckung (OFB) angegeben. Diese Angabe bezieht sich auf die zugegebene Farbstoffmenge. Es

wird angenommen, daß der Farbstoff vollständig und mit seiner vollen Fläche als monomolekulare Schicht auf den Kristall aufzieht.

SCHMIDT [105] zeigt, daß die auf dieser Basis berechneten Werte mit den tatsächlich adsorbierten Mengen in guter Näherung übereinstimmen. Bei den verwendeten oktaedrischen Kristallen mit einer Kantenlänge von einem Mikrometer entsprechen 100 % OFB 342 μmol Farbstoff pro mol Silber.

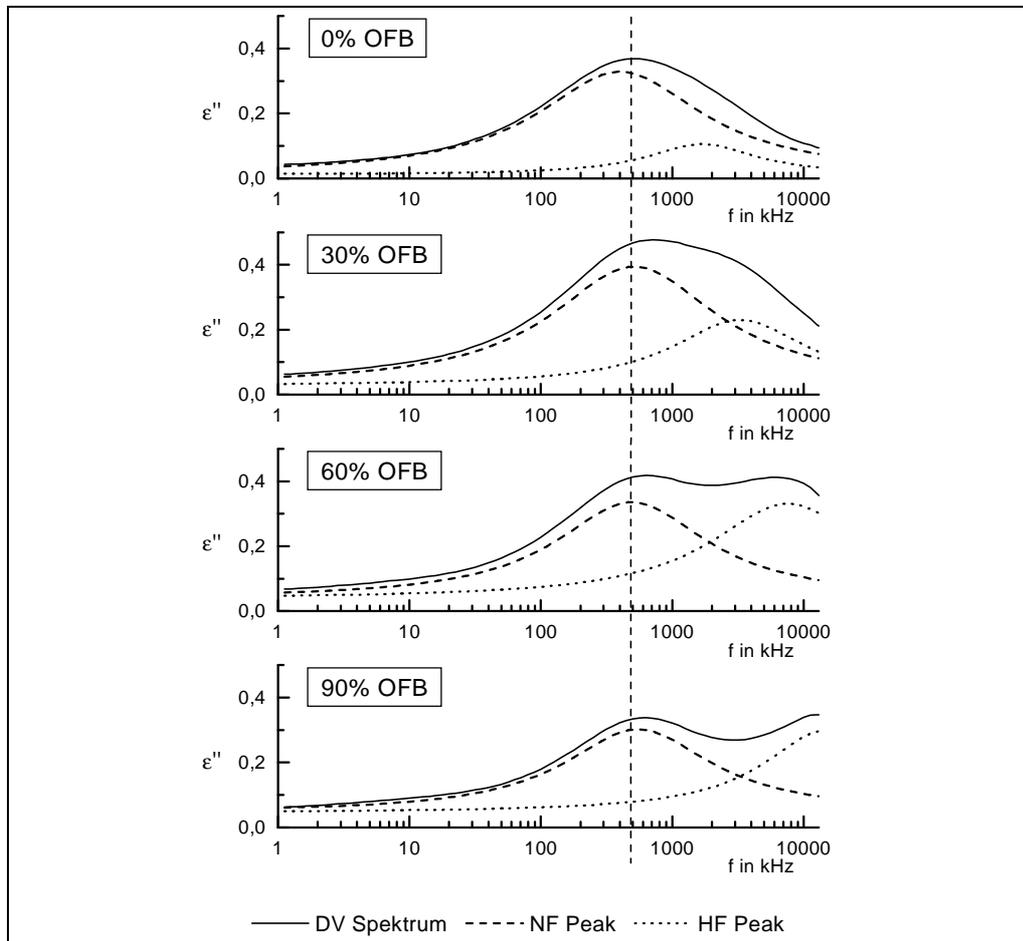


Abb. 73: Einfluß von Farbstoffadsorption auf das DV-Spektrum einer Probe mit AgBr-Oktaedern

Aus Abbildung 73 geht hervor, daß auch die Adsorption des Farbstoffes an der Kristalloberfläche das DV-Spektrum sehr stark beeinflusst. Mit zunehmender Farbstoffkonzentration wird der Peak breiter, bis bei hohen Konzentrationen ein deutliches Aufspalten in zwei Peaks zu beobachten ist. Die numerisch ermittelten Peaks zeigen allerdings im Vergleich zur Iodidabhängigkeit ein anderes Verhalten. Während der HF-Peak mit zunehmender Farbstoffmenge ebenfalls stark zu höheren Frequenzen verschoben wird, bleibt der NF-Peak nahezu konstant (Abbildung 74).

Die stark gespreizte Darstellung in Abbildung 75 beweist, daß auch der NF-Peak nicht unbeeinflusst bleibt. Allerdings ändert er erst bei sehr hohen Sensibilisatorkonzentrationen seine Position geringfügig, und zwar genau dann, wenn der Anstieg des HF-Peaks wieder

abnimmt. Offensichtlich werden oberhalb einer Oberflächenbelegung von $c_{OF} \cong 80\%$ von der Oberfläche verstärkt Ag_i^+ -Ionen in den Kern gebracht.

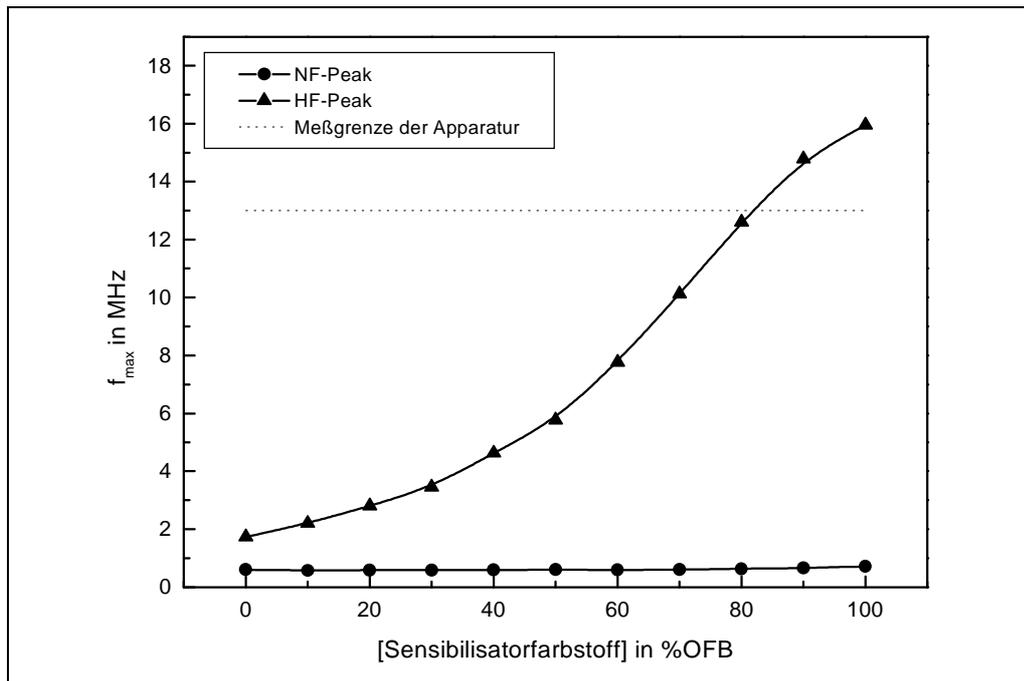


Abb. 74: Einfluß der Konzentration des adsorbierten Sensibilisatorfarbstoffes (vgl. Abbildung 72) auf die Kern- und Oberflächenionenleitfähigkeit von oktaedrischen AgBr-Mikrokristallen ($a_k = 1 \mu m$)

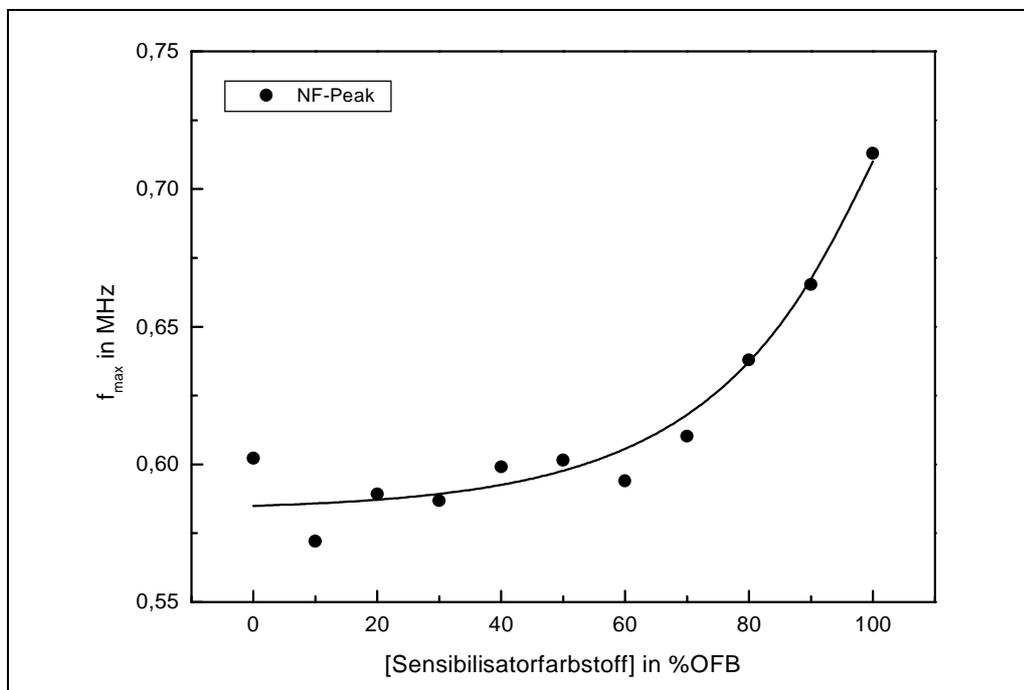


Abb. 75: Einfluß der Sensibilisatorkonzentration auf die Kernionenleitfähigkeit von oktaedrischen AgBr-Mikrokristallen ($a_k = 1 \mu m$, Sensibilisator entsprechend Abbildung 72)

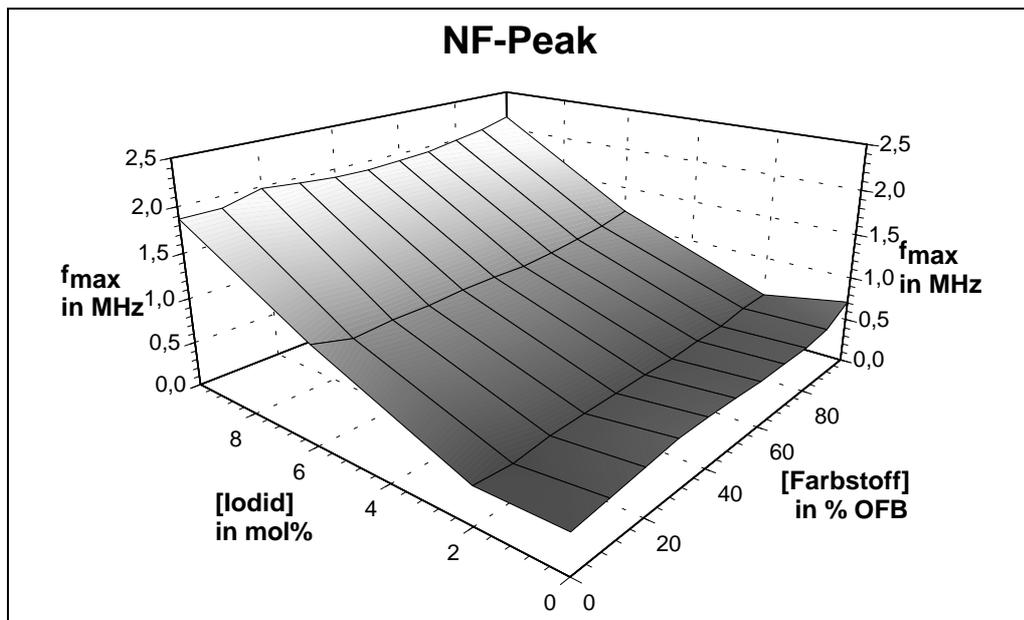


Abb. 76: Verhalten des NF-Peaks in Abhängigkeit von der Iodid- und Sensibilisatorkonzentration (oktaedrische $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristalle, $a_K = 1 \mu\text{m}$)

In einem dreidimensionalen Diagramm lassen sich der Einfluß des spektralen Sensibilisators und des statistisch verteilten Iodids auf die Kern- und Oberflächenionenleitfähigkeit einer Probe mit oktaedrischen Mikrokristallen gemeinsam darstellen (Abbildung 76 und 77).

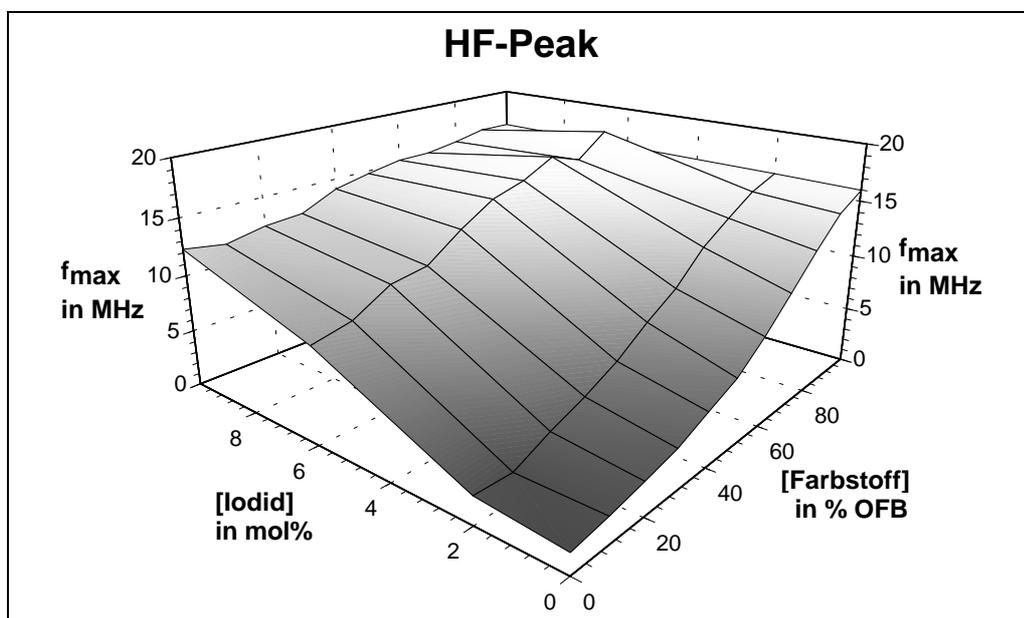


Abb. 77: Verhalten des HF-Peaks in Abhängigkeit von der Iodid- und Sensibilisatorkonzentration (oktaedrische $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristalle, $a_K = 1 \mu\text{m}$)

Bei allen Proben wurde ein HF- und ein NF-Peak gefunden. Diese zeigen allerdings ein gänzlich unterschiedliches Verhalten. Mit steigendem Iodidgehalt steigt auch die Ionenleitfähigkeit des NF-Peaks, während der Farbstoff diese kaum beeinflusst (Abbildung 76). Nur

bei sehr hohen Farbstoffkonzentrationen ist auch hier ein sehr geringer Anstieg der Ionenleitfähigkeit zu erkennen.

Im Gegensatz dazu wird der HF-Peak gleichermaßen von Iodid und Sensibilisator beeinflusst. Mit steigenden Konzentrationen (sowohl Iodid als auch Sensibilisator) steigt die Ionenleitfähigkeit zunächst rapide an und strebt dann einem Grenzwert entgegen (Abbildung 77).

Diese Ergebnisse stützen die Theorie, wonach sich die Ionenleitfähigkeit von Silberhalogeniden in Kern- und Oberflächenleitfähigkeit aufteilt.

Der Einfluß von adsorbierten Farbstoffen wirkt sich hauptsächlich auf die Oberflächenleitfähigkeit und damit auf den HF-Peak aus. Erst bei hohen Farbstoffkonzentrationen konnte ein sehr geringer Einfluß auf die Kernleitfähigkeit nachgewiesen werden.

Durch den homogenen Einbau von Iodid in den gesamten AgBr-Kristall kann man die Kern- und die Oberflächenleitfähigkeit direkt beeinflussen. Das zeigt sich deutlich in dem vergleichbaren Effekt auf den NF- sowie den HF-Peak (vgl. Abbildung 71).

7.2.4 Ionenleitfähigkeitsuntersuchungen an mit Iodid konvertierten AgBr-Mikrokristallen

Versetzt man eine Probe mit oktaedrischen AgBr-Mikrokristallen nach der Fällung mit Kaliumiodidlösung, so findet an der Kristalloberfläche aufgrund des niedrigeren Löslichkeitsproduktes von Silberiodid (bei 20°C: $K_{L, AgBr} = 5,0e-13 \text{ mol}^2/l^2$; $K_{L, AgI} = 8,5e-17 \text{ mol}^2/l^2$) ein Austausch des Halogenids statt (Konvertierung). Dementsprechend sollten sich konvertierte Emulsionen bezüglich ihrer Ionenleitfähigkeit grundsätzlich anders verhalten als Proben mit gleicher Menge an statistisch im Kristall verteiltem Iodid.

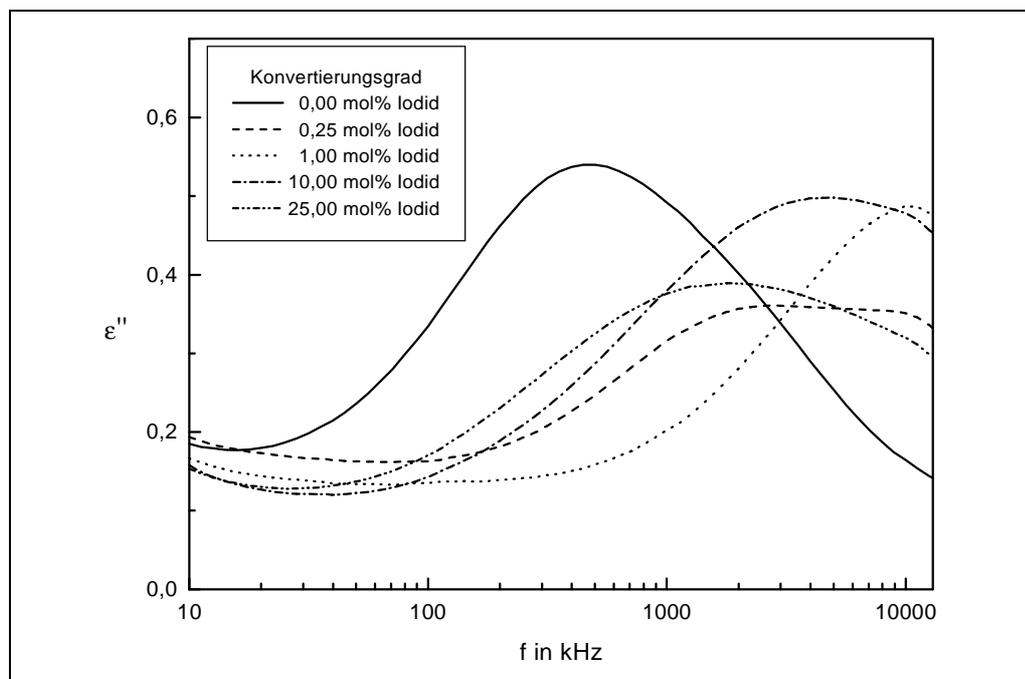


Abb. 78: Einfluß der Konvertierung auf das DV-Spektrum einer Probe mit oktaedrischen AgBr-Mikrokristallen ($a_K = 1 \mu\text{m}$)

Abbildung 78 bestätigt diese Vermutung. Die unkonvertierte Probe zeigt den für AgBr-Oktaeder typischen leicht asymmetrischen Peak. Aber schon beim Zusatz von geringen Mengen Iodid wird dieser stark zu höheren Frequenzen verschoben, so daß er bei einem Iodidgehalt von 1 mol% schon im Bereich der Meßgrenze der Apparatur von 13 MHz liegt. Bei Iodidkonzentrationen ab 10 mol% verschiebt sich der Peak allerdings wieder zu kleineren Frequenzen.

Im Unterschied zu den Proben mit statistischer Iodidverteilung wird bei den Konvertierungen kein so deutliches Doppelpeakverhalten beobachtet. Bei niedrigen Iodidkonzentrationen tritt der bereits beschriebene asymmetrische Peak auf. Dieser verbreitert sich auch bei geringen Mengen an Iodid, was auf das Vorhandensein eines zweiten Peaks schließen läßt. Wird der Iodidgehalt weiter erhöht, so kommt es sofort zu einer drastischen Verschiebung des HF-Peaks, so daß er ganz oder teilweise außerhalb des Meßbereichs liegt. Der HF-Peak kann also ansatzweise nur bei wenigen Proben beobachtet werden. Deshalb wird im weiteren nur das Verhalten des niederfrequenten Peaks diskutiert.

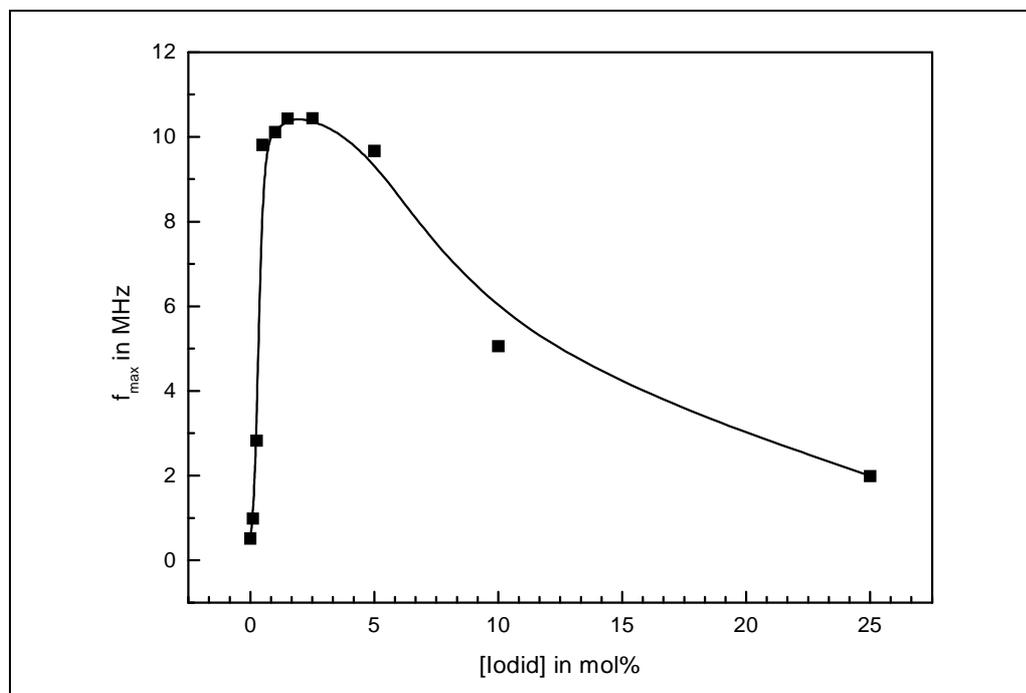


Abb. 79: Einfluß der Konvertierung auf die f_{\max} -Werte einer Probe mit oktaedrischen AgBr-Mikrokristallen ($a_K = 1\mu\text{m}$)

Abbildung 79 stellt die f_{\max} -Werte in Abhängigkeit vom Konvertierungsgrad dar. Mit steigender Iodidkonzentration wächst auch f_{\max} rasch, erreicht ein Maximum und fällt daraufhin wieder langsam ab. Der sehr schnelle Anstieg der Leitfähigkeit im Vergleich zur statistischen Iodidverteilung ist noch einfach zu verstehen. Da das Iodid nur an der Oberfläche angreift, ist die lokale Konzentration dort wesentlich höher, als wenn sich die gleiche Menge über den gesamten Kristall verteilt. Das Absinken der Leitfähigkeit nach dem Ma-

ximum bei 2,5 mol% Iodid ist aber mit der Vorstellung eines einfachen Halogenidaustausches vorerst nicht vereinbar.

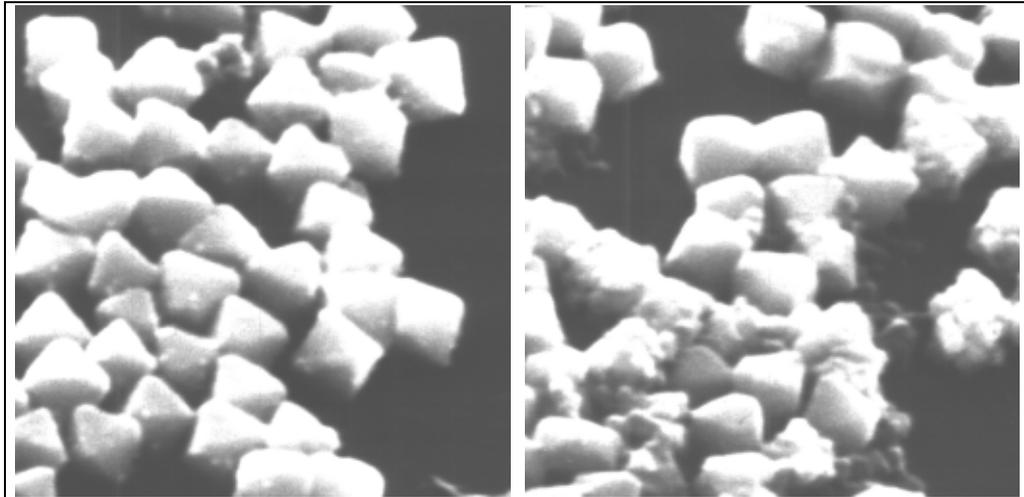


Abb. 80: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von oktaedrischen AgBr-Kristallen, konvertiert mit 5 mol% (links) und mit 25 mol% Iodid (rechts)

Untersucht man die Kristallform mittels Elektronenmikroskopie, so stellt man unterhalb einer Iodidkonzentration von 5 mol% keine sichtbaren Änderungen der Kristallform fest. Die Veränderungen an den Kristalloberflächen sind offenbar so gering, daß sie mit dem verwendeten Elektronenmikroskop nicht erfassbar sind. Ab 5 mol% Iodid zeigen sich an den reaktiven Stellen (Ecken, Kanten, Oberflächendefekte) kleine Aufwachsungen (Abbildung 80 links). Bei 25 mol% Iodid sind diese Aufwachsungen schon wesentlich größer. Zusätzlich zeigt Abbildung 80 (rechts) aber auch, daß sich die Kristallform ändert. Die Kristalle werden teilweise angelöst.

Beide Bilder verdeutlichen allerdings auch ein Problem der Konvertierung. Während einige Kristalle starke Veränderungen aufweisen, scheinen andere nicht angegriffen zu werden. Zwar wird mit zunehmendem Konvertierungsgrad auch die Anzahl der angegriffenen Kristalle größer, die Konvertierung läuft aber nicht an allen Kristallen gleichartig ab.

Bei den Aufwachsungen scheint es sich um Ergebnisse eines Umlöseprozesses zu handeln. Das konnte durch röntgendiffraktometrische Messungen konvertierter Kristallfraktionen bewiesen werden (Abbildung 81).

Unabhängig vom Konvertierungsgrad ist bei allen Diffraktogrammen eine reine Bromidphase zu erkennen. Unterhalb einer Zugabe von 2,5 mol% Iodid sind keine weiteren Phasenbildungen nachweisbar. Erst ab 2,5 mol% erscheint eine reine Iodidphase und ab 5 mol% eine iodidreiche Mischphase.

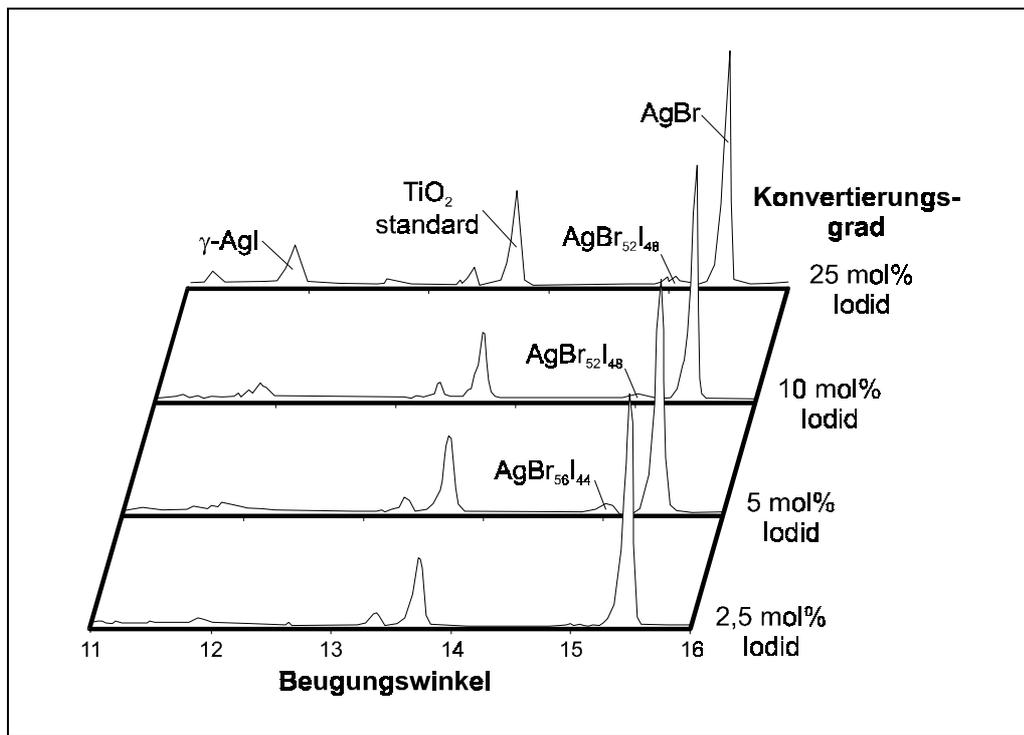


Abb. 81: Röntgendiffraktogramme konvertierter Kristallfraktionen in Abhängigkeit vom Konvertierungsgrad [106]

SUGIMOTO und MIYAKE [37, 38] untersuchten die Konvertierung von Silberchlorid mit Bromid und formulierten eine detaillierte Theorie zum Austauschmechanismus. Wendet man die Erkenntnisse dieser Theorie auf die Konvertierung von Silberbromid mit Iodid an, so lassen sich die Beobachtungen mit folgendem Drei-Stufen-Mechanismus erklären [106]:

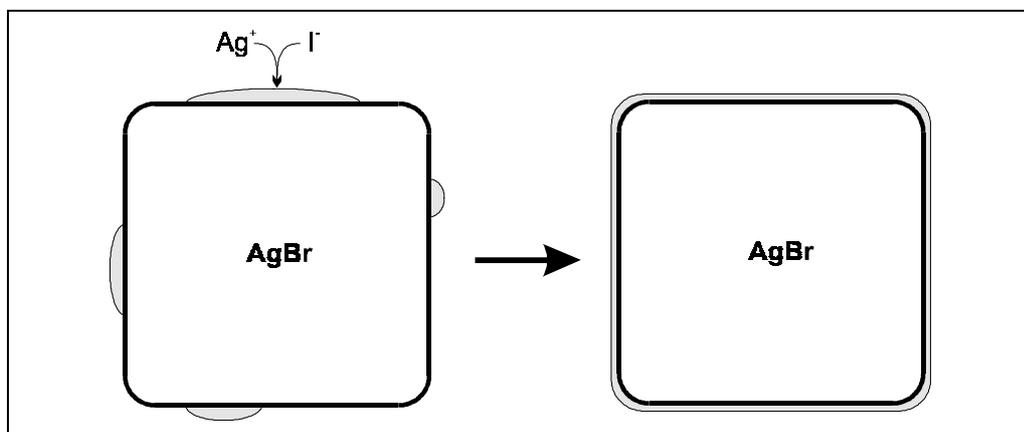


Abb. 82: Erster Schritt der Konvertierung

- Bei geringen Iodidkonzentrationen werden die zugegebenen Iodidionen und die Silberionen aus der Lösung auf die Kristalloberfläche aufgefällt. Dort bilden sie kleine Silberiodidinseln bis hin zu einer sehr dünnen aber vollständigen AgI-Schicht. Die Iodidionen dringen teilweise in das Bromidgitter ein und weiten dieses auf. Dieser Schritt erscheint in Abbildung 79 als steiler Anstieg von f_{max} . Zum Nachweis durch Elektronenmikroskopie bzw. Röntgendiffraktometrie ist diese Schicht allerdings viel zu dünn.

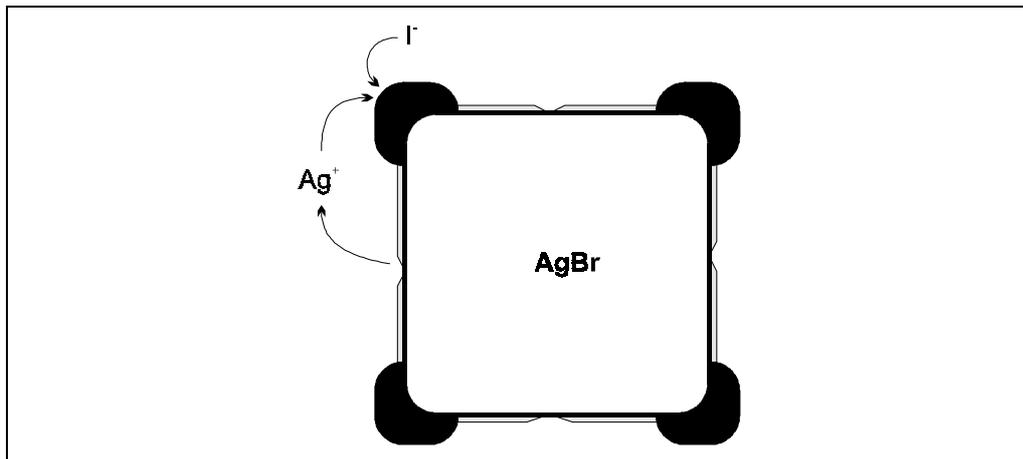


Abb. 83: Zweiter Schritt der Konvertierung

- Steigt die Iodidkonzentration in der Lösung, so wird der Kristall angegriffen. Die dabei in Lösung gehenden Iodoargentat-Ionen scheiden sich an den reaktivsten Stellen der Kristalle - den Ecken und Kanten - als reine Silberiodidphase ab. Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind deutliche Aufwachsungen zu erkennen und die Röntgendiffraktogramme weisen eine reine Silberiodidphase nach. Weil die Ionenleitfähigkeit dieser Phase so hoch ist, daß sie außerhalb des Meßfensters der DV-Apparatur liegt, wird sie im DV-Spektrum nicht beobachtet.

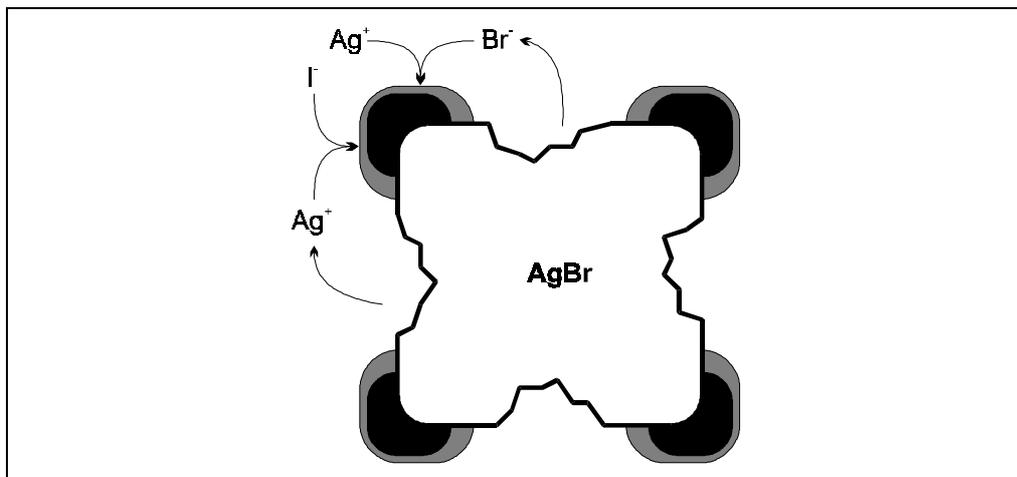


Abb. 84: Dritter Schritt der Konvertierung

- Oberhalb einer Iodidkonzentration von 5 mol% weiten sich die Auflösungs Vorgänge an der Kristalloberfläche weiter aus. Dabei wird insbesondere die im ersten Schritt entstandene Phase wieder aufgelöst. Dieser Vorgang macht sich durch ein Absenken der Ionenleitfähigkeit bemerkbar. Gleichzeitig entsteht eine neue $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Phase mit hohem Iodidgehalt ($x \approx 0,5$) an den Kristallecken. Diese ist sowohl elektronenmikroskopisch als auch durch Röntgendiffraktometrie nachweisbar. Die Ionenleitfähigkeit dieser Phase ist ebenfalls zu hoch für das Meßfenster der DV-Apparatur.

7.2.5 Einfluß des Sensibilisatorfarbstoffs auf die Ionenleitfähigkeit von mit Iodid konvertierten AgBr-Kristallen

Aufgrund des durch STEIGER [104] beschriebenen Einflusses der Iodidkonzentration auf das Adsorptionsverhalten von Sensibilisatorfarbstoffen wurde analog zu den Untersuchungen an $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen mit statistischer Iodidverteilung der Einfluß eines Sensibilisators auf die Ionenleitfähigkeit von den konvertierten Kristallen untersucht. Als Farbstoff kam wiederum der in Abbildung 72 dargestellte Hauptrotsensibilisator zum Einsatz.

Abbildung 85 zeigt in einem dreidimensionalen Diagramm die Ionenleitfähigkeit in Abhängigkeit sowohl von der Konzentration des Sensibilisatorfarbstoffes als auch vom Konvertierungsgrad für oktaedrische Mikrokristalle. Beide Effekte überlagern sich in einer nichttrivialen Art und Weise. f_{max} besitzt ein Maximum bei 2,5 mol% Iodid und bei 360 μmol Farbstoff/mol Ag. Da eine sichere Zuordnung zu HF- bzw. NF-Absorptionen nicht möglich ist, sollen hier nur die Phänomene diskutiert werden.

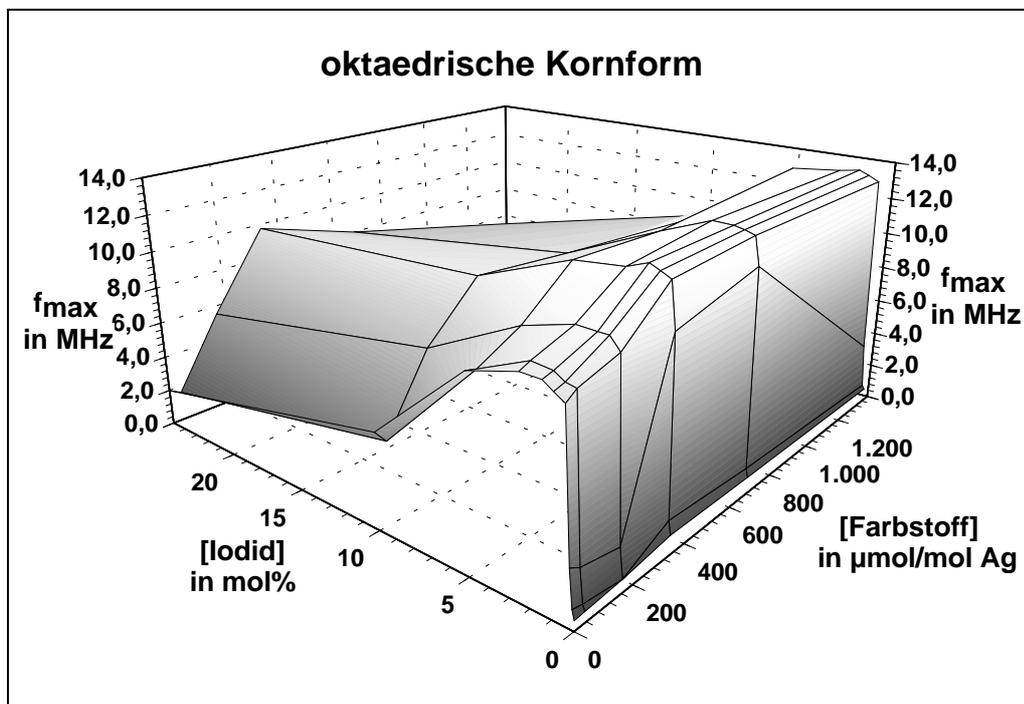


Abb. 85: Abhängigkeit der Maximumfrequenz (f_{max}) von der Iodid- und Farbstoffkonzentration bei mit Iodid konvertierten oktaedrischen AgBr-Kristallen

Abbildung 86 zeigt diese Zusammenhänge für eine Probe mit kubischen Mikrokristallen. Wie erwartet stellt das Diagramm eine Analogie zu den Oktaedern dar. Das Frequenzmaximum liegt bei 1 mol% Iodid und 360 μmol Farbstoff/mol Ag. Aufgrund der Oberflächeneffekte (100-Flächen, vgl. Kapitel 3.3) sind die Maximumfrequenzen generell niedriger als bei den Oktaedern. Lediglich bei hohen Iodidkonzentrationen ändert sich die Kurvenform für die Abhängigkeit von f_{max} von der Farbstoffkonzentration. Betrachtet man die Schnitte bei 0 mol% und bei 25 mol% Iodid, tritt diese Änderung deutlich hervor. Bei

25 mol% Iodid tritt kein Absinken der Ionenleitfähigkeit bei hohen Farbstoffkonzentrationen auf. Ursache sind drastische Veränderungen der Kristallgröße und -form, wodurch sich die Oberfläche vergrößert und mehr Farbstoff adsorbiert werden kann.

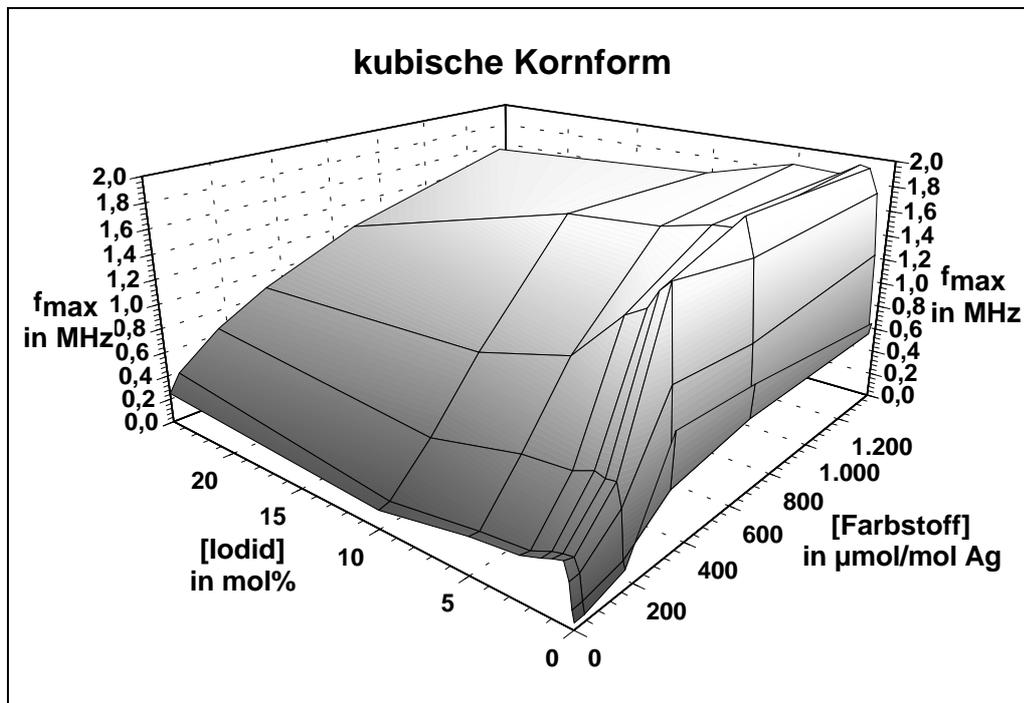


Abb. 86: Abhängigkeit der Maximumfrequenz (f_{\max}) von der Iodid- und Farbstoffkonzentration bei mit Iodid konvertierten kubischen AgBr-Kristallen

Im Gegensatz zu den analogen Experimenten mit den homogen verteiltes Iodid enthaltenden Kristallen (vgl. Abbildung 76 und 77), bietet die Konvertierung mit Iodid enorme Änderungspotentiale bereits bei geringem Iodideinsatz. Die Erzeugung von iodidreichen Phasen auf der Kristalloberfläche ist allerdings sehr schwer steuerbar, weil nicht alle Kristalle gleichmäßig angegriffen werden. Deshalb wurden die Untersuchungen an Proben fortgesetzt, bei denen das Iodid kontrolliert während der Fällung eingebracht wurde.

7.2.6 Einfluß der Iodidtopographie auf den dielektrischen Verlust

Im Gegensatz zur auf den oberflächennahen Bereich begrenzten Konvertierung können durch ein gezieltes Kristallwachstum Kristalle mit rechnerisch definierten iodidreichen Zonen aufgebaut werden (vgl. dritte Umschlagseite). Durch diese definierte Iodidtopographie innerhalb des Kristalls verhält sich dieser wie ein heterogenes Dielektrikum.

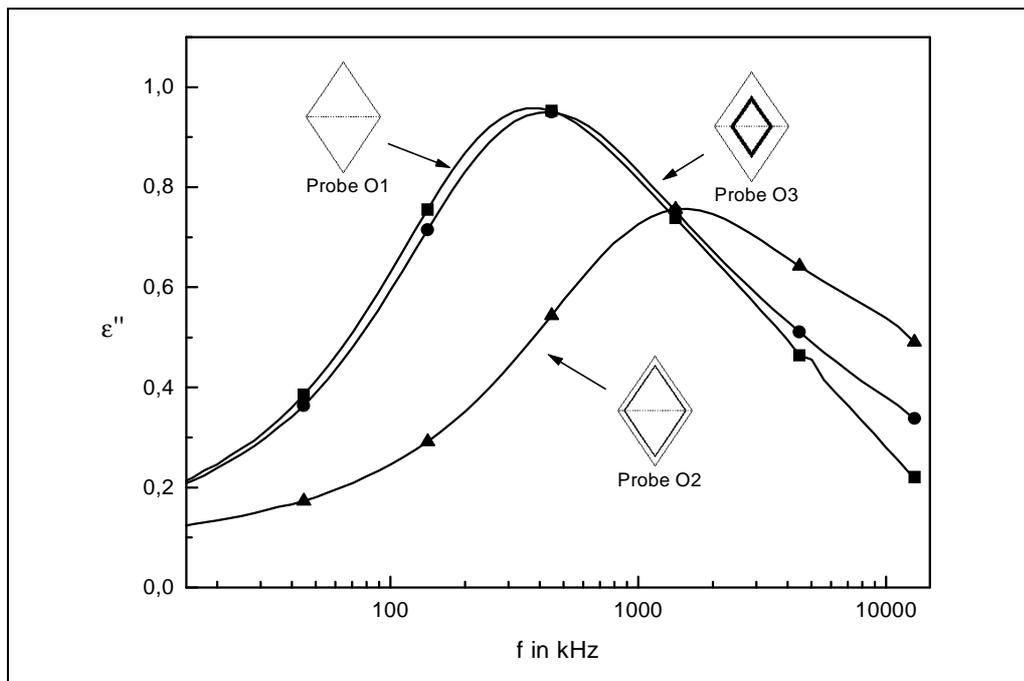


Abb. 87: DV-Spektren von Proben mit oktaedrischen $\text{AgBr}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ -Kristallen bei unterschiedlicher Iodidverteilung im Kristall

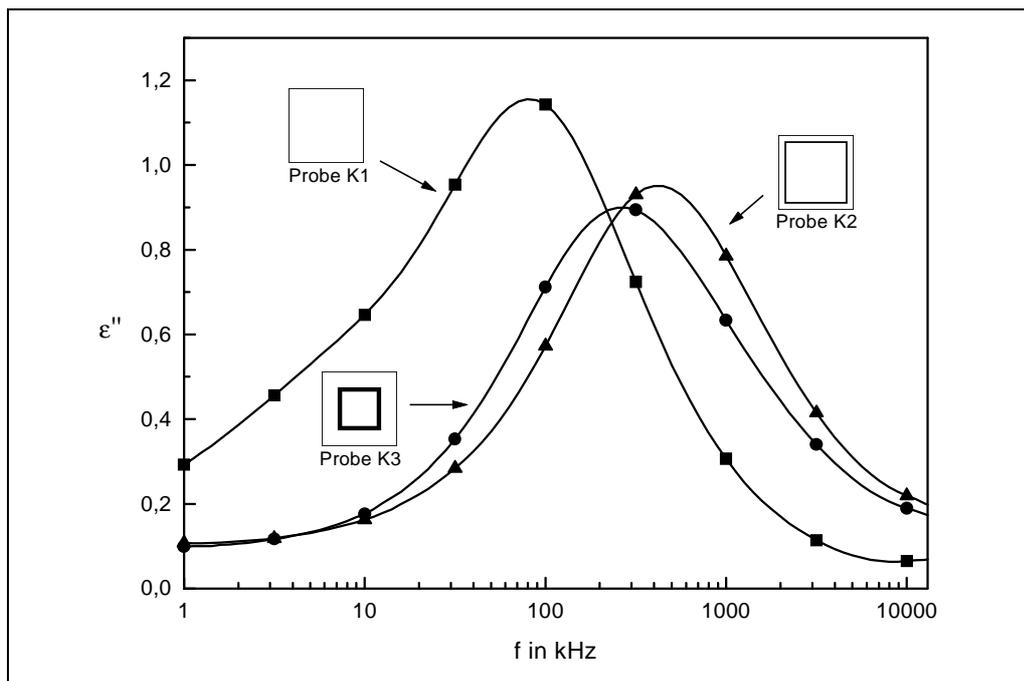


Abb. 88: DV-Spektren von Proben mit kubischen $\text{AgBr}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ -Kristallen bei unterschiedlicher Iodidverteilung im Kristall

Die Abbildungen 87 und 88 zeigen den Einfluß der Iodidverteilung auf das DV-Spektrum für oktaedrische bzw. kubische Kristalle. In beiden Fällen verschiebt Iodideinbau den Peak zu höheren Frequenzen. Die Peaks der Proben mit oberflächennaher Iodidphase werden jeweils am stärksten verschoben. Bei den Oktaedern weist die Probe O3 einen stark un-symmetrischen Peak auf. Durch das Einbringen von Iodid in die störstellenreichen Rand-

schichten steigt die Ionenleitfähigkeit dort stärker als im Kernbereich, es entsteht ein potentieller Doppelpeak.

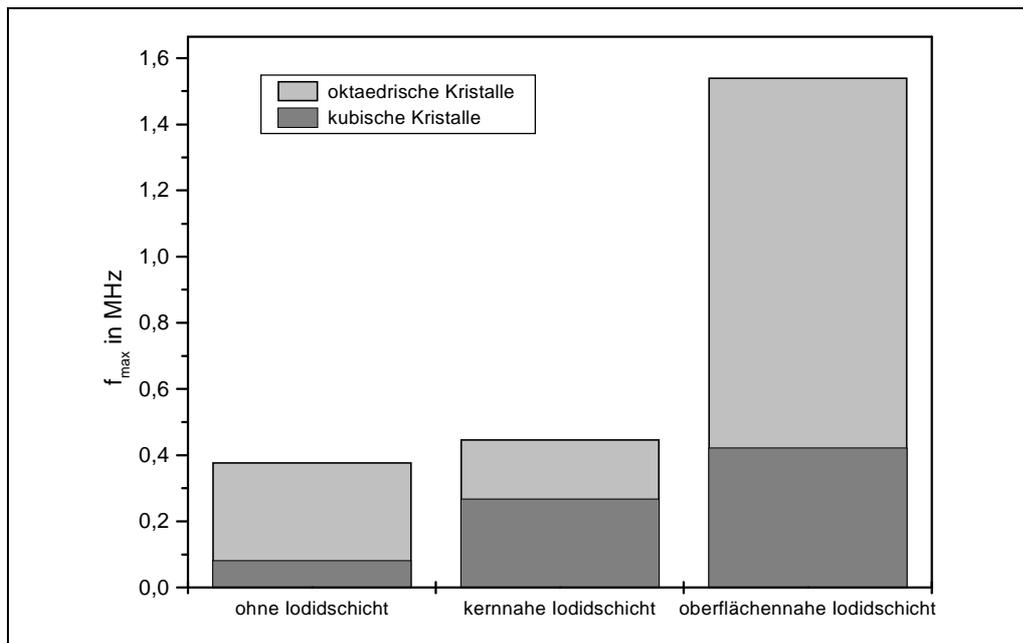


Abb. 89: Einfluß der Position der Iodidschicht auf f_{\max}

Zusammengefaßt zeigt der Zusammenhang zwischen Iodidtopographie und Ionenleitfähigkeit (Abbildung 89), daß sowohl bei den Oktaedern wie auch bei den Kuben die Ionenleitfähigkeit mit abnehmender Entfernung der Iodidschicht zur Oberfläche ansteigt. Dieser Effekt ist bei den Oktaedern wesentlich stärker ausgeprägt als bei den Kuben, was sich mit dem stärker gestörten subsurface-Bereich der Oktaeder erklären läßt.

Es ist außerdem anzunehmen, daß Iodid während der Fällung an die Oberfläche verschleppt wird. Dadurch ist die Iodidkonzentration an der Oberfläche größer als bei kernnaher Fällung, was ebenfalls zu einer größeren Ionenleitfähigkeit führt.

7.3 Lumineszenz von iodidhaltigen AgBr-Mikrokristallen

7.3.1 Grundlegende Untersuchungen zur Lumineszenz

Erste Untersuchungen der stationären Lumineszenz von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen mit statistischer Iodidverteilung wurden unter Nutzung der in Kapitel 6.5 beschriebenen Apparatur bei 77 K durchgeführt. In Übereinstimmung mit der Literatur [7] zeigen die Proben mit $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen ($x \geq 0,01$) eine breite strukturlose Bande mit einem Emissionsmaximum bei 550 bis 552 nm. Eine Probe mit AgBr-Kristallen (Probe B00) zeigt in diesem Bereich keine meßbare Lumineszenz. Es wird lediglich die Gelatinelumineszenz als sehr breite Bande im Bereich von 400 bis 550 nm gefunden.

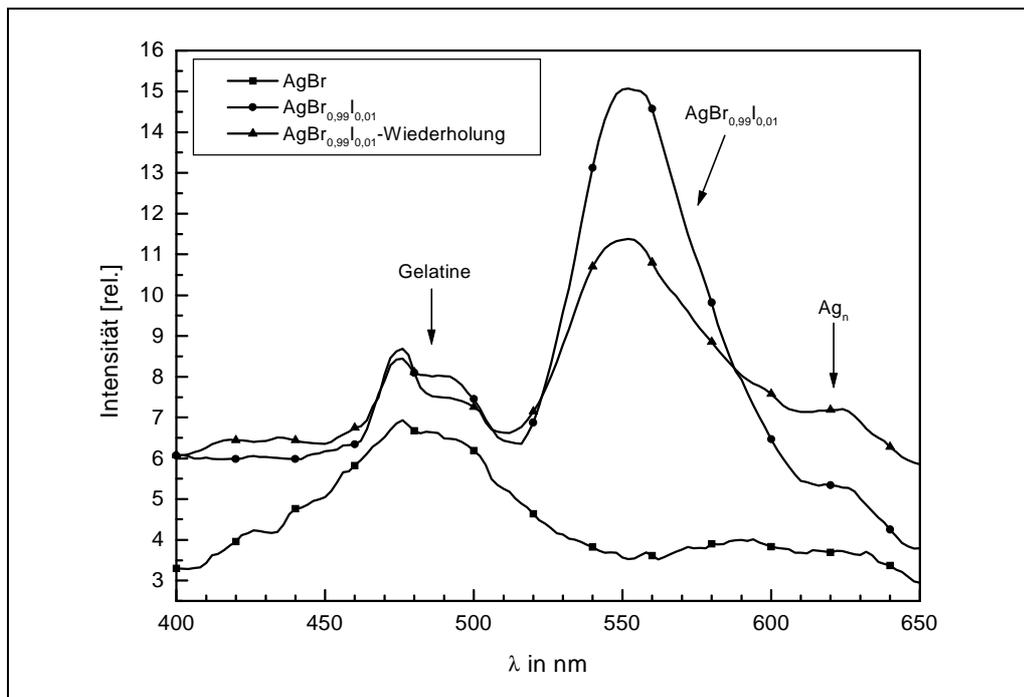


Abb. 90: Lumineszenzspektren bei 77 K (Anregung: 337 nm, oktaedrische Kornform)

Im Gegensatz zu den Angaben von TAUCHNITZ [7], der einen Zusammenhang zwischen Lumineszenzintensität und Iodidkonzentration beschreibt, konnten die Intensitäten nicht reproduzierbar bestimmt werden. Abbildung 90 zeigt das Lumineszenzspektrum einer Probe mit 1 mol% Iodid (A01) und eine Wiederholungsmessung an derselben Probe unter adäquaten Bedingungen. Während sich das Maximum der Gelatinebande bei 475 nm kaum ändert, nimmt die Intensität der Iodidlumineszenz um ca. 30 % ab. Dafür wird eine erhöhte Lumineszenz im Bereich von 600 bis 650 nm gefunden, die in der Literatur der strahlenden Rekombination von Elektronen und Löchern an Silbercluster-Zentren zugeordnet wird [10].

Zur weiteren Charakterisierung dieses Phänomens wurde die Zeitabhängigkeit der Lumineszenzintensität am Maximum der Iodidlumineszenz bei konstanter Bestrahlung untersucht. Dabei wurde ein Zusammenhang entsprechend Abbildung 91 festgestellt.

Mit zunehmender Bestrahlungsdauer nimmt die Lumineszenzintensität exponentiell ab und scheint nach dreißig Minuten einen Grenzwert zu erreichen. Auch nach sechzigminütigem Temperieren der Probe bei 77 K im Dunkeln steigt die Lumineszenz nicht wieder auf den Anfangswert an. Im Anschluß an die Messung waren an den bestrahlten Stellen der Probe leichte Schwärzungen zu erkennen.

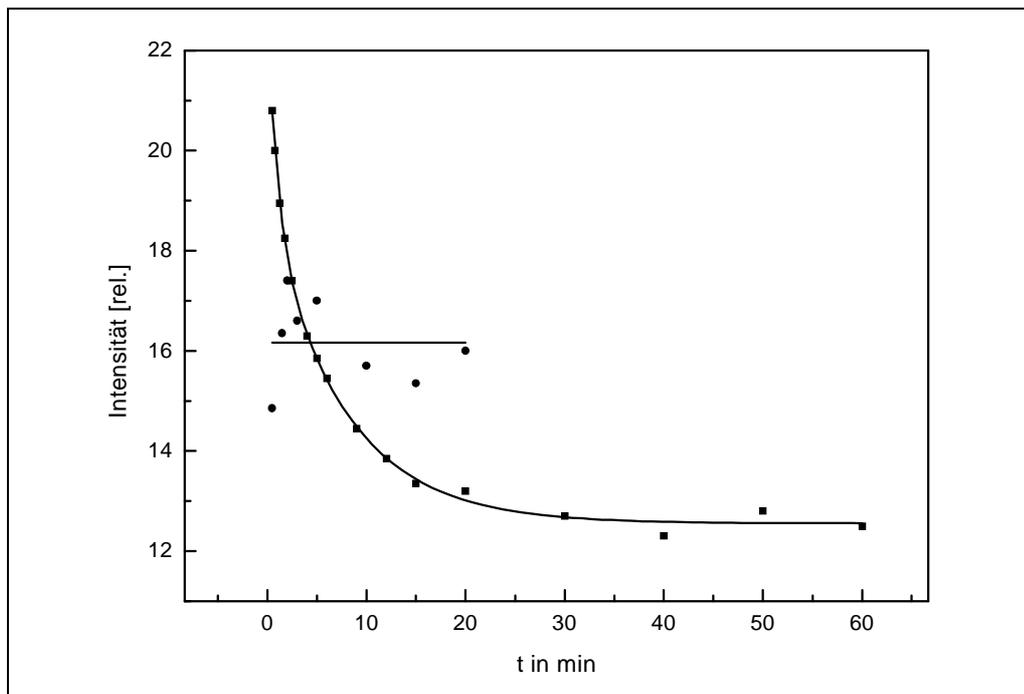


Abb. 91: Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Zeit bei kontinuierlicher Bestrahlung - Vierecke - und erneuter Bestrahlung nach einer sechzigminütigen Pause - Kreise - ($\lambda_{\text{Exc.}} = 337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em.}} = 550 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$, oktaedrische $\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ -Kristalle)

Würde es sich bei den beobachteten Effekten lediglich um eine Lumineszenzlöschung infolge einer Temperaturerhöhung durch in der Probe absorbiertes Anregungslicht handeln, so müßte nach der erneuten Temperierung der Probe im Dunkeln die Lumineszenzintensität wieder auf den Anfangswert zurückkehren. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Offenbar treten während der Bestrahlung bei 77 K irreversible Veränderungen an der Probe auf, welche auch die Ursache für die anfangs beobachtete schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen sind. Die Probenschwärzung und das Ansteigen der Lumineszenz im Bereich von 600 bis 620 nm stützen die Annahme, daß die Zwischengittersilberionen auch bei 77 K noch nennenswert beweglich sind und es zur Bildung von stabilen Silberclustern kommt.

Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der Lumineszenzmessungen unter den oben angegebenen Bedingungen wurden für weitere Messungen zwei Apparaturen verwendet, mit welchen Messungen bei Temperaturen von 2 K bzw. 20 K möglich sind. Beide Apparaturen unterscheiden sich bezüglich der Bedingungen, unter denen die Spektren aufgenommen werden (vgl. Kapitel 6.3 und 6.4). Die 2 K-Apparatur ermöglichte Messungen unter den extremen Bedingungen des praktisch vollständigen Einfrierens der Gitterschwingungen und mit hohen Anregungsintensitäten bei kontinuierlicher Bestrahlung. Demgegenüber waren mit der flexibler einsetzbaren 20 K-Apparatur Messungen bei niedrigeren Anregungsintensitäten, variabler Temperatur ($T \geq 20 \text{ K}$), zeitaufgelöste Messungen sowie die Aufnahme von Anregungsspektren möglich. Somit ergänzen sich beide Apparaturen ideal.

Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse wurde zunächst auch hier überprüft. Während der sechzigminütigen Dauerbestrahlung einer Probe mit 1 mol% statistisch verteiltem Iodid wurden bei beiden Apparaturen keine Änderungen der Lumineszenzintensität und keine Schwärzung der Probe festgestellt. Das heißt, es treten keine irreversiblen Veränderungen an der Probe auf und Silberclusterbildung ist bei 2 K bzw. 20 K nicht mehr möglich. Mehrfachmessungen derselben Probe ergaben für die Position des Lumineszenzmaximums einen Meßfehler von weniger als einem Nanometer.

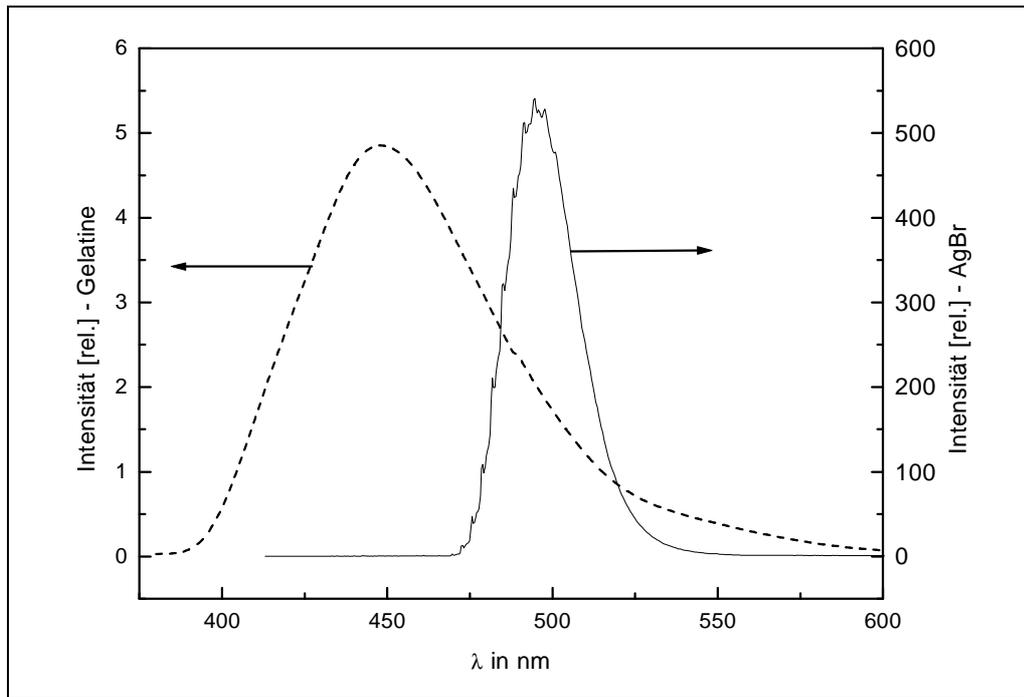


Abb. 92 Lumineszenzspektren von Gelatine und einer Probe mit AgBr-Mikrokristallen (oktaedrische Kornform, $a_K = 1 \mu\text{m}$) bei 2 K und einer Anregungswellenlänge von 350 nm

Abbildung 92 zeigt das Lumineszenzspektrum der Gelatine im Vergleich zu dem einer Probe mit AgBr-Kristallen in einer Gelatinematrix bei 2 K. Die Gelatine-Probe weist den typischen breiten Peak mit einem Maximum bei 450 nm auf. Allerdings ist die Intensität dieses Peaks hier um zwei Zehnerpotenzen kleiner als die der zu untersuchenden Iodidlumineszenz. Wegen dieses sehr großen Unterschiedes ist im Spektrum der AgBr-haltigen Probe der Gelatine-Peak bei 450 nm nicht einmal ansatzweise zu erkennen. Demzufolge konnte bei der Aufzeichnung der Iodidlumineszenz auf eine Korrektur der Spektren bezüglich der Gelatinelumineszenz verzichtet werden.

Bei Messungen mit der 20 K-Apparatur im Fluoreszenzmodus zeigen alle Spektren eine deutliche Gelatinelumineszenz. Durch Variation der apparativen Meßparameter (Einstellen eines Delays von 0,02 ms im Phosphoreszenzmodus) gelang es, diese offenbar kurzlebige Emission auszublenden (Abbildung 93, vgl. Kapitel 6.4).

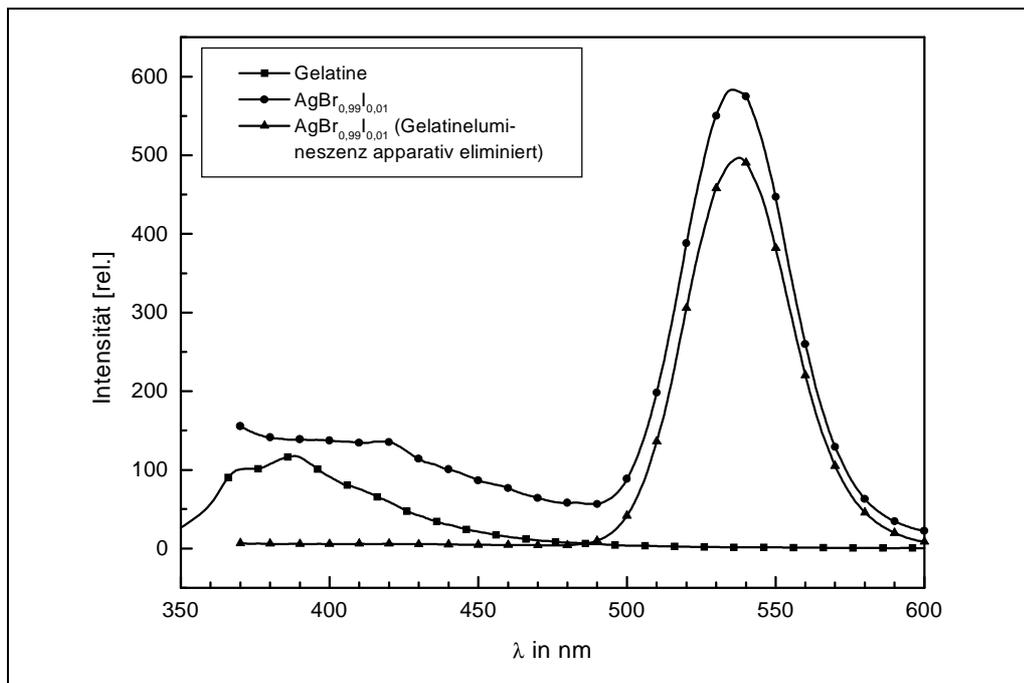


Abb. 93: Lumineszenzspektren von Gelatine und einer Probe mit $\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ -Mikrokristallen sowohl mit Gelatinelumineszenz als auch unter deren Eliminierung durch Wahl eines Delays von 0,02 ms ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$, $T = 20 \text{ K}$)

7.3.2 Untersuchungen an Proben mit statistisch verteilten Iodid

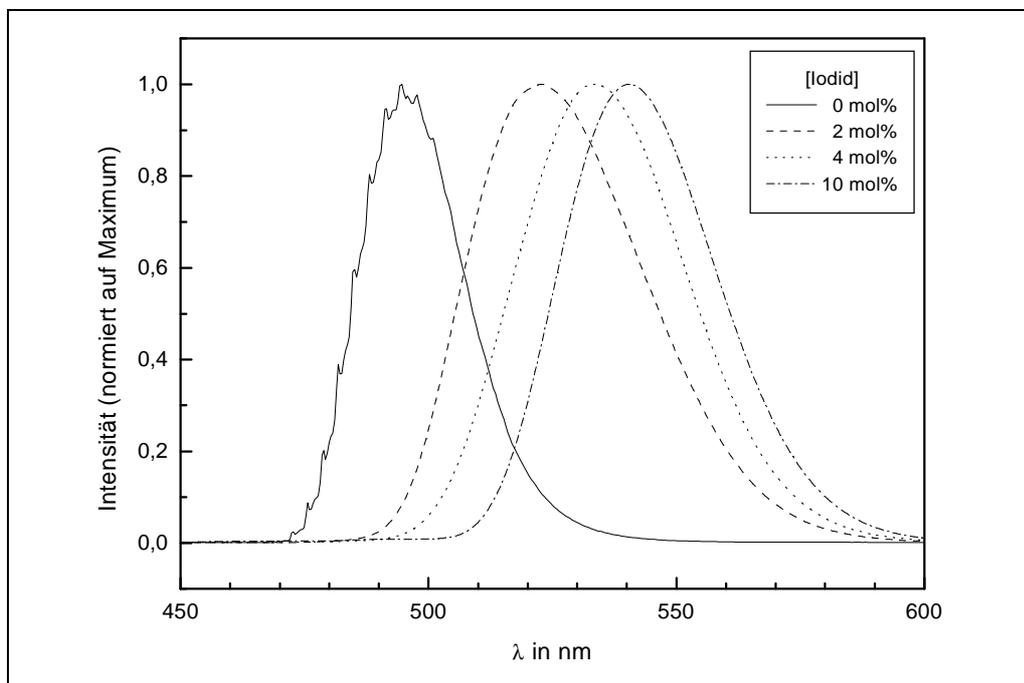


Abb. 94: Lumineszenzspektren von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Proben mit unterschiedlicher Iodidkonzentration (Temperatur: 2 K; Anregung bei 350 nm, oktaedrische Kornform, $a_k = 1 \mu\text{m}$)

Grundlegend für alle weiteren Untersuchungen der Lumineszenz von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen ist die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Iodidkonzentration. Aus diesem Grund wur-

de eine Meßreihe mit homogenem Kristallaufbau, das heißt mit statistischer Iodidverteilung in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 10 mol% Iodid untersucht.

Die auf das Maximum normierten Lumineszenzspektren von Proben mit unterschiedlichem Iodidgehalt zeigen eine deutliche bathochrome Verschiebung des Lumineszenzpeaks mit zunehmender Iodidkonzentration (Abbildung 94). Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Lumineszenzmessungen bei 77 K weist die „reine“ AgBr-Probe ebenfalls einen sehr intensiven und deutlich strukturierten Lumineszenzpeak auf. Die Erklärung für dieses Phänomen sind sehr geringe Mengen an Iodid (ppm-Maßstab), welches eine natürliche Verunreinigung in handelsüblichem Kaliumbromid darstellt. MOSER et. al. [19] weisen mittels Massenspektrometrie einen Gehalt von 0,5 ppm Iodid in „reinen“ AgBr-Proben nach.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von EHRlich [9], der ähnliche Messungen bei 10 K durchführte, wurden bei 520 und 585 nm keine Banden gefunden.

Besonders bemerkenswert ist die deutliche Überlagerung des Lumineszenzpeaks mit Phononenseitenbanden, welche alternierend einen Abstand von 15,7 bzw. 17,7 meV aufweisen. KANZAKI und SAKURAGI [81] fanden diese Strukturierung ebenfalls bei der Untersuchung von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Einkristallen und brachten sie in Verbindung mit einer Exciton-Gitterphononen-Wechselwirkung an den Iodidzentren. Bei den hier untersuchten Mikrokrystallen verschwinden die Seitenbanden allerdings bei höheren Iodidkonzentrationen wieder.

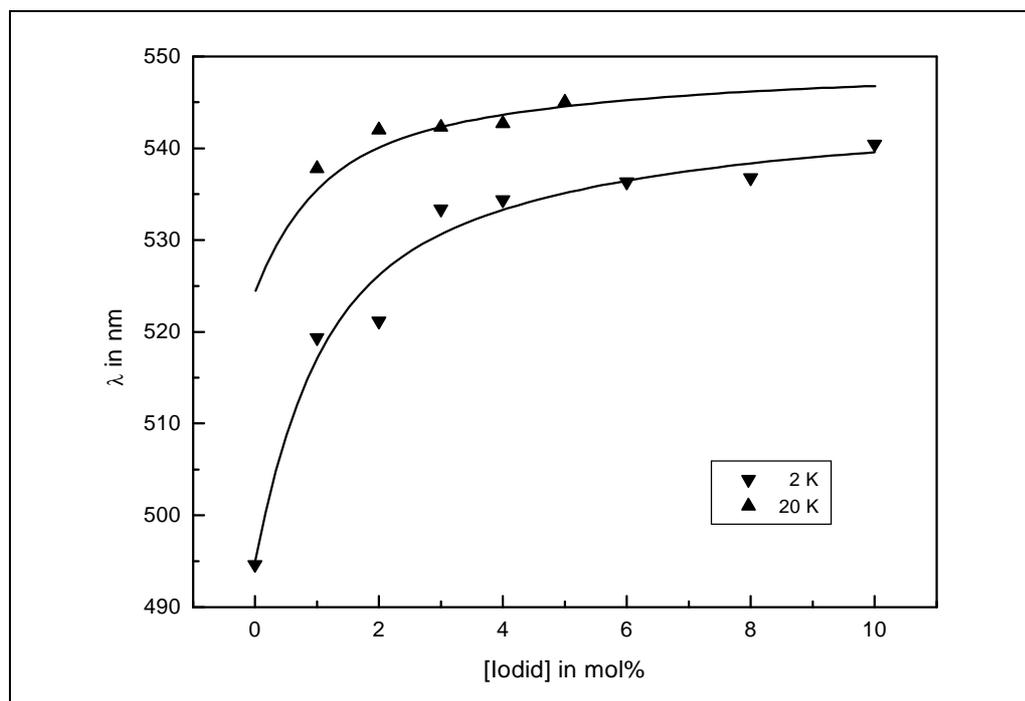


Abb. 95: Abhängigkeit der Position des Lumineszenzmaximums von der Iodidkonzentration, gemessen mit der 2 K- und der 20 K-Apparatur (Temperatur: 2 K bzw. 20 K; Anregung bei 350 nm, oktaedrische Kornform)

Trägt man für beide Meßverfahren die Position des Maximums der Lumineszenzbande gegen die Iodidkonzentration (bei 2 K und bei 20 K) auf, so erhält man Abhängigkeiten

entsprechend Abbildung 95. Sowohl bei den Messungen bei 2 K als auch bei 20 K steigt mit der Erhöhung der Iodidkonzentration auch die Verschiebung stark an. Bei höheren Konzentrationen an Iodid scheint sie sich einem Grenzwert von 540 nm bzw. 550 nm zu nähern. In der Literatur wird als Ursache der Verschiebung die Bildung von Iodidpaarzentren bei höherem Gehalt an Iodid beschrieben (vgl. Kapitel 5.3).

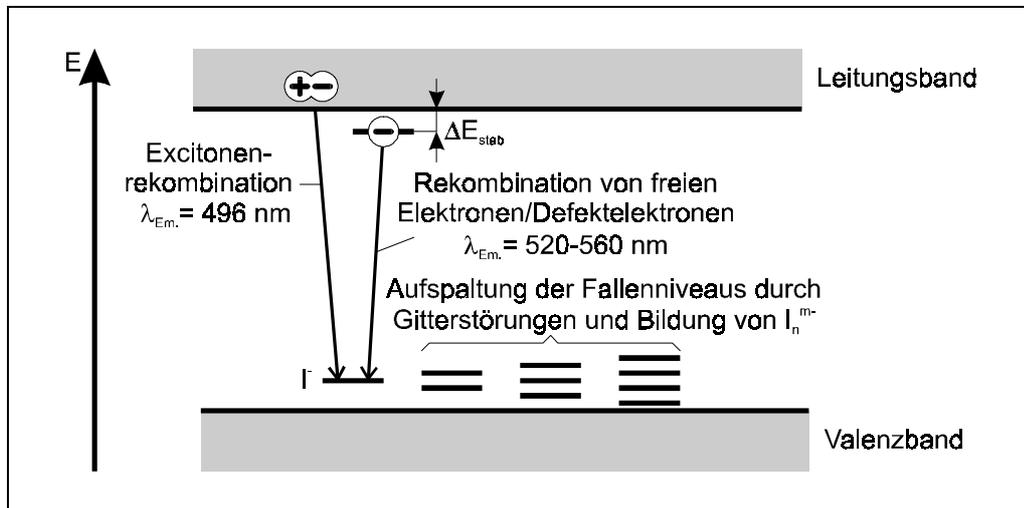


Abb. 96: Schema der strahlenden Excitonen- und Elektronen/Defektelektronen-Rekombination

Allerdings zeigen die verschiedenen Meßverfahren auch deutliche Unterschiede. Während bei 2 K die „reine“ AgBr-Probe einen intensiven Peak bei 480 nm zeigt, ist bei 20 K an dieser Stelle kein Peak mehr zu beobachten. Als Ursache für diese Lumineszenz im AgBr wird die Rekombination von an Iodidzentren (I^-) gebundenen Excitonen diskutiert. Aufgrund der höheren thermischen Energie bei 20 K dissoziieren die Excitonen zu Elektronen/Defektelektronen-Paaren und der AgBr-Peak verschwindet. Die Lumineszenzpeaks der übrigen Proben zeigen bei 20 K gegenüber den bei 2 K gemessenen eine bathochrome Verschiebung. Als Ursache sind sowohl apparative Gründe als auch die unterschiedliche Meßtemperatur diskutierbar.

Die Excitonenlebensdauer nimmt mit steigender Temperatur ab. Es ist anzunehmen, daß die Excitonen bei 20 K sehr schnell dissoziieren und dementsprechend nicht strahlend rekombinieren. Das frei gewordene Elektron stabilisiert sich in einer flachen Elektronenfalle und kann von dort aus strahlend mit dem am Iodid gebundenen Defektelektron rekombinieren. Aufgrund dieser Energiedifferenz (ΔE_{stab}) ist bei 20 K die Lumineszenzbande bathochrom gegenüber der bei 2 K verschoben (Abbildung 96).

Bei kontinuierlicher Anregung (2 K-Apparatur) werden ständig Photoladungsträger gebildet, es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Anregung und Emission ein. Kurzlebige Lumineszenzen werden im Vergleich zu langlebigen begünstigt. Nutzt man hingegen eine gepulste Lichtquelle (20 K-Apparatur), werden die Fallen im Wechsel durch Anregung

beladen und durch Rekombination geleert. Demzufolge wäre dabei ein realeres Widerspiegeln der Fallenverteilung zu erwarten.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur [7] wurde eine Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Iodidkonzentration gefunden (Abbildung 97). Mit zunehmendem Iodidgehalt sinkt die Lumineszenzintensität ab. Offenbar werden mit steigender Iodidkonzentration die strahlungslosen auf Kosten der strahlenden Rekombinationen begünstigt.

Bekräftigt werden diese Ergebnisse durch die Messungen des dielektrischen Verlustes. Sie zeigen, daß der Einbau von Iodid in den AgBr-Kristall nicht nur Lochfallen und damit Lumineszenzzentren schafft, sondern auch die Konzentration an Zwischengittersilberionen vergrößert (vgl. Kapitel 7.2.2). Diese wirken als flache Elektronenfallen. Mit zunehmender Iodidkonzentration verkleinert sich der räumliche Abstand zwischen den Ag_i^+ und I , wodurch strahlungslose Donor/Akzeptor-Rekombinationen wahrscheinlicher werden. TAUCHNITZ [7] schlägt dafür einen Rekombinationsmechanismus durch Tunnelung vor.

Allerdings läßt sich aufgrund von starken Unterschieden der Lumineszenzintensität der verschiedenen Proben nur schwer eine Korrelation finden. Gründe dafür sind die generellen Probleme, die bei frontalen Lumineszenzmessungen an streuenden Schichten auftreten und auch die apparativen Besonderheiten (vgl. Kapitel 6.3). Deshalb wurde im weiteren auf eine Diskussion der Lumineszenzintensität verzichtet.

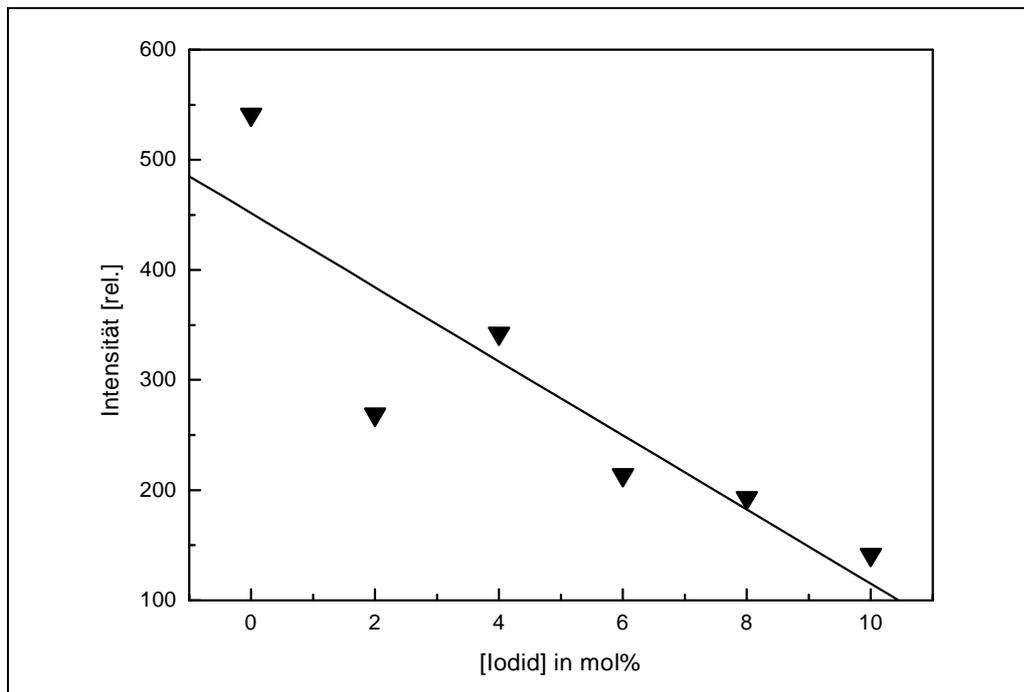


Abb. 97: Abhängigkeit der Intensität am Lumineszenzmaximum von der Iodidkonzentration (Temperatur: 2 K; Anregung bei 350 nm, oktaedrische Kornform)

Als ein ganz wesentliches Resultat dieser Messungen kann statt dessen die Abhängigkeit der Position des Lumineszenzmaximums (λ_{max}) von der Iodidkonzentration (vgl. Abbildung 95) als Grundlage zur Diskussion von aktuellen Konzentrationen an Iodid - quasi als

Kalibrierkurve - verwendet werden. Wichtig ist dabei die relative Unempfindlichkeit von λ_{\max} gegenüber technischen Parametern wie Intensität, Streuung oder Reflexion des Anregungslichtes.

In Anbetracht der bathochromen Verschiebung des Lumineszenzpeaks mit zunehmendem Iodidgehalt und deren Streben gegen einen Grenzwert, war die Lumineszenz einer reinen Iodidprobe von besonderem Interesse.

Die Fällung von reinen AgI-Mikrokristallen, die in Form und Größe mit den bisher untersuchten $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen vergleichbar sind, ist problematisch. Daher wurde hier eine Probe reiner AgI-Kristalle mit einem Durchmesser von 67 nm untersucht.

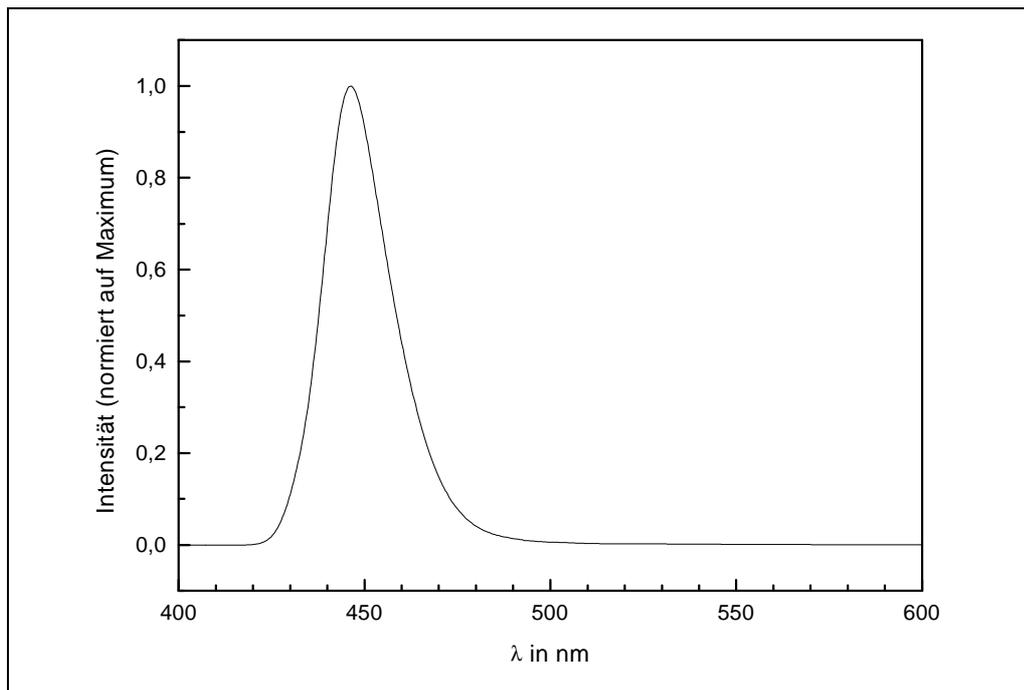


Abb. 98: Lumineszenzspektrum einer AgI-Mikratprobe ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$, $T = 2\text{K}$)

Das Spektrum dieser Probe (Abbildung 98) zeigt einen schmalen Lumineszenzpeak mit einem Maximum bei 450 nm. Im Vergleich zu den AgBr-Proben mit geringem Iodidgehalt ist dieser Peak stark hypsochrom verschoben. Dieses Ergebnis ist der gefundenen bathochromen Verschiebung bei steigender Iodidkonzentration entgegengerichtet.

EHRlich [9] findet diesen Peak ebenfalls bei Untersuchungen von β -/ γ -AgI-Mischkristallen und macht die verschiedenen Kristallmodifikationen mit ihren unterschiedlichen Gitterkonstanten und elektronischen Bandstrukturen für die verschiedenen λ_{\max} -Werte verantwortlich. Er schlußfolgert, daß die Lumineszenz an den Iodidzentren in $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen nicht der in reinen AgI-Kristallen, sondern der von Iodidfallen im Silberbromidvalenzband entspricht.

Dennoch muß das Lumineszenzspektrum der AgI-Probe mit Vorsicht betrachtet werden. Da die Kristallgröße weit unter der Wellenlänge des Anregungslichtes liegt, besteht die

Gefahr, daß der beobachtete Peak durch einen Quantum-Size-Effekt hypsochrom verschoben ist.

Die Untersuchungen der $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristalle haben zweifelsfrei gezeigt, daß bei 2 K und kontinuierlicher Bestrahlung das Lumineszenzspektrum zeitlich stabil ist. Über die Lebensdauer der Lumineszenz sagen diese Messungen jedoch nichts aus.

Die bei Messungen an der 20 K-Apparatur mögliche Pulsanregung der Probe gestattet die Aufnahme von Spektren als Funktion der Zeit, ohne eine chemische Veränderung des Silberhalogenids befürchten zu müssen.

Abbildung 99 zeigt die Veränderung der Spektrenform mit zunehmender zeitlicher Verschiebung des Meßfensters von 5 bis 300 μs . Bei einem Delay von 0 ms enthält das Spektrum lediglich einen breiten Gelatine-Peak ($\lambda \approx 420 \text{ nm}$). Dieser erreicht bei einem Delay von 0,01 ms seine größte Intensität und ist nach 0,02 ms fast vollständig abgeklungen. Die Lebensdauer dieser Emission muß demzufolge deutlich unter 20 μs liegen. Der Peak der Iodidlumineszenz ($\lambda = 536 \text{ nm}$) ist ab dem Delay von 0,01 ms erkennbar und klingt über einen wesentlich größeren Zeitbereich ab. Bei allen Proben mit statistischer Iodidverteilung konnte keine Veränderung des Peakmaximums bzw. der Peakform des Iodidpeaks mit zunehmender Abklingzeit festgestellt werden.

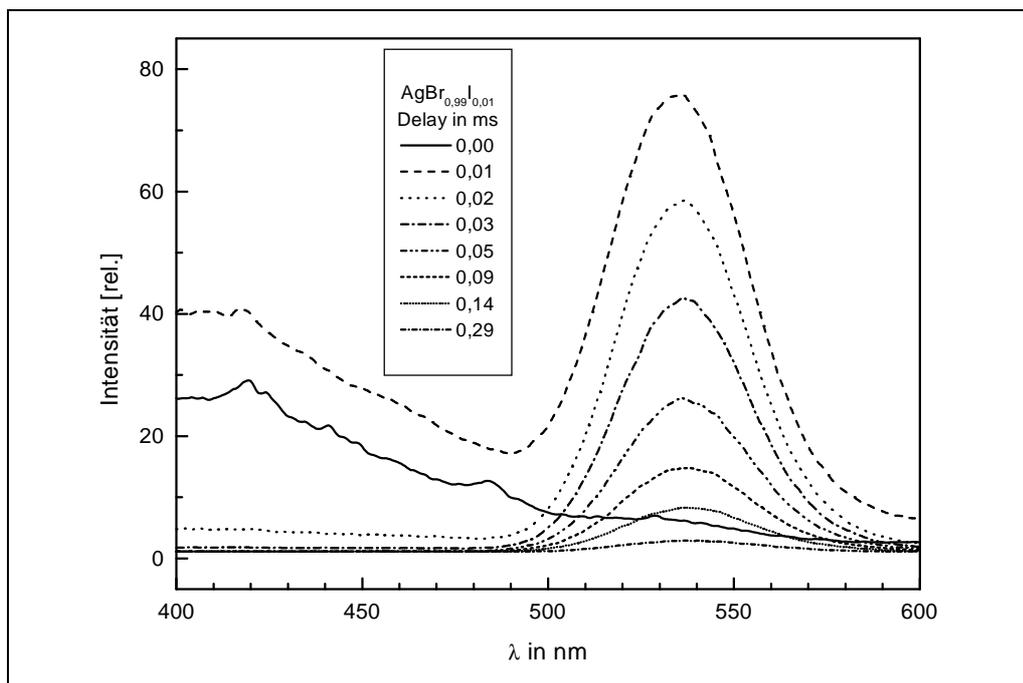


Abb. 99: Zeitaufgelöste Lumineszenzspektren einer Probe mit 1 mol% Iodid ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$, $T = 20 \text{ K}$) als Funktion des Delay in Millisekunden; Gate: 0,01 ms

Wie Abbildung 100 an zwei Beispielen demonstriert, sinkt die Lumineszenzlebensdauer mit zunehmendem Iodidgehalt der Probe. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der beobachteten Abnahme der Lumineszenzintensität bei steigendem Iodidgehalt (Messungen

bei 2 K). Im Gegensatz dazu ändert sich allerdings die Position des Maximums bei 20 K nicht in Abhängigkeit von der Abklingzeit.

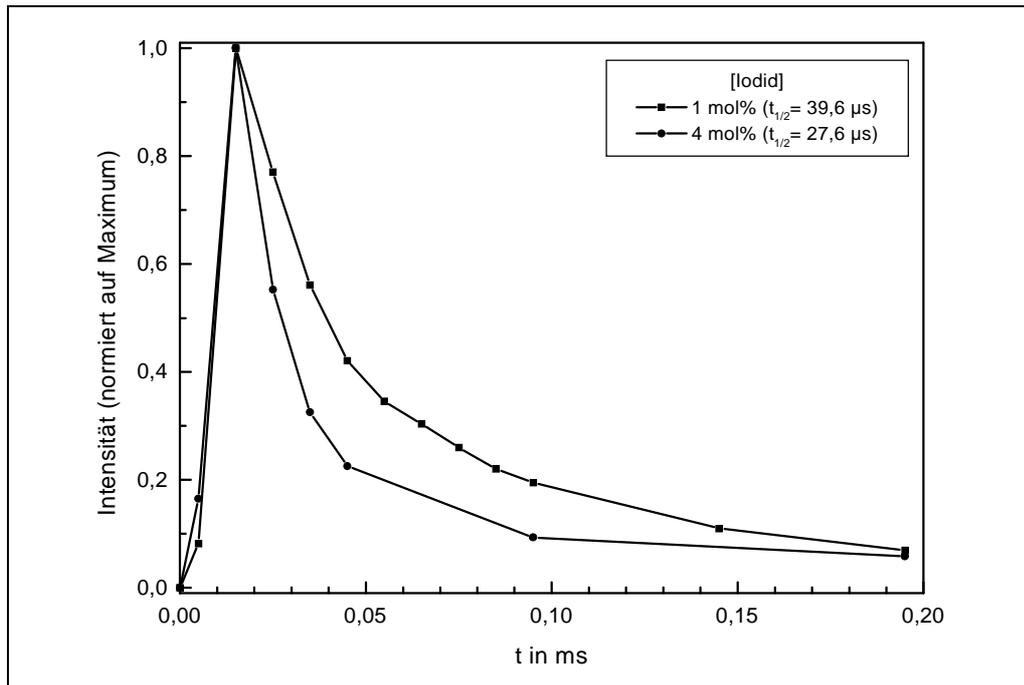


Abb. 100: Auftragung der Lumineszenz am Peakmaximum gegen die mittlere Position des Zeitfensters für Proben mit statistischer Iodidverteilung ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$, $T = 20 \text{ K}$)

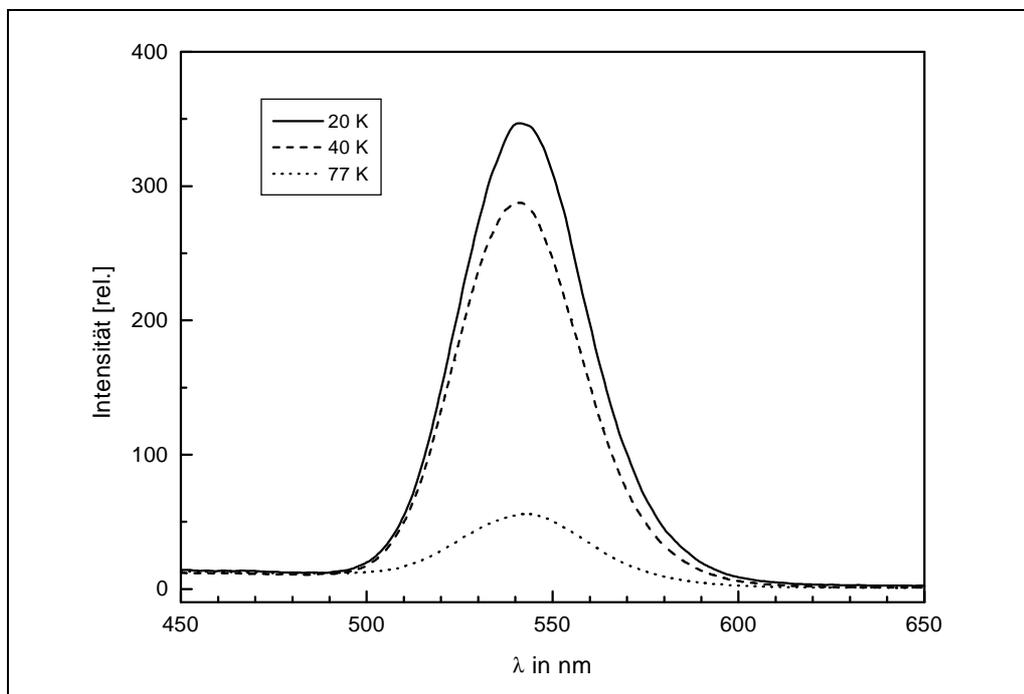


Abb. 101: Abhängigkeit der Lumineszenz einer Probe mit 4 mol% Iodid von der Temperatur ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$; Delay: 0,02 ms; Gate: 1 ms)

Die Lumineszenz von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen wird sehr stark durch die Temperatur beeinflusst. Abbildung 101 zeigt das Temperaturverhalten der Lumineszenz einer Probe mit

einem Iodidgehalt von 4 mol%. In Übereinstimmung mit der Literatur [7, 9] wird die Lumineszenz mit zunehmender Temperatur effektiv gelöscht.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen zum Einfluß der Temperatur auf die Lumineszenz wurde ein interessantes Phänomen beobachtet (Abbildung 102).

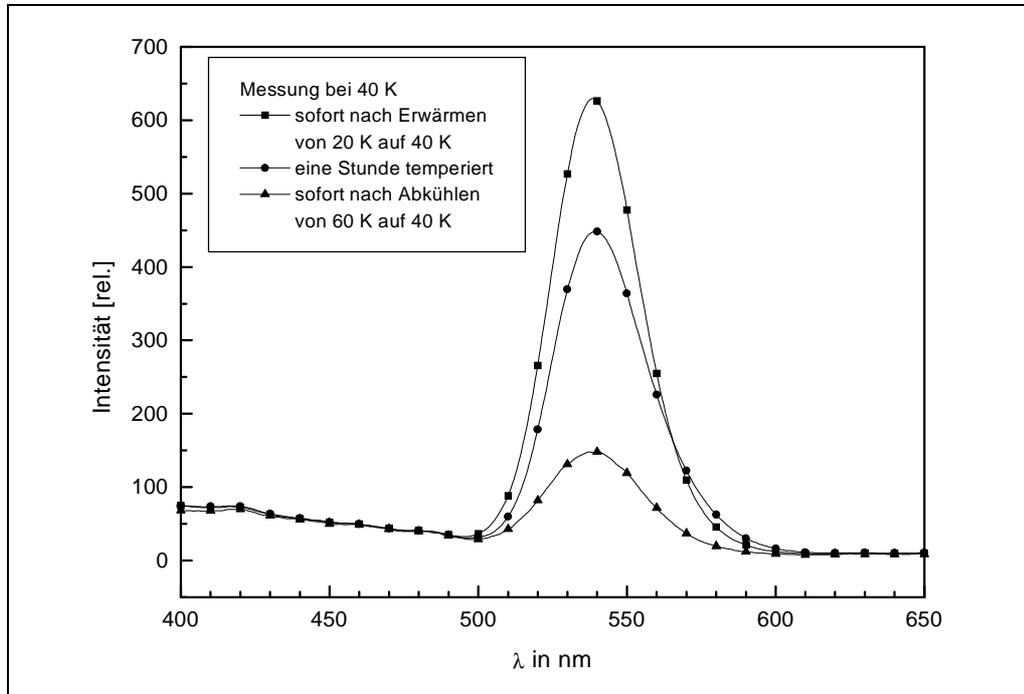


Abb. 102: Einfluß des Aufwärmens bzw. Abkühlens einer Probe auf das Lumineszenzspektrum einer Probe mit 4 mol% Iodid ($\lambda_{exc.} = 350 \text{ nm}$)

Heizt man eine Probe auf und startet noch im Aufwärmvorgang eine Messung, so steigt die Lumineszenzintensität drastisch an. Hält man die Probe über einen längeren Zeitraum bei derselben Temperatur, sinkt die Lumineszenzintensität wieder auf einen konstanten Wert ab. Führt man bei dieser Temperatur dann eine Messung im Abkühlvorgang durch, so erhält man im Kontrast zum Verhalten beim Aufheizen ein Spektrum mit deutlich verminderter Lumineszenzintensität. Dieses Verhalten der Probe ist als eine Folge des „hopping“-Mechanismus für den Ladungstransport in AgX-Kristallen anzusehen.

Zur Erklärung wird davon ausgegangen, daß die Elektronen in Fallen unterschiedlicher Tiefe sitzen (Abbildung 103). Für die Reemission der Elektronen in das Leitungsband und die dann mögliche Diffusion zu einem Rekombinationszentrum ist ein bestimmter Energiebetrag ($\Delta E_{trap} = nRT$) notwendig, der von der jeweiligen Falltiefe abhängt. So kann man für jede Temperatur eine energetische Grenze angeben, oberhalb der die Elektronen aufgrund der thermischen Energie des Systems mit hoher (Abbildung 103a) bzw. unterhalb der sie mit geringer Wahrscheinlichkeit (Abbildung 103b) in das Leitungsband reemittiert werden.

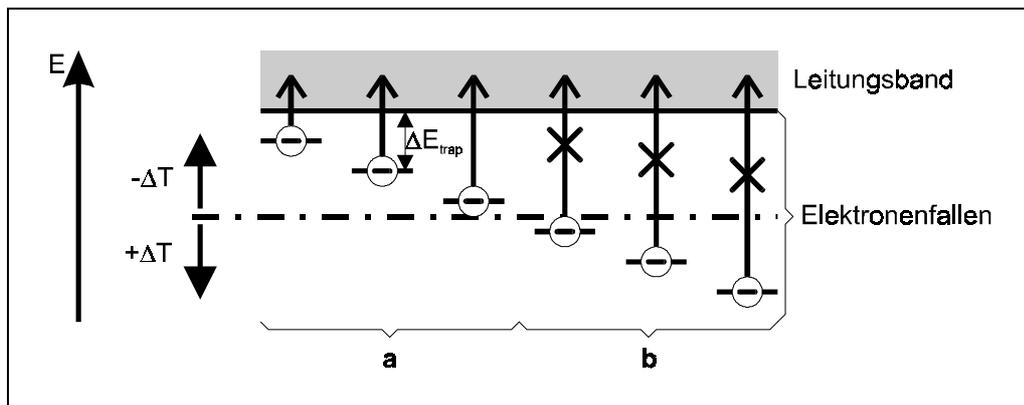


Abb. 103: schematische Leitungsband- und Elektronenfallenstruktur in Silberhalogeniden (E - Energie; ΔE_{trap} - Energiebetrag, der notwendig ist, um ein in einer Falle gefangenes Elektron ins Leitungsband zu reemittieren; $+\Delta T/-\Delta T$ - Erwärmung/Abkühlen)

Temperaturerhöhung verschiebt diese Grenze zu größeren Werten für ΔE_{trap} . Die in den tieferen Fallen befindlichen Elektronen werden nun in das Leitungsband reemittiert, können sich dort frei zu den Lumineszenzzentren bewegen und rekombinieren. Dadurch kommt es zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Lumineszenzintensität.

Abkühlen der Probe bewirkt das Gegenteil. Die Aktivierungsbarriere verschiebt sich zu kleineren ΔE_{trap} . Elektronen werden vermehrt in Fallen unterhalb der Grenze gefangen, bis die dort befindlichen freien Fallen aufgefüllt sind. Die Lumineszenzintensität wird temporär kleiner.

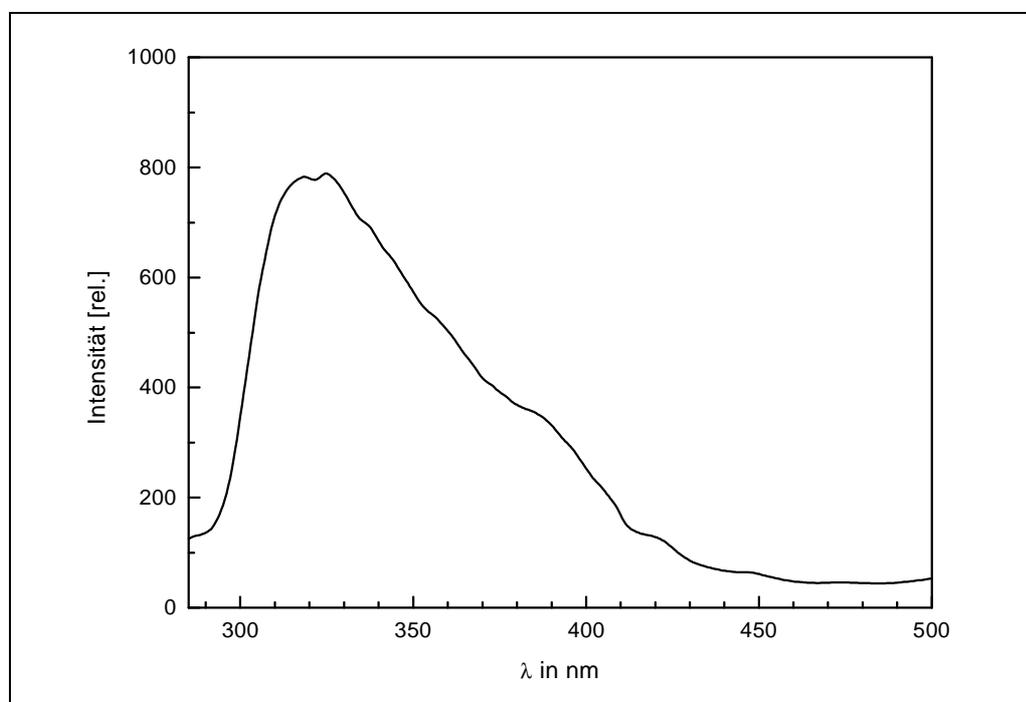


Abb. 104: Anregungsspektrum einer Probe mit $\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ -Mikrokristallen ($\lambda_{\text{Em.}} = 537 \text{ nm}$, $T = 20 \text{ K}$)

Abbildung 104 zeigt ein Anregungsspektrum für eine Probe mit $\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ -Mikrokristallen. Es weist einen breiten Peak im Bereich von 300 bis 450 nm auf.

KANZAKI und SAKURAGI [81] finden bei Lumineszenzuntersuchungen an AgBr-Kristallen mit einem Iodidgehalt von 5×10^{-4} mol% ebenfalls eine bei 460 nm beginnende Absorptionskante.

7.3.3 Untersuchungen an Proben mit inhomogener Iodidverteilung

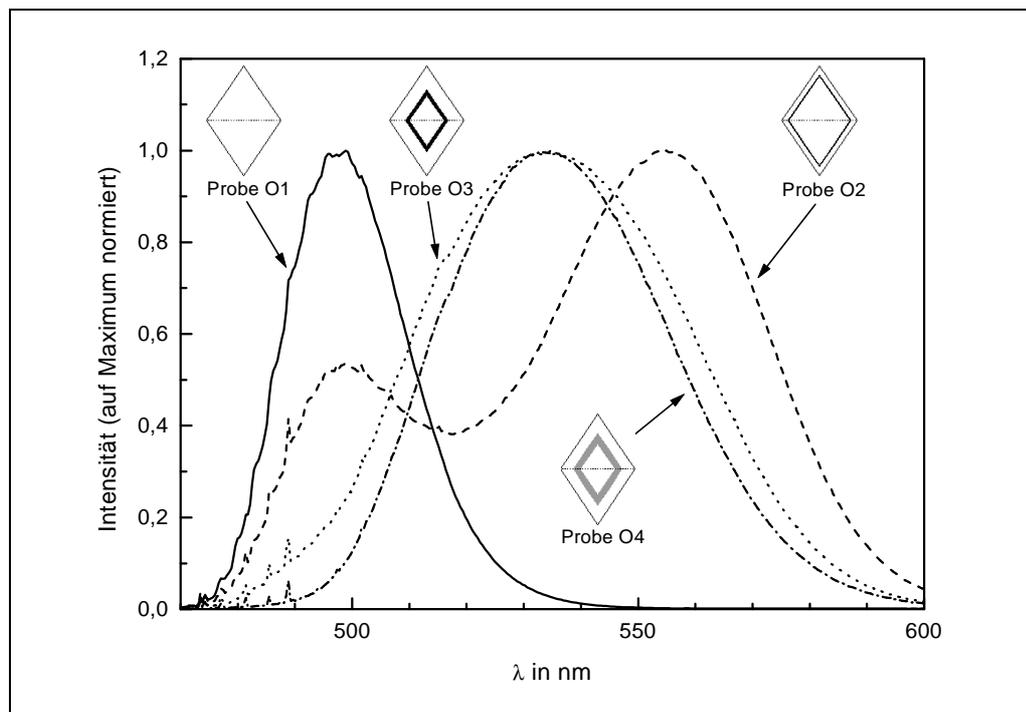


Abb. 105: Lumineszenzspektren von Proben mit inhomogener Iodidverteilung ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350$ nm, $T = 2$ K, oktaedrische Kristallform)

Kristalle mit iodidhaltigen Zonen bieten Chancen zur effektiveren Trennung von Elektronen/Defektelektronen-Paaren an den $\text{AgBr}/\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Heteroübergängen. Deshalb wurde der Einfluß inhomogener Iodidverteilungen (vgl. dritte Umschlagseite) innerhalb von monodispersen oktaedrischen bzw. kubischen Kristallen bei gleicher Gesamtiodidkonzentration untersucht (Abbildung 105).

Die Probe O1 zeigt zum Vergleich das typische Lumineszenzspektrum einer „reinen“ AgBr-Probe mit Iodidverunreinigungen im ppm-Bereich. Das Lumineszenzmaximum befindet sich bei 496 nm. Ansatzweise sind die Phononenseitenbanden zu erkennen.

Demgegenüber weist die Probe O2 ein wesentlich komplizierteres Spektrum auf. Es sind deutlich zwei Peaks erkennbar. Der eine stimmt mit dem der Probe O1 überein und läßt sich demnach einer „reinen“ AgBr-Phase zuordnen, der andere zeigt eine starke bathochrome Verschiebung ($\lambda_{\text{max}} = 554$ nm) und wird mit einer iodidreichen Phase in Verbindung gebracht.

Bei den beiden das $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ in tiefer liegenden Schichten enthaltenden Proben O3 und O4 ist der AgBr-Peak nur noch ansatzweise zu erkennen. Die Emission für die iodidreiche Phase ist dagegen hypsochrom verschoben.

Entsprechend dem in Abbildung 106a dargestellten Schema wird der AgBr-Peak ($\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ nm}$) dem Bromidkern der Probe zugeordnet. Dieser Bereich kann Iodid nur als natürliche Verunreinigung enthalten und muß demzufolge dieselben Lumineszenzeigenschaften wie eine AgBr-Phase zeigen.

Die Bande bei 554 nm entspricht der iodidreichen Zone. Ein Teil des Iodids wird erst zusammen mit der äußeren AgBr-Zone ausgefällt. Die daraus stammenden Emissionen mit $496 \leq \lambda_{\text{Em.}} \leq 554 \text{ nm}$ liegen unter den beiden starken Banden bei 496 und 554 nm.

KARTHÄUSER [107] zeigt, daß bei hohem pAg während der Fällung die Löslichkeit von Iodid durch Bildung von Iodobromoargentatkomplexen (z.B. $[\text{AgBrI}_3]^{3-}$; $[\text{AgBr}_2\text{I}_2]^{3-}$) ansteigt. NIEDZWECKI und TAN [108] weisen das Verschleppen von Iodid aus dem Kristallinen an die Oberfläche mittels ISS (Ion Scattering Spectrometry)-Messungen nach.

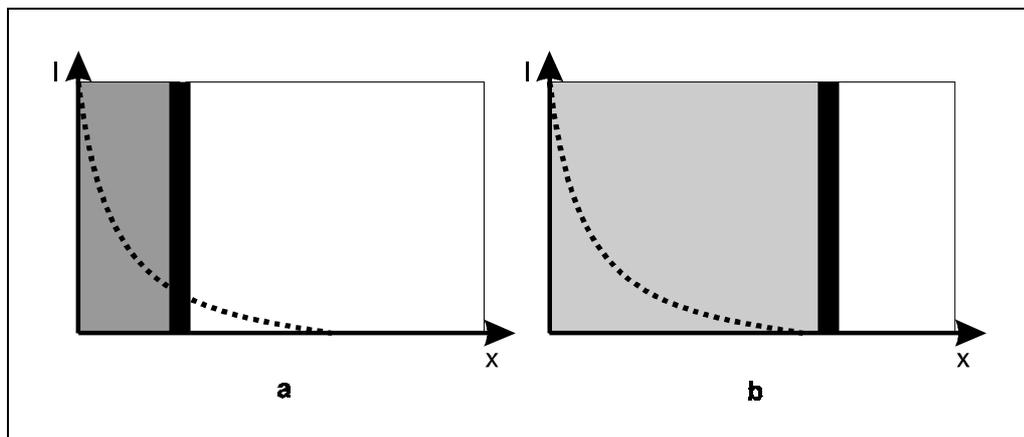


Abb. 106: Abhängigkeit der Lichtintensität (I) von der Eindringtiefe (x) im Kristall mit einer a - oberflächennahen (Probe O2) bzw. b - kernnahen Iodidschicht (Probe O3)

Die Proben O3 und O4 mit tiefer liegenden Iodidschichten zeigen beide ein vergleichbares Spektrum. Sie besitzen nur einen Peak mit einem Maximum bei 533 nm. Unter Anwendung der in Kapitel 7.5.2 ermittelten Kalibrierkurve (Abbildung 95) entspricht das einem durchschnittlichen Iodidgehalt von 3,5 mol%. Offensichtlich wird wie bei Probe O2 das während der Fällung entsprechend den Schemata auf der dritten Umschlagseite eingebrachte Iodid ebenfalls in die Bromidphase an der Oberfläche verschleppt. Da aber im Gegensatz zu Probe O2 eine wesentlich größere Menge AgBr im Anschluß an die AgI-Zugabe aufgefällt wird, bildet sich nur eine relativ iodidarme Phase. Die iodidreiche Zone wird vom Licht nicht mehr erreicht. (vgl. Abbildung 106b). Folglich muß die Eindringtiefe des Lichts bei $T = 2 \text{ K}$ und $\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$ für die Proben O2 und O3 im Bereich von 100 nm liegen.

Allgemein weisen die sehr breiten Peaks auf eine weit gefächerte Verteilung der Iodidkonzentration hin. Der Peak der Probe O3 ist allerdings etwas breiter als der von Probe O4. Bringt man das Iodid als reine Iodidphase während der Fällung ein (Probe O3), so ist offensichtlich die Verteilungsbreite der Iodidkonzentration größer, als wenn man das Iodid in Form einer iodidarmen Mischphase (Probe O4) einbringt.

Aus diesen Resultaten folgt eindeutig, daß das entsprechend dem Fällungsregime zeitlich nur zu einem kurzen definierten Zeitintervall zugegebene Iodid bis zum Ende der Fällung mitgeschleppt wird.

Um zu klären, wie sich die Kristallform auf die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Iodidverteilung auswirkt, wurden ebenfalls Proben mit kubischen Mikrokristallen (K2, K3, K4) untersucht. Deren anhand der Fällungsdaten berechneter Kristallaufbau entspricht dem der Proben O2, O3 sowie O4 (vgl. dritte Umschlagseite).

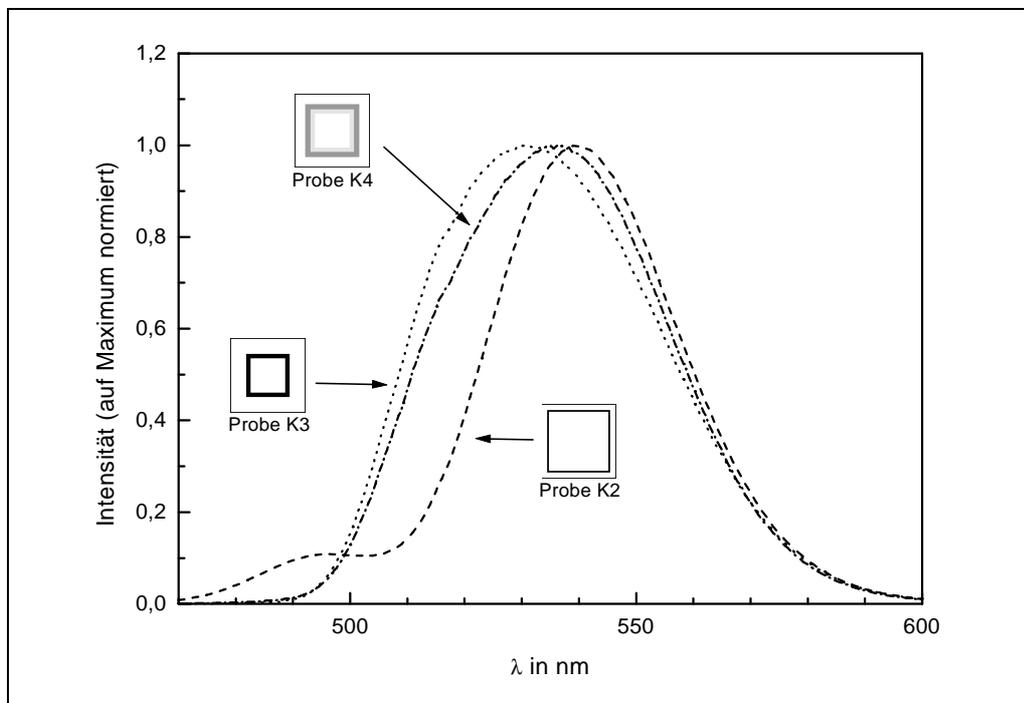


Abb. 107: Lumineszenzspektren von Proben mit inhomogener Iodidverteilung ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$, $T = 2 \text{ K}$, kubische Kristallform)

Analog zum Verhalten oktaedrischer Mikrokristalle zeigt die Probe mit der oberflächennahen Iodidzone (K2) die komplizierteste Spektrenform. Es ist deutlich ein relativ schmaler Peak ($\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$) mit einer kleinen Schulter bei 496 nm zu erkennen. Die Schulter liegt im Bereich des Peaks des „reinen“ AgBr und wird deshalb wiederum dem Kern der Probe zugeordnet. Der Hauptpeak entspricht einer Phase mit höherem Iodidgehalt. Eine genaue Bestimmung der Iodidkonzentration ist nicht möglich, da sich λ_{max} nicht mehr im Bereich der Kalibrierkurve (Abbildung 95) befindet. Im Vergleich zu Probe O2 ist der AgBr-Peak bei Probe K2 wesentlich kleiner. Ursache dafür ist der größere Abstand von der Oberfläche zum AgBr-Kern (vgl. dritte Umschlagseite), weshalb nur ein geringer Anteil des Anre-

gungslichtes bis dorthin vordringt. Diese Ergebnisse im Zusammenhang mit den Fällungsdaten (vgl. dritte Umschlagseite) bestätigen die bei den Oktaedern gefundene Eindringtiefe im Bereich von 100 nm.

Die Emissionsmaxima der Proben K3 und K4 sind hypsochrom verschoben ($\lambda_{\text{max}} = 530$ nm bzw. 536 nm), was einem durchschnittlichen Gehalt von 3 bzw. 5,5 mol% Iodid in den Randschichten entspricht. Bei der Probe K4 wurde das Iodid in zwei Schritten als iodidarmer (5 mol%) und als iodidreicher (30 mol%) Schicht gefällt. Demzufolge ist eine sehr inhomogene Iodidverteilung zu erwarten, was der asymmetrische Peak beweist.

Prinzipiell zeigen oktaedrische und kubische $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristalle bei gleicher Strukturierung ein ähnliches Lumineszenzverhalten. Die Form des Lumineszenzspektrums hängt sehr stark von der Position sowie Konzentration der Mischphasen ab. In Anbetracht der begrenzten Eindringtiefe des Anregungslichtes in den Kristall erhält man somit Informationen über die Tiefenstrukturierung hinsichtlich der Iodidkonzentration. Solche Angaben sind sonst nur über sehr aufwendige selektive Ablöseversuche zu erhalten.

Die Versuche an Proben mit statistischer Iodidverteilung demonstrierten einen deutlichen Einfluß des Iodids auf das Temperatur- und Zeitverhalten der Lumineszenz (vgl. Abbildung 99 und 101). Aus diesem Grund wurden die Proben mit einem strukturierten Kristallaufbau diesbezüglich überprüft. Am besten geeignet erschienen die Proben O3 und O2, da im ersten Fall nur eine Zone mit niedrigem Gehalt an Iodid im Fall von Probe O2 aber Zonen mit hohen bzw. geringen Konzentrationen an Iodid vom Anregungslicht erreicht werden.

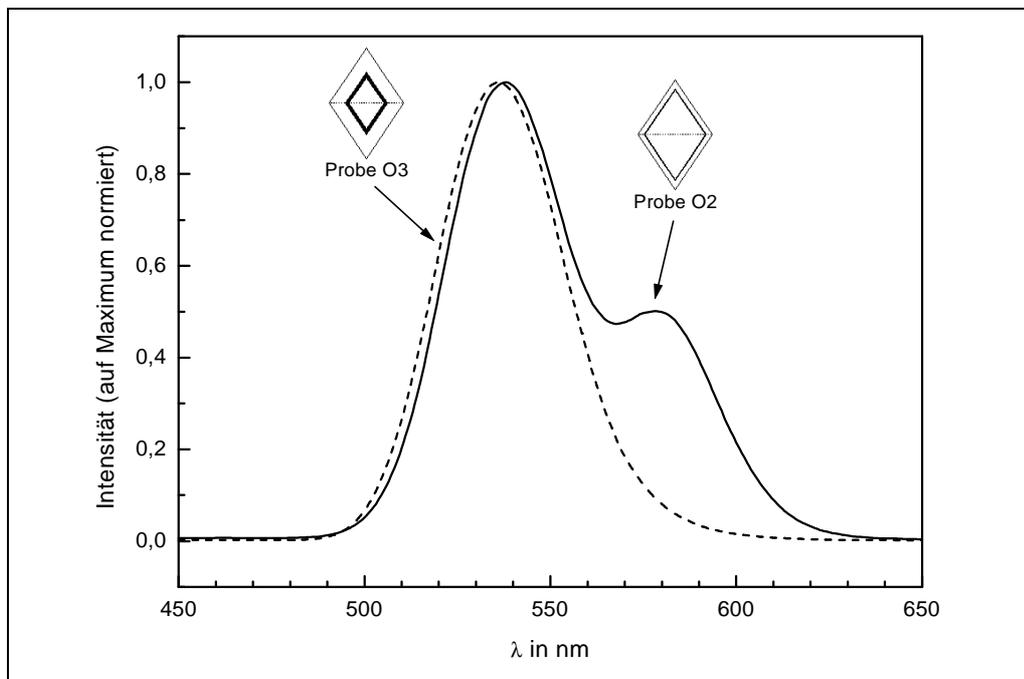


Abb. 108: Lumineszenzspektren von Proben mit unterschiedlicher Iodidverteilung ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350$ nm, $T = 20$ K, oktaedrische Kristallform, Delay: 0,02 ms, Gate: 1 ms)

Das bei 20 K aufgenommene Lumineszenzspektrum der Probe O3 weist einen Peak auf, der mit einer iodidarmen Phase assoziiert werden kann (Abbildung 108). Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum der Probe O2 einen deutlichen Doppelpeak. Einer dieser beiden Peaks stimmt nahezu mit dem Peak der Probe O3 überein und lässt sich ebenfalls einer iodidarmen Phase zuordnen, während der andere stark bathochrom verschoben ist, was auf eine iodidreiche Phase hinweist. Der bei 2 K auftretende „Bromidpeak“ (496 nm) konnte bei 20 K nicht mehr nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 7.3.2).

Die Emissionsspektren als Funktion der Zeit beider Proben (O2; O3) sind in den Abbildungen 109 und 110 aufgezeigt. Dazu wurde jeweils ein Meßfenster von 0,01 ms in einem Zeitbereich von 0 bis 5 ms gegenüber dem Anregungsblitz verschoben.

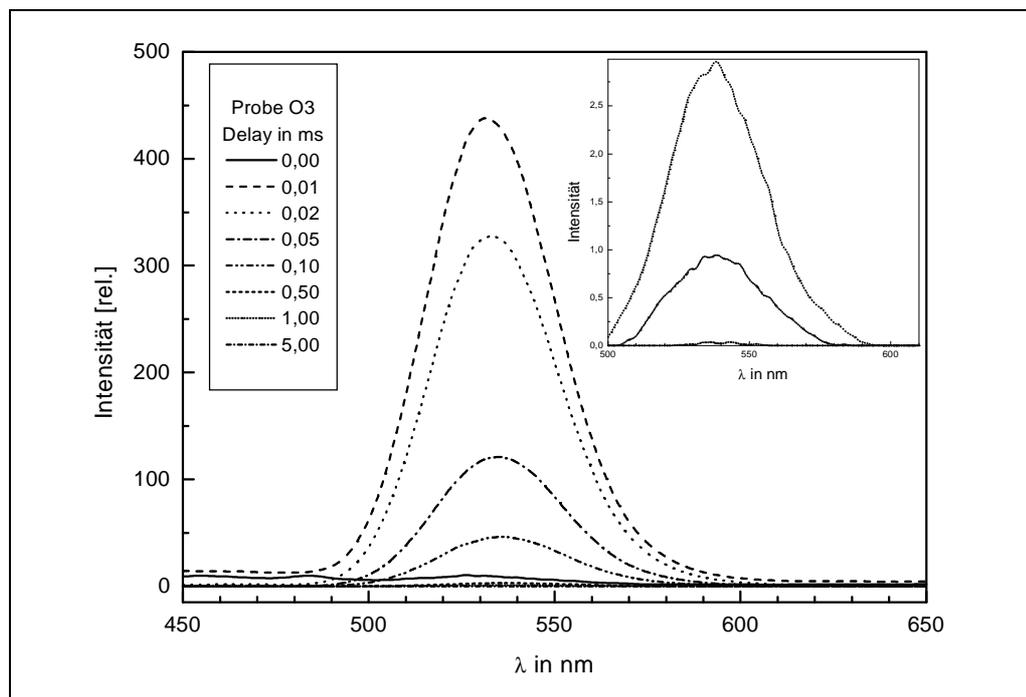


Abb. 109: zeitaufgelöste Lumineszenzspektren der Probe O3 ($\lambda_{\text{Exc.}}=350$ nm, T = 20 K, Gate 0,01 μ s)

Das Spektrum der Probe O3 weist in allen Fällen den auch im Gesamtspektrum gefundenen Peak auf. Bei einem Delay von 0,01 ms erreicht die Iodidlumineszenz ihr Maximum, klingt danach ab und ist nach 5 ms nicht mehr nachweisbar (vgl. Abbildung 111). Während des Abklingvorgangs ändert der Iodid-Peak seine Form nicht.

Demgegenüber ändert sich die Form des Spektrums der Probe O2 drastisch mit der Zeit. Nach 10 μ s ist nur ein Peak sichtbar. Mit zunehmender Abklingzeit taucht im längerwelligen Bereich ein zweiter Peak bei 580 nm auf. Der kürzerwellige Peak klingt schneller ab als der längerwellige.

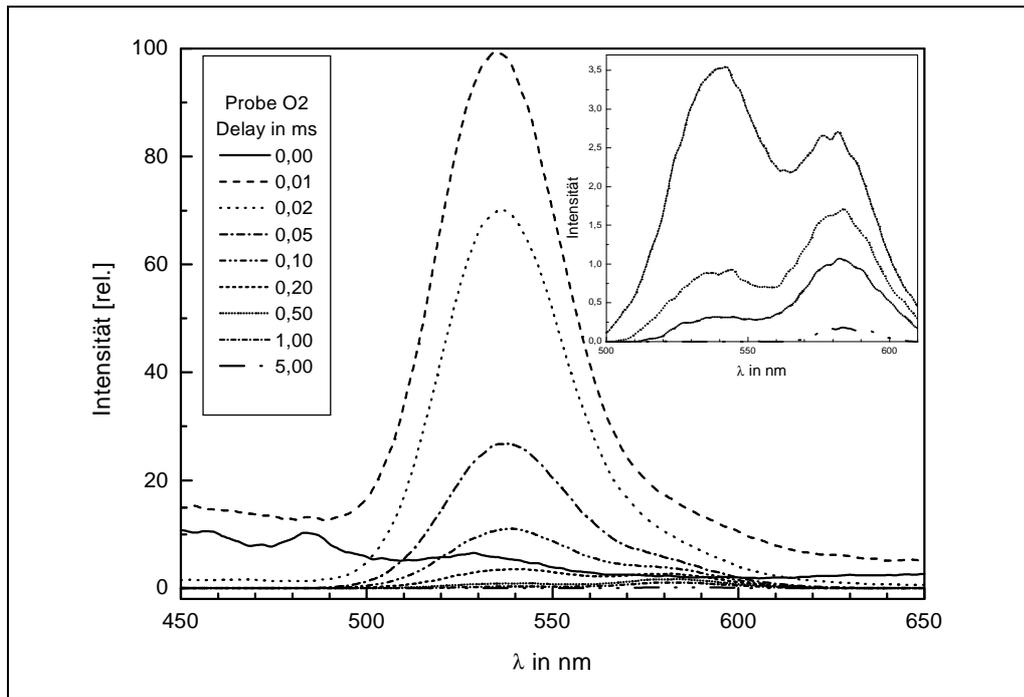


Abb. 110: zeitaufgelöste Lumineszenzspektren der Probe O2 ($\lambda_{\text{Exc.}}=350$ nm, T = 20 K, Gate 0,01 μ s)

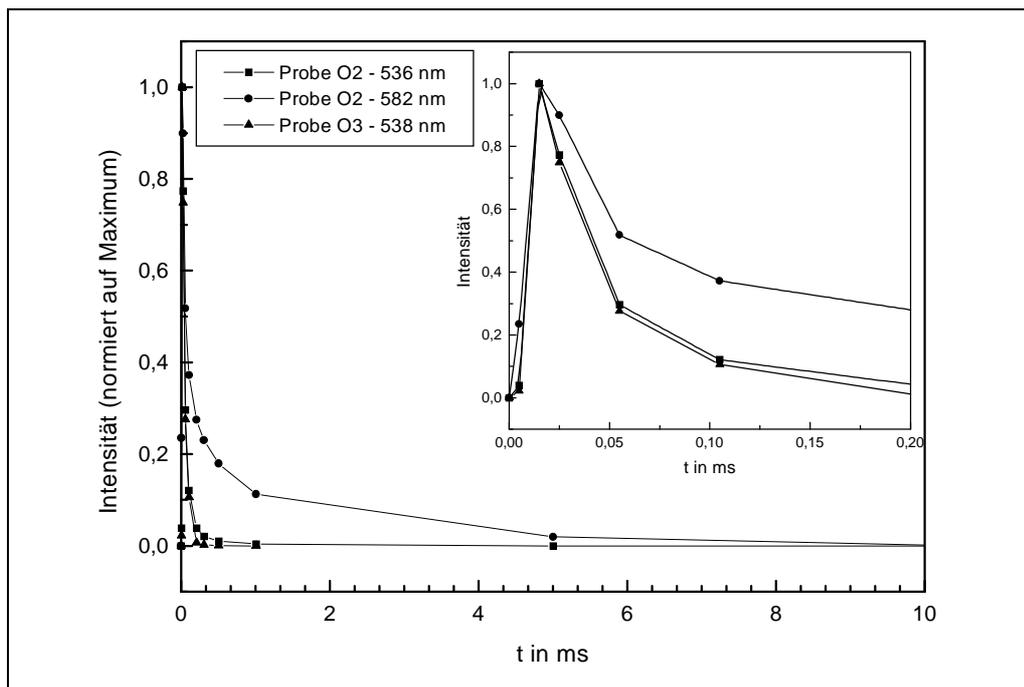


Abb. 111: Auftragung der Lumineszenz am Emissionsmaximum gegen die mittlere Position des Zeitfensters für die Proben O3 und O4 ($\lambda_{\text{Exc.}}=350$ nm, T = 20 K)

Trägt man die Intensitäten am Peakmaximum gegen die Abklingzeit auf, so erhält man Zusammenhänge entsprechend Abbildung 111. Dementsprechend zeigen der kürzerwellige Peak der Probe O2 und der Peak der Probe O3 das gleiche Abklingverhalten. Die Lumineszenz hat eine Lebensdauer von $\tau = 26,2$ μ s. Im Unterschied dazu klingt der längerwellige Peak der Probe wesentlich langsamer ab. Die Lumineszenzlebensdauer beträgt $\tau = 818$ μ s.

Folglich existieren in den Kristallen der Probe O2 wenigstens zwei unterschiedliche emittierende Zustände, die sich nicht nur in der Emissionswellenlänge, sondern auch in ihren Lebensdauern unterscheiden. Diese Tatsache ist bisher nicht beschrieben worden.

Zur Überprüfung dieser Frage wurden die Lumineszenz-Anregungsspektren der Probe O2 anhand der Emissionswellenlänge am jeweiligen Maximum der beiden Peaks (536 und 580 nm) herangezogen.

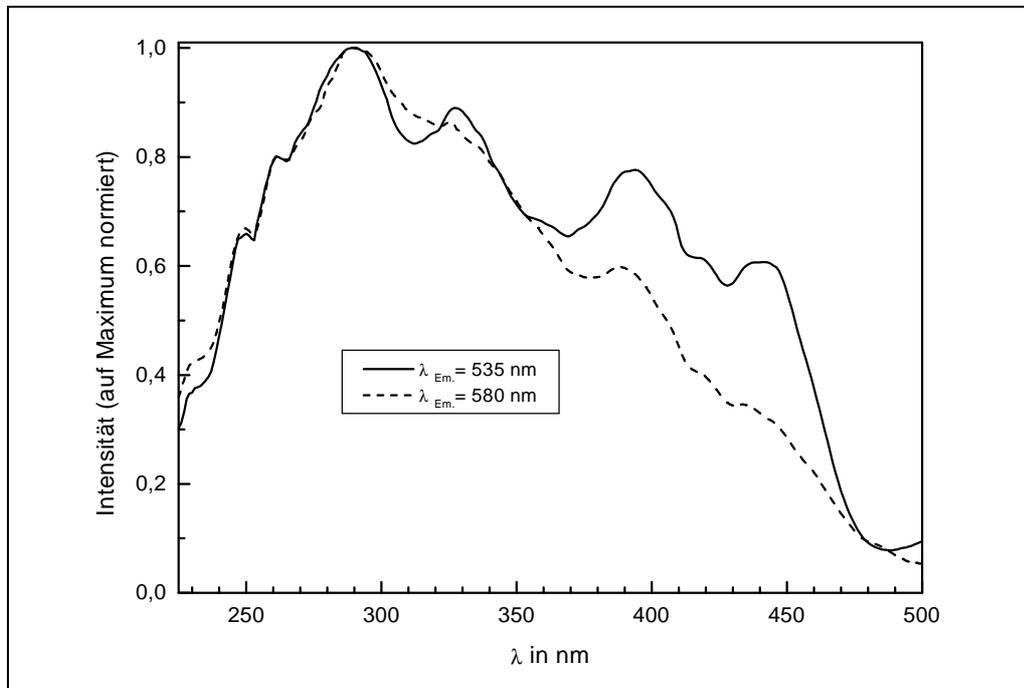


Abb. 112: Anregungsspektren für Probe O2 ($T = 20$ K; Delay: 0,00 ms ; Gate: 1 ms)

Beide Anregungsspektren zeigen einen breiten Peak zwischen 230 und 480 nm. Bei Wellenlängen kleiner 360 nm sind die Peaks nahezu identisch. Betrachtet man im Gegensatz dazu Anregungswellenlängen größer als 360 nm, so treten deutliche Unterschiede hervor. Der Verlauf für die Emission bei 580 nm zeigt eine deutlich geringere Intensität als der für die Emission bei 535 nm. Entsprechend der Literatur [23, 81] wird mit zunehmendem Einbau von Iodid in das Silberbromidgitter die langwellige Absorptionskante verstärkt und bathochrom verschoben (vgl. Kapitel 3.2, Abbildung 9). Auf dieser Grundlage läßt sich der kurzwellige Bereich des Anregungsspektrums ($\lambda < 350$ nm) hauptsächlich den iodidarmen bzw. „reinen“ Bromidphasen und der langwellige Bereich ($\lambda > 350$ nm) vorwiegend iodidreichen Zonen zuordnen. Bezogen auf die Anregungsspektren würde dies bedeuten, daß die Absorption für die 580 nm-Emission verstärkt in der AgBr-Phase stattfindet. Das steht aber im Widerspruch zur Zuordnung dieser langwelligen Emission zu einer iodidreichen Phase.

Als Konsequenz ergibt sich, daß in der iodidreichen Phase ein anderer Zustand emittierend wirkt als in der iodidarmen Phase. Die geringere Intensität des Anregungsspektrums ist möglicherweise auf eine niedrigere Fluoreszenzquantenausbeute zurückzuführen.

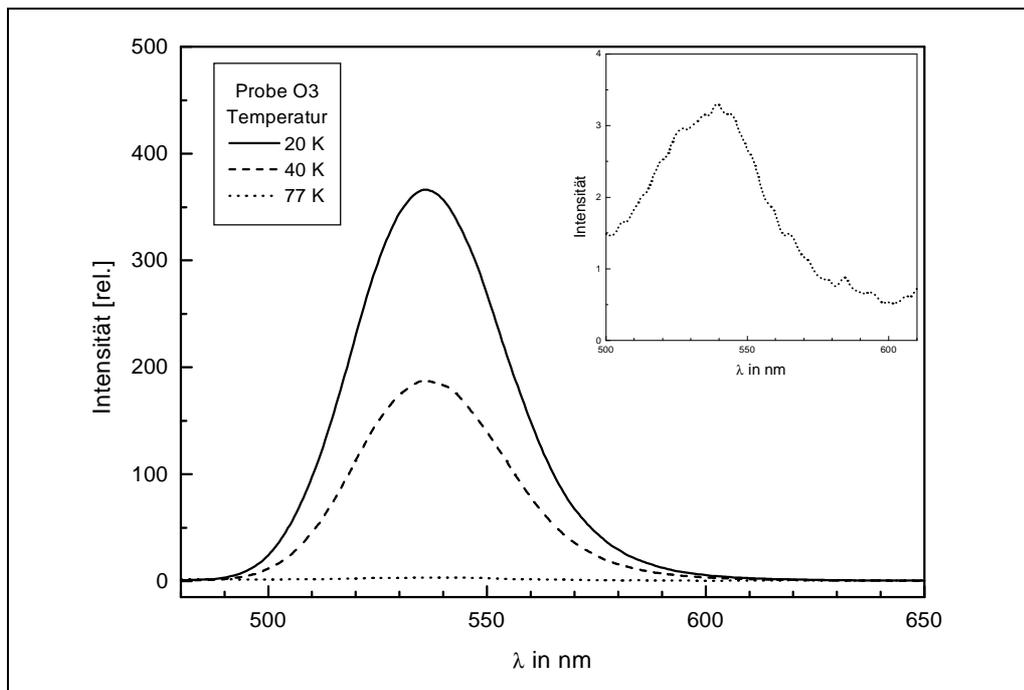


Abb. 113: Einfluß der Temperatur auf das Lumineszenzspektrum ($\lambda_{\text{Exc}} = 350 \text{ nm}$, Delay: 0,02 ms, Gate: 1 ms)

Das Lumineszenzverhalten der Proben O2 und O3 bei unterschiedlichen Temperaturen wird in den Abbildungen 113 und 114 gezeigt. Wie schon bei den Proben mit statistischer Iodidverteilung beobachtet, sinkt die Lumineszenzintensität mit zunehmender Temperatur drastisch. Bei 77 K ist nur noch durch erhebliche Spreizung der Ordinate ein Spektrum nachweisbar. Die Spektrenform der Probe O3 ändert sich jedoch nicht mit zunehmender Temperatur.

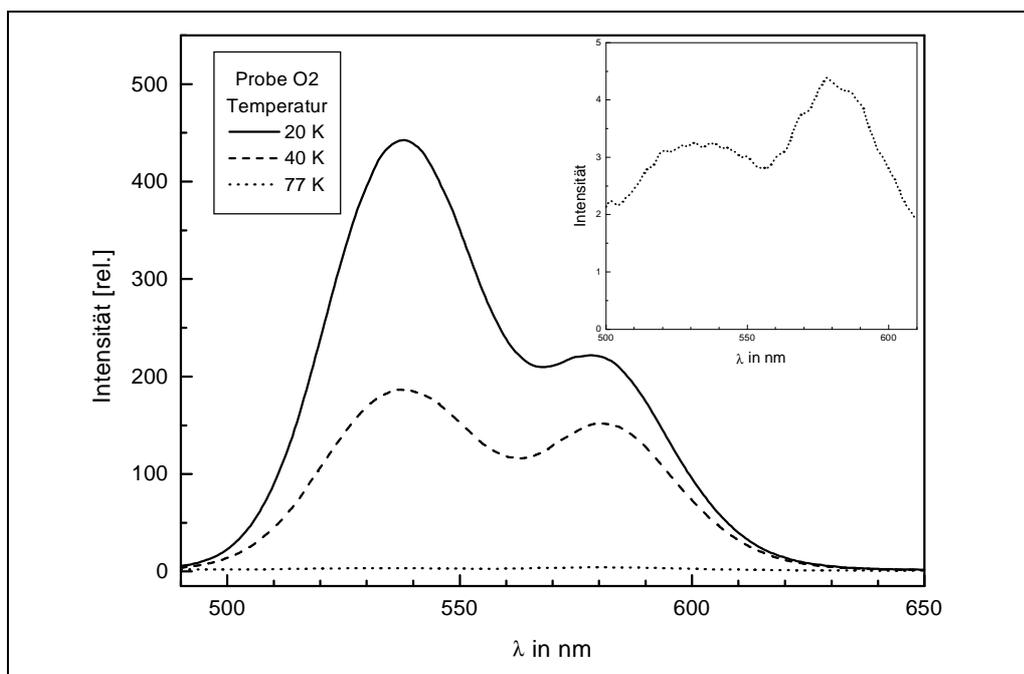


Abb. 114: Einfluß der Temperatur auf das Lumineszenzspektrum ($\lambda_{\text{Exc}} = 350 \text{ nm}$, Delay: 0,02 ms, Gate: 1 ms)

Gänzlich anders verhält sich Probe O2. Mit steigender Temperatur wird die kurzwellige Bande wesentlich stärker gelöscht als die langwellige. Temperaturerhöhung bewirkt also eine Verschiebung der Lumineszenz in den langwelligen Bereich.

7.3.4 Untersuchungen an Plättchenkristallen

Struktur und Güte von AgX-Mikrokristallen hängen sehr stark von den Fällungsbedingungen ab. Neben den Volumenkristallen (Kuben, Oktaeder) sind kristallographisch und photochemisch die tafelförmigen Kristalle (T-Grains, Plättchenkristalle) mit einem großen Durchmesser-Dicke-Verhältnis (Aspektverhältnis) sehr interessant. Sie entstehen z.B. bei großem Halogenidüberschuß (hoher pAg) und hoher Fällungsgeschwindigkeit.

Unter diesem Gesichtspunkt bildet die Untersuchung des Lumineszenzverhaltens von Plättchenkristallen bei unterschiedlicher Art der Einbringung des Iodids einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit. Dafür wurden Proben genutzt, die jeweils zwei mit unterschiedlicher Geschwindigkeit gefällte Iodidschichten enthielten (vgl. dritte Umschlagseite).

Lumineszenzmessungen an Plättchenkristallen bringen im Gegensatz zu den Messungen an kubischen bzw. oktaedrischen Kristallen eine besondere Problematik mit sich. Aufgrund ihrer flachen Form und der lateralen Strukturierung reichen die verschiedenen Phasen direkt an die Oberfläche. Somit sind Aussagen über den Kristallaufbau auf der Basis der Eindringtiefe des Lichtes nicht möglich. Allerdings sollten die verschiedenen Lumineszenzen besser zu beobachten sein, da parasitäre Absorptionen der Deckschichten wegfallen.

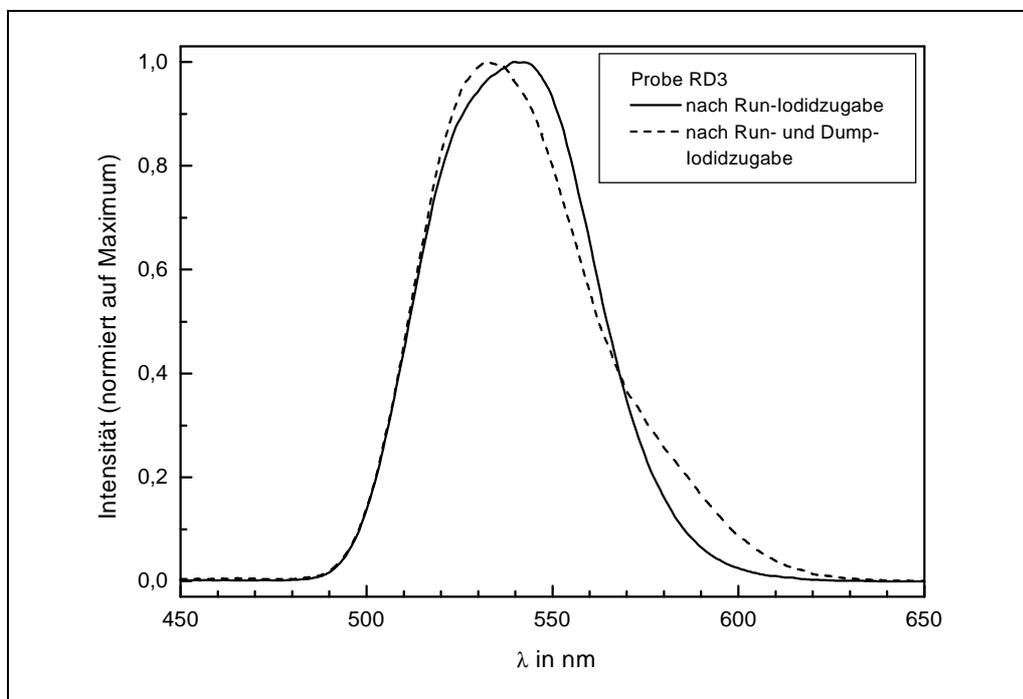


Abb. 115: Einfluß der Zugabegeschwindigkeit des Iodids auf die Lumineszenz ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$; $T = 20 \text{ K}$; Delay: 0,02 ms; Gate: 1 ms)

Abbildung 115 zeigt die Lumineszenzspektren der Probe RD3, die entsprechend den Fällungsdaten (vgl. dritte Umschlagseite) zwei, durch konventionelle Double-Jet-Fällung eingebrachte, AgI-Zonen enthält. Während die erste dieser Zonen langsam zugegeben wurde (Run-Iodid), erfolgte die Fällung der zweiten schnell (Dump-Iodid). Die Probe wurde sowohl nach der Zugabe des Run-Iodids als auch nach dem Ende des gesamten Fällungsvorganges (Run- und Dump-Iodid) untersucht.

Auffällig für beide Spektren ist eine sehr breite und asymmetrische Lumineszenzbande. Durch die Einbringung des Dump-Iodids wird die Bande insbesondere im langwelligen Bereich stark verbreitert, wodurch sich die Asymmetrie verstärkt.

Wertet man die Spektren durch Peaktrennung aus, läßt sich das asymmetrische Signal der nur Run-Iodid enthaltenden Probe problemlos in zwei symmetrische Peaks von Gauß-Form auftrennen (Abbildung 116).

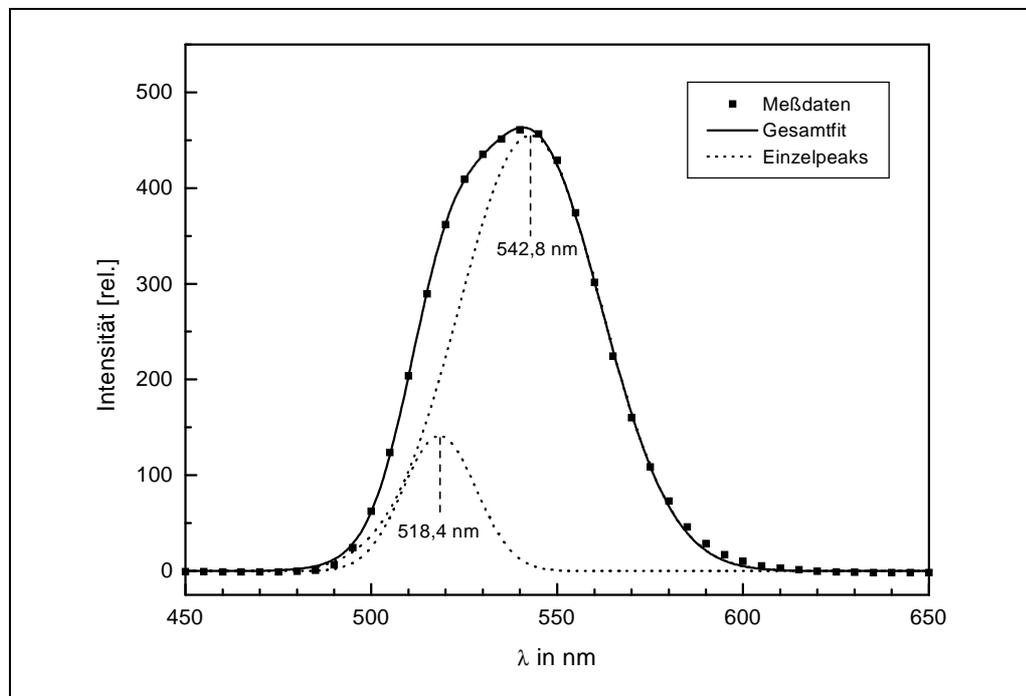


Abb. 116: Meßwerte ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$, $T = 20 \text{ K}$; Delay: 0,02 ms; Gate: 1 ms) und Ergebnisse des Peak-Fittings für Probe RD3 nach der Run-Iodid-Zugabe

Demgegenüber lassen sich Proben, die sowohl Run- als auch Dump-Iodid enthalten, nur ungenügend mit zwei Peaks anpassen. Die resultierende Kurve, die sich aus der Addition der einzelnen gefundenen Peaks ergibt, weicht teilweise deutlich von den Meßdaten ab (Abbildung 117). Nimmt man zu den beiden zuvor gefundenen Banden (nur Run-Iodid, vgl. Abbildung 116) jedoch eine zusätzliche langwellige (bei 571,0 nm) hinzu, so stimmen die berechneten und die realen Daten hervorragend überein (Abbildung 118).

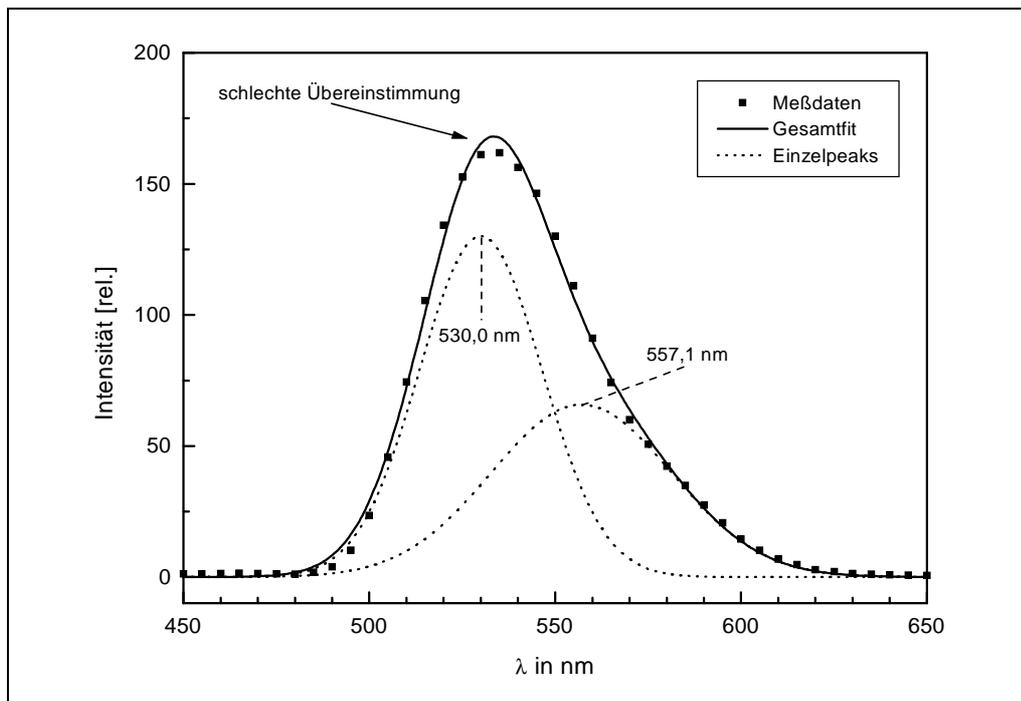


Abb. 117: Meßwerte ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$; $T = 20 \text{ K}$; Delay: 0,02 ms; Gate: 1 ms) und Ergebnisse des Peak-Fittings mit zwei Peaks für Probe RD3 nach der Run-Iodid- und Dump-Iodid-Zugabe

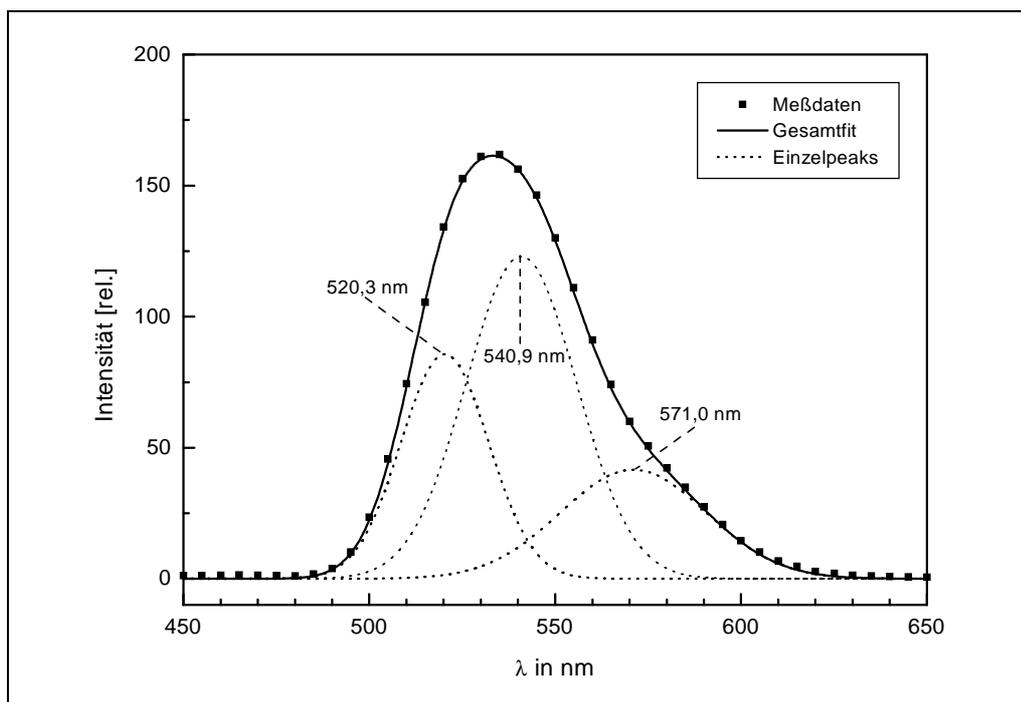


Abb. 118: Meßwerte ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$; $T = 20 \text{ K}$; Delay: 0,02 ms; Gate: 1 ms) und Ergebnisse des Peak-Fittings mit drei Peaks für Probe RD3 nach der Run-Iodid- und Dump-Iodid-Zugabe

In Übereinstimmung zur Literatur [9] heißt das, daß bei schneller Zugabe des Iodids während der Fällung ein weiterer, im Lumineszenzspektrum stark bathochrom verschobener, Zustand erzeugt wird. Diese Bande fehlt, wenn das Iodid langsam zugegeben wird.

Aufgrund dieser Beobachtungen stellt sich die Frage nach den Konsequenzen dieser unterschiedlichen Fällungsprozeduren für die Kristallstruktur und eventuelle Nano-Heterogenitäten mit erhöhtem Iodidgehalt innerhalb der gebildeten Mischhalogenide. In der Literatur wird das Vorkommen von Iodidionen und Iodidpaaren [81] bis hin zur Ausbildung größerer Cluster-Strukturen [8] diskutiert.

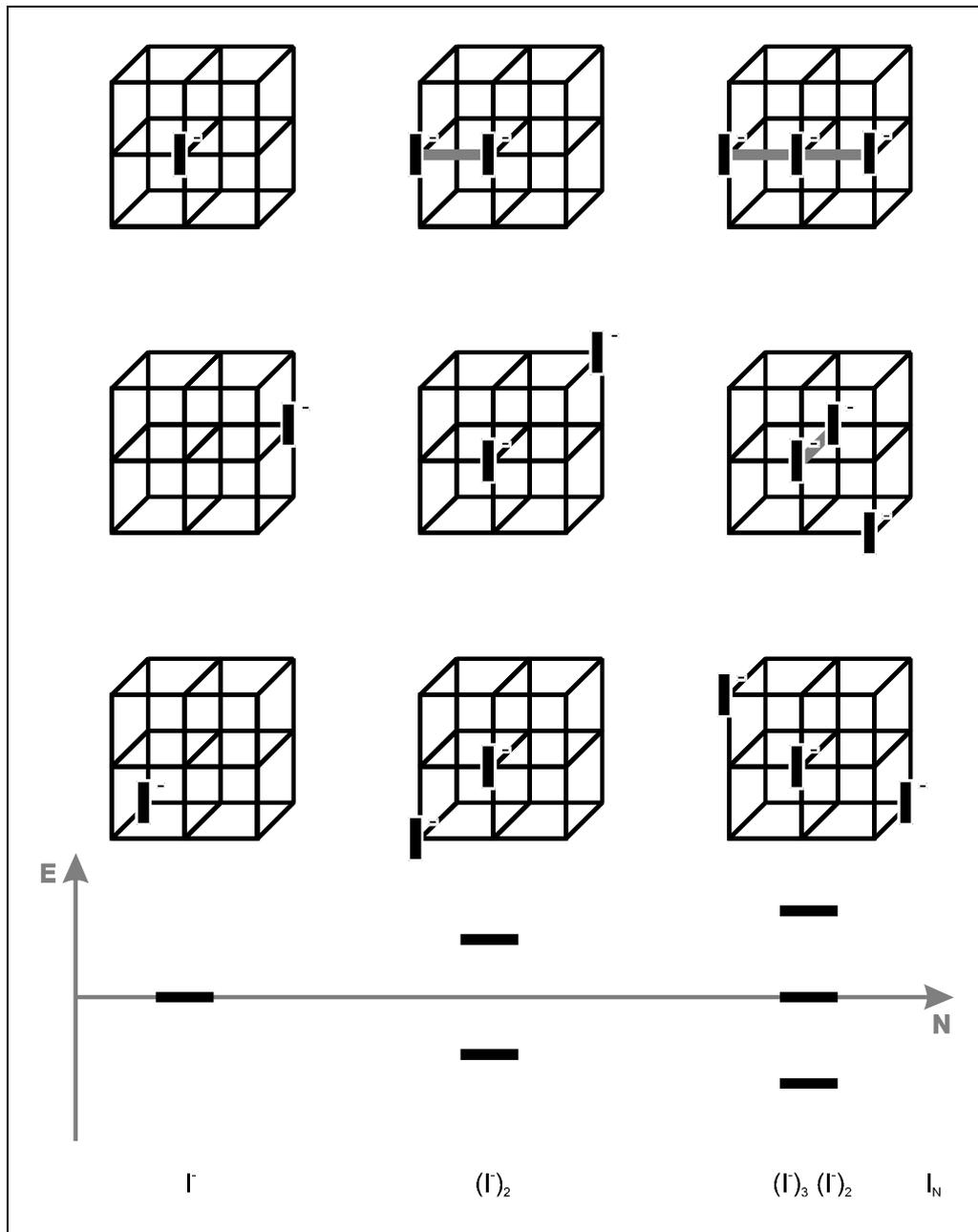


Abb. 119: Schematische Übersicht zur Bildung von Iodidclustern bei Anwesenheit von ein, zwei oder drei Iodidionen in Nachbarschaft im Vergleich zu den entstehenden Energieniveaus oberhalb des AgBr-Valenzbandes (vgl. Abbildung 96)

Abbildung 119 zeigt, wie sich ein, zwei bzw. drei Iodidionen in Nachbarschaft im Bromidgitter anordnen können. Je mehr Iodidionen benachbart sind, desto mehr Möglichkeiten der Anordnung gibt es. Jeder dieser Variationen läßt sich ein bestimmtes energetisches Niveau

zuordnen. Mit zunehmender Größe der Cluster werden die energetischen Unterschiede immer geringer, so daß sich ab einer bestimmten Größe (n) Bandstrukturen ausbilden.

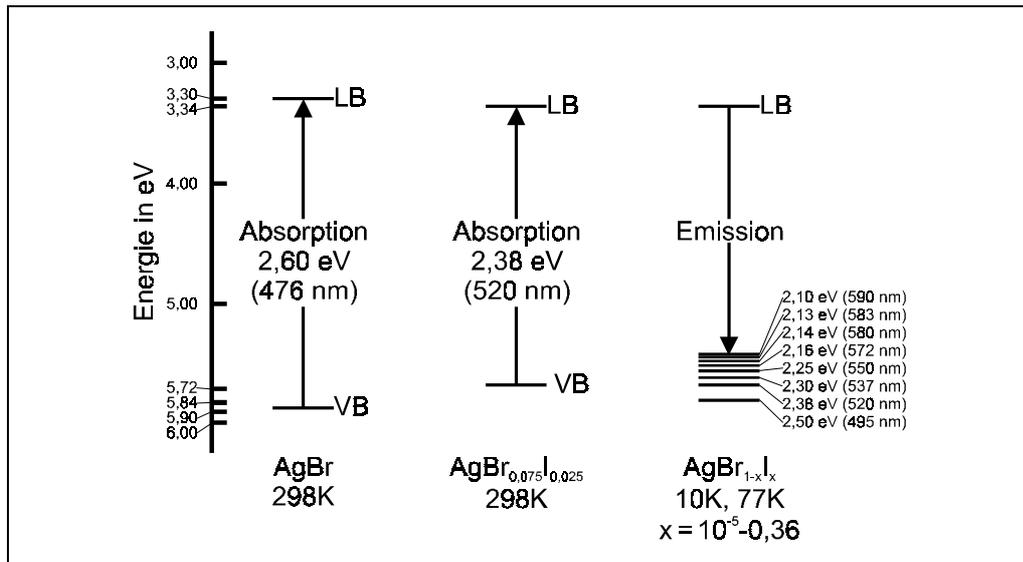


Abb. 120: energetische Anordnung der Fallentiefe der Iodidcluster nach Ehrlich [8]

Im Bereich geringer Iodidkonzentrationen $x \leq 0,1$ bilden sich kleine Cluster aus, die energetischen Unterschiede sind relativ hoch. Bei steigender Iodidkonzentration wäre dann eine bathochrome Verschiebungen des Lumineszenzpeaks zu beobachten. Mit zunehmendem Iodidgehalt wird diese Verschiebung allerdings immer geringer bis man kaum noch Unterschiede in der Position des Maximums erkennen kann. Diese Theorie stimmt mit den Beobachtungen an den Proben mit statistischer Iodidverteilung überein (vgl. Abbildung 95).

Bringt man aber höhere Iodidkonzentrationen in den Kristall ein, so kommt man in den Bereich der thermodynamischen Mischungslücke ($x \geq 0,17$). Da die Fällung sehr schnell stattfindet (kinetische Kontrolle), kann sich kein Gleichgewicht einstellen und es entstehen neben iodidarmen Bereichen Nanophasen mit hoher Konzentration an Iodid ($x \geq 0,17$). Zusätzlich muß das Gitter in diesen Phasen stark gestört sein.

Die bei der Peaktrennung erhaltenen Banden (vgl. Abbildung 118) spiegeln dementsprechend nur die durch eine kurzzeitig stark erhöhte Zufuhr von Iodidionen entstehenden Anhäufungen von Iodidclustern wider, welche unter den gewählten Fällungsbedingungen relativ stabil sind. In Wirklichkeit sind also nicht drei Phasen konstanter Konzentration, sondern ein breites Verteilungsspektrum von Clustern mit zwei oder mehreren Häufigkeitsmaxima anzunehmen. Eine Zuordnung von Iodidkonzentrationen zu den einzelnen Peaks ist, vom kürzestwelligen Peak abgesehen, daher nicht sinnvoll.

Wegen der großen Zahl der Möglichkeiten der Clusterbildung und wegen der geringen Energiedifferenz bei hohen Iodidkonzentrationen ist es insbesondere im langwelligen Bereich unwahrscheinlich, durch Veränderung der Auswerteparameter (Erhöhung der Peakzahl oder Differentialspektroskopie) einzelne Clustergrößen zu identifizieren.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sowohl die Spektrenform als auch die damit verbundenen numerischen Ergebnisse der Peaktrennung sehr stark von den Fällungsparametern (z.B. zeitliche mengenmäßige Zugabe an Iodid, Fällgeschwindigkeit, Durchmischung) abhängen. Änderungen oder Fehler während des Fällungsprozesses sollten deutlich am Lumineszenzverhalten erkennbar sein. Das wird im folgenden an drei Beispielen demonstriert.

Die Position der stark langwellig verschobenen Bande wird unter anderem durch die Art der Zugabe des Iodids bestimmt. Bringt man das Iodid für die zwei Zonen schon durch vorgefällte sehr kleine Kristalle mit einer durchschnittlichen Größe von 67 nm (Mikrat) ein (Probe RD1, vgl. dritte Umschlagseite), so erscheint im langwelligeren Bereich die für iodidreiche Cluster typische Schulter (Abbildung 121).

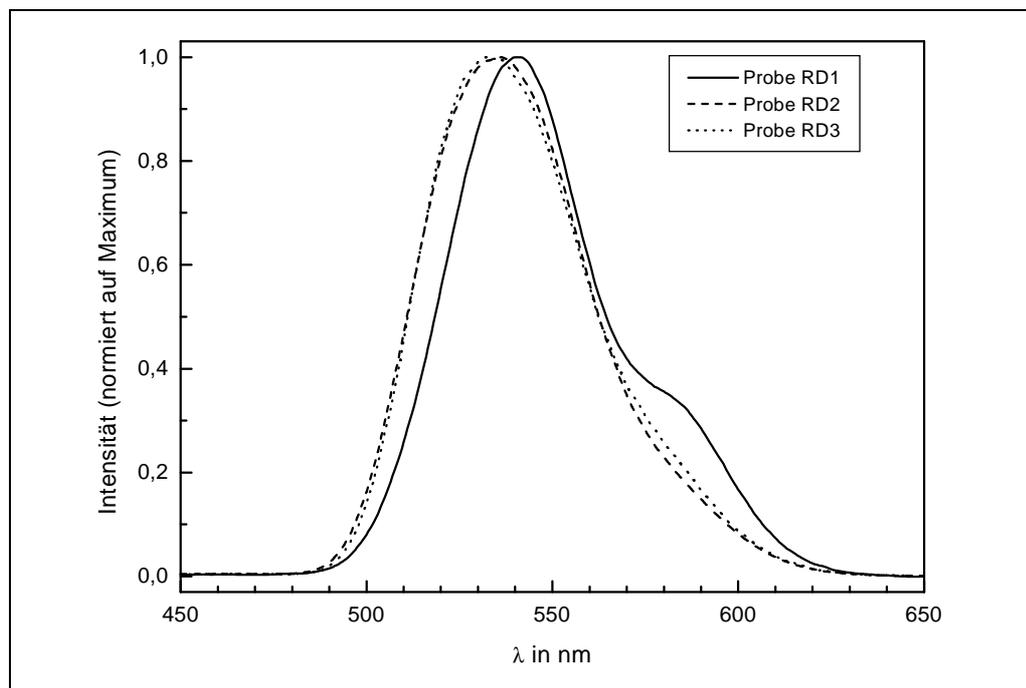


Abb. 121: Einfluß der Art der Iodidzugabe auf die Spektrenform ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$; $T = 20 \text{ K}$; Delay: 0,02 ms; Gate: 1 ms)

Im Gegensatz dazu ist das Spektrum bei Anwendung konventioneller Double-Jet-Technologie (Probe RD3, vgl. dritte Umschlagseite) hypsochrom verschoben, die langwellige Schulter ist weniger ausgeprägt.

Probe RD2 wurde nach dem gleichen Rezept wie Probe RD1 gefällt. Allerdings trat bei ihr ein Fehler während des Fällungsprozesses auf. Das Dump-Iodid wurde zu früh zugegeben (vgl. dritte Umschlagseite). Das gesamte Spektrum erscheint im Vergleich zur Probe RD1 ebenfalls hypsochrom verschoben. Es ähnelt dem der Probe RD3. Lediglich im langwelligeren Bereich ist die Verschiebung etwas stärker.

Vergleicht man diese Ergebnisse anhand der Peaktrennung für die Proben RD1, RD2 und RD3 (Tabelle 14), so fällt auf, daß die Position der Peaks 1 und 2 nur geringfügig um einen Wert von 520 bzw. 541 nm schwankt. Demgegenüber variiert die Position des Peaks 3

stark in Abhängigkeit von den Fällungsparametern. Bei Probe RD1 ist seine Verschiebung mit 582,1 nm am stärksten, bei Probe RD3 mit 571,0 nm am geringsten.

Probe	RD1	RD2	RD3
Peak 1 in nm	522,0	519,1	520,3
Peak 2 in nm	542,4	541,1	540,9
Peak 3 in nm	582,1	575,1	571,0

Tab. 14: Position der durch Peaktrennung ermittelten Peaks

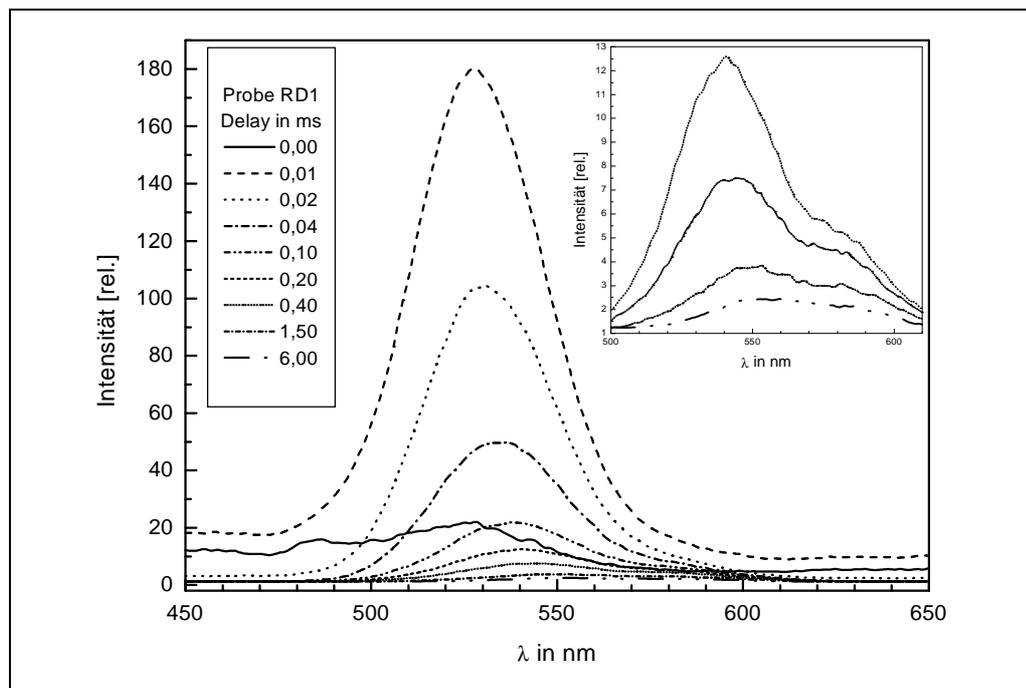


Abb. 122: Zeitaufgelöste Lumineszenzspektren der Probe RD1 ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$, $T = 20 \text{ K}$) als Funktion des Delay in ms, Gate: 0,01 ms

Abbildung 122 zeigt, daß sich die Form des Emissionsspektrums der Probe RD1 mit zunehmendem Delay drastisch ändert. Bei einem Delay von 0,01 ms ist ein Peak (527,1 nm) zu beobachten, der mit steigendem Delay immer breiter wird. Ab einem Delay von 0,2 ms ist eine deutliche Schulter bei 580 nm zu beobachten. Damit zeigt die Probe RD1 ein ähnliches Lumineszenz-Zeit-Verhalten wie die Probe O2 (vgl. Abbildung 110), es treten Lumineszenzen mit unterschiedlichen Lebensdauern auf. Folglich existieren in den Kristallen der Probe RD1 ebenfalls mindestens zwei verschiedene emittierende Zustände. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Peaktrennung läßt sich die erst bei hohem Delay sichtbare langwellige Lumineszenzbande (bei 580 nm) der iodidreichen Phase (Dump-Iodid) und damit den größeren Iodidclustern zuordnen. Demgegenüber charakterisiert die kurz-wellige Bande (527,1 nm) die Run-Iodid-Zone.

Schnelle Iodidzugabe führt offensichtlich zur vermehrten Bildung von größeren Iodidclustern, wie das Auftreten des dritten Peaks beweist. Einbau des Iodids in Form von Mikrat verstärkt diesen Effekt noch. Es ist anzunehmen, daß sich aufgrund der hohen Fällge-

schwindigkeit die Mikrat-Keime nicht vollständig auflösen, sondern teilweise als große Cluster in den AgBr-Kristall eingebaut werden.

Bringt man das Dump-Iodid als Mikrat jedoch zu früh ein, so hat das System mehr Zeit sich thermodynamisch zu ordnen, wodurch vermehrt Umlösevorgänge stattfinden.

Tiefemperaturlumineszenzmessungen eignen sich somit hervorragend als Fingerprint-Methode zum Aufspüren von Fehlern während der Fällung.

7.4 Untersuchung der Photo-EMK von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mikrokristallen

7.4.1 Einfluß von statistisch im AgBr-Kristall verteiltem Iodid auf das Photo-EMK-Signal

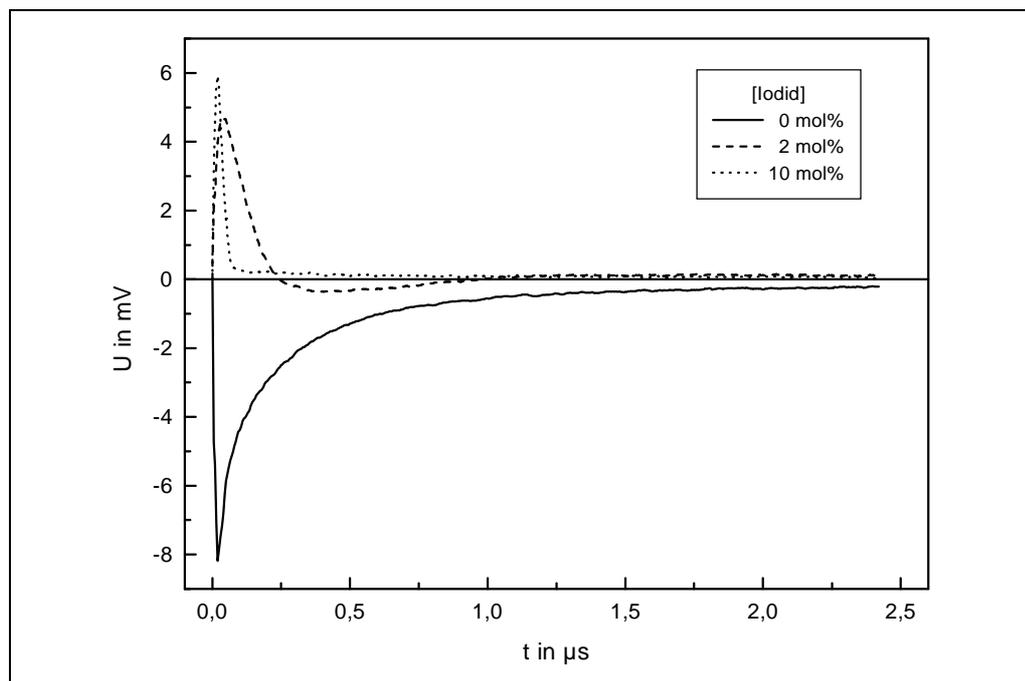


Abb. 123: Einfluß der Iodidkonzentration auf das Photo-EMK-Signal (AgBr -Oktaeder mit statistischer Iodidverteilung bei Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Exc.}} = 337 \text{ nm}$)

Abbildung 123 zeigt die Abhängigkeit des Photo-EMK-Signalverlaufes vom Iodidgehalt der Probe. Obwohl Silberbromid ein Elektronenleiter (n-Typ-Verhalten) ist, zeigt die iodidfreie Probe ein negatives Signal. Das Vorzeichen entspricht damit einem p-Typ-Photoleiter. Zur Erklärung dieses Phänomens ist das bulk/subsurface-Modell geeignet.

Im bulk-Bereich verhält sich die Elektronenleitfähigkeit wie in einem Makrokristall. Die Beweglichkeit der Elektronen ist wesentlich größer als die der Defektelektronen. Demgegenüber befindet sich im Surface-Bereich eine große Anzahl an Zwischengittersilberionen, welche als flache Elektronenfallen wirken. Dadurch sinkt die Beweglichkeit der Elektronen unter die der Defektelektronen. In kleinen Kristallen dominiert der Einfluß des Surface-Bereiches (vgl. Kapitel 3.3), sie zeigen demzufolge im Gegensatz zu Makrokristallen negative Photo-EMK-Signale.

Diesen Vorstellungen entsprechend weist HARENBURG [22] durch Messungen an Oktaeder-Proben mit unterschiedlicher Korngröße im Bereich von $a_K = 0,4$ bis $2,0 \mu\text{m}$ die Zunahme des negativen Teilprozesses mit abnehmender Kantenlänge nach.

Schon geringe Konzentrationen an Iodid verändern den Signalverlauf drastisch - das Vorzeichen des Signals kehrt sich um. Daraus folgt, daß die Elektronen eine größere Beweglichkeit als die Löcher besitzen, der Kristall wird formal zum n-Leiter. Wie aus der Literatur bekannt ist und wie es die Ergebnisse der Tieftemperaturlumineszenz bestätigen (vgl. Kapitel 7.3), wirken Iodidionen in der Bandstruktur eines AgBr-Kristalls als Lochfallen. Diese sind für die Einschränkung der Beweglichkeit der Löcher und somit für die beobachtete Vorzeichenumkehr verantwortlich.

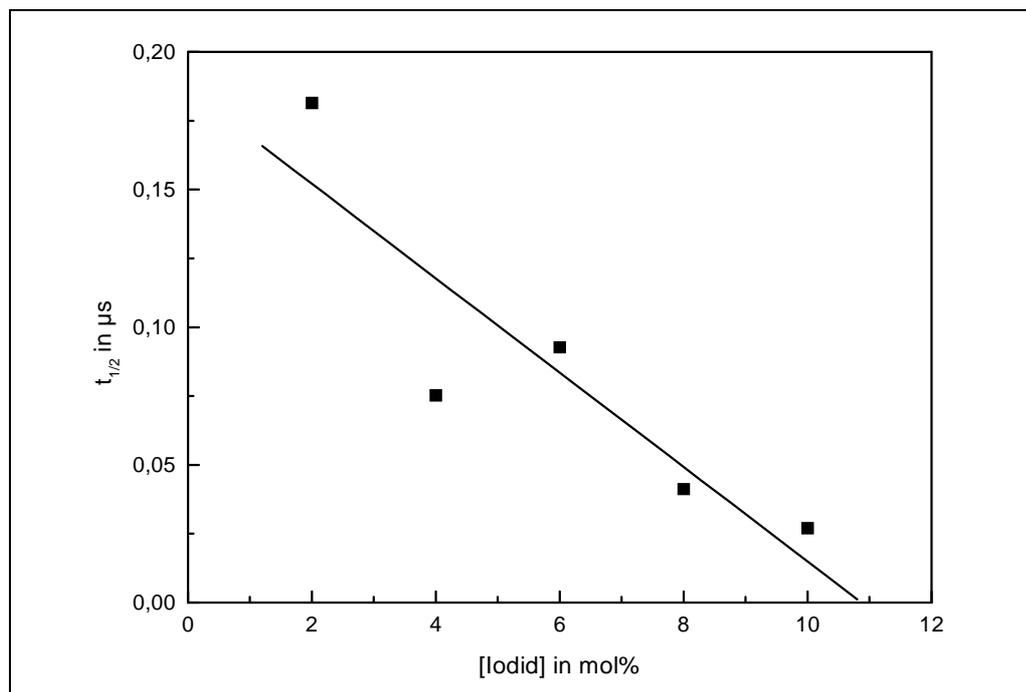


Abb. 124: Abhängigkeit der Photo-EMK-Signallebensdauer von der Iodidkonzentration (AgBr-Oktaeder mit statistischer Iodidverteilung bei Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Exc.}} = 337 \text{ nm}$, $a_K = 1 \mu\text{m}$)

Mit zunehmender Iodidkonzentration im Kristall nimmt die Lebensdauer des Photo-EMK-Signals ab. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Einfluß der Iodidkonzentration auf das Lumineszenzabklingverhalten. Durch den Einbau von Iodid in den Kristall werden sowohl Lochfallen als auch Elektronenfallen (Zwischengittersilberionen) in die Bandstruktur eingebracht. Je größer die Anzahl an Fallen, desto größer ist auch die Rekombinationswahrscheinlichkeit (vgl. Kapitel 7.3.2), folglich klingt das Signal schneller ab.

7.4.2 Photo-EMK-Messungen an $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Proben mit inhomogener Iodidverteilung

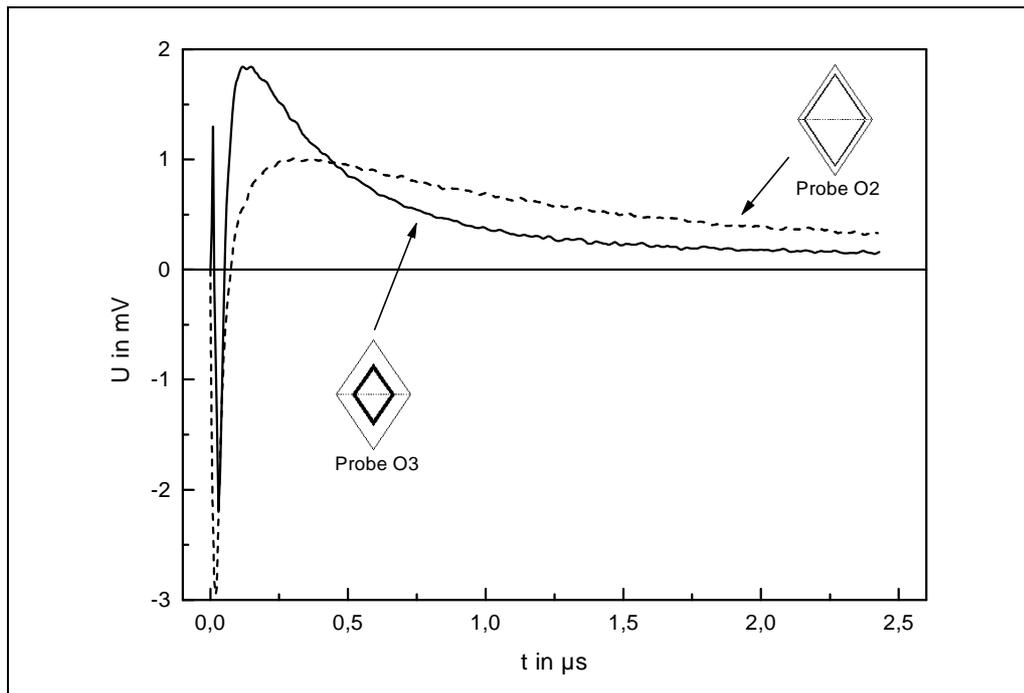


Abb. 125: Einfluß der Iodidverteilung auf das Photo-EMK-Signal (AgBr -Oktaeder mit 5 mol% Iodid bei heterogener Verteilung, Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Exc.}} = 337 \text{ nm}$)

Zur Untersuchung des Einflusses eines gezielten Einbaus von AgI/AgBr -Heteroübergängen auf die Photo-EMK wurden zwei Proben mit oktaedrischen Mikrokristallen herangezogen. Diese Proben wurden bereits für die Messungen der Tieftemperaturlumineszenz verwendet. Entsprechend den Fällungsdaten befindet sich das Iodid bei der einen Probe in Oberflächennähe und der anderen in Kernnähe (Probe O3, vgl. dritte Umschlagseite). Beide Proben zeigten bei den Lumineszenzmessungen die deutlichsten Effekte.

Abbildung 125 zeigt den Photo-EMK-Signalverlauf für diese Proben. Prinzipiell wird der Signalverlauf durch die Strukturierung des Kristallaufbaus komplizierter. Es zeigt sich jedoch, daß dem positiven Signal in beiden Fällen ein negatives kurzlebige Signal vorgelagert ist. Außerdem wird die Lebensdauer des zweiten Teilsignals durch die Lage des Heteroübergangs bestimmt.

Auf die gebildeten Photoladungsträger wirken innerhalb des Kristalls unterschiedliche Kräfte:

Im Kernbereich ist ein analoges Verhalten wie in AgBr -Mikrokristallen zu erwarten. So kommt es am Heteroübergang auf der Seite des Silberbromids zu einer Anreicherung der Zwischengittersilberionen (vgl. Kapitel 3.3). Die Elektronen bewegen sich langsamer als die Defektelektronen, was einem negativen Teilsignal entspricht.

Wie bei $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen mit homogener Iodidverteilung bewegen sich die Elektronen in der iodidhaltigen Randschicht des Kristalls schneller als die Defektelektronen. Diese Zone zeigt somit ein positives Teilsignal.

Beide Effekte werden durch den Diodeneffekt des Heteroübergangs überlagert. Auf die Elektronen wirkt ein Sog in den AgBr-Kern, während die Defektelektronen zusätzlich abgebremst werden. (Abbildung 126, t_0)

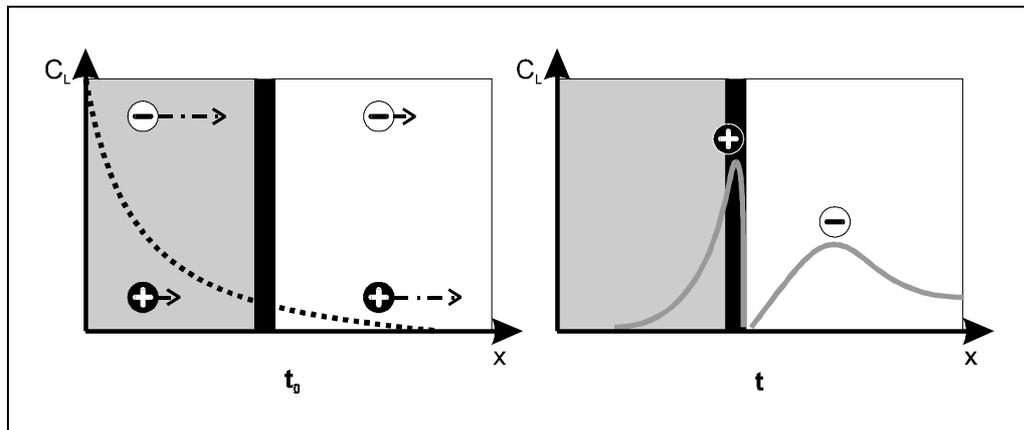


Abb. 126: Konzentration an Photoladungsträgern (c_L) in Abhängigkeit von der Entfernung zur belichteten Oberfläche (x) zum Zeitpunkt t_0 und t

Befindet sich der AgI/AgBr-Heteroübergang nahe der Oberfläche (Probe O2), so dringt das Anregungslicht bis tief in den AgBr-Kern vor. Der Einfluß des negativen Signalteils ist größer als wenn die Grenzfläche tiefer im Kern positioniert ist (Probe O3).

Die im Vergleich zur statistischen Iodidverteilung bei beiden Proben gefundene sehr lange Lebensdauer des positiven Signalteils ($t_{1/2} \approx 100 \mu\text{s}$) kommt durch die am Heteroübergang getrennten und gefangenen Ladungsträger zustande (Abbildung 126, t).

7.5 Vergleich der Meßergebnisse mit den Sensitometrie-Daten

Aus Kapitel 7.2 und Kapitel 7.3 folgt, daß Iodidionen beide für die photochemische Bildung von Silberclustern (Latentbild) notwendigen Reagenzien (Ag_i^+ sowie Ladungsträgerpaare e^-/h^+) wesentlich beeinflussen können. Daher ist zu erwarten, daß die als photoinduzierte Elektronenübertragung verlaufende spektrale Sensibilisierung von AgX mit organischen Farbstoffen ebenfalls durch Iodid beeinflusst wird. Das Ausmaß dieser Wechselwirkung soll im folgenden Kapitel untersucht werden.

7.5.1 Die farbstoffinduzierte Desensibilisierung

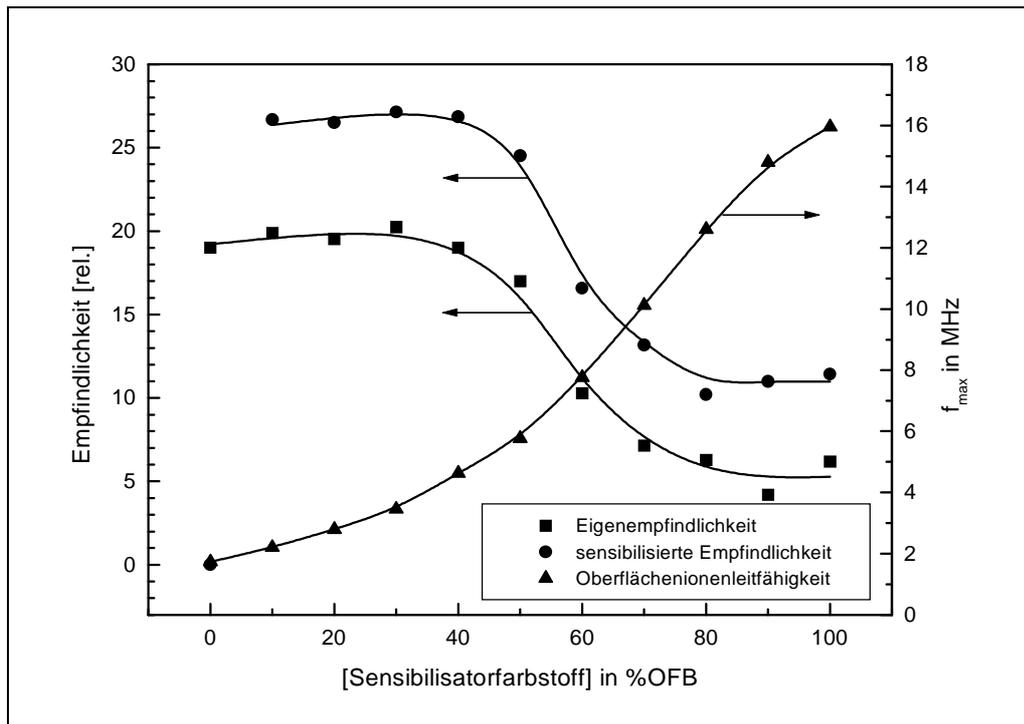


Abb. 127: Sensitometriedaten und Oberflächenionenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung des Kristalls (AgBr, Oktaeder, $a_K = 1 \mu\text{m}$) mit Sensibilisatorfarbstoff (vgl. Abbildung 72)

Untersuchungen der sensibilisierten Empfindlichkeit (Belichtung im Absorptionsbereich des Sensibilisators - hier im roten Spektralbereich) in Abhängigkeit von der Konzentration des Farbstoffes an der Kristalloberfläche zeigen, daß eine optimale Sensibilisierung nur im Bereich zwischen 10 und 40 % Oberflächenbedeckung stattfindet (Abbildung 127). Steigt die Farbstoffmenge über diesen Bereich hinaus, so sinkt die Empfindlichkeit drastisch ab. Die Auftragung der Eigenempfindlichkeit (Belichtung im Absorptionsbereich des Silberhalogenides) gegen die Sensibilisatorkonzentration bestätigt dieses Verhalten (Abbildung 127), obwohl der Sensibilisator in diesem Wellenlängenbereich nicht absorbiert. Folglich muß es sich bei beiden Phänomenen um den gleichen Wirkmechanismus handeln.

Korreliert man diese Beobachtungen mit der Abhängigkeit der Oberflächenionenleitfähigkeit von der Farbstoffkonzentration (vgl. Kapitel 7.2.3), so findet man einen eindeutigen Zusammenhang. Im Bereich des größten Anstiegs der Konzentration an Zwischengittersilberionen ist auch die Desensibilisierung am stärksten. Nähert sich die Ionenleitfähigkeit bei hohen Sensibilisatorkonzentrationen einem Grenzwert, so ändert sich die Empfindlichkeit ebenfalls nur noch geringfügig.

Dieses Phänomen ist als spektrale Desensibilisierung bekannt. SIEGEL et. al. [109-111] fanden diesen Effekt ebenfalls bei der Variation der Konzentration an Zwischengittersilberionen (z.B. durch Änderung des pH- oder pAg-Wertes bzw. durch die Adsorption von

Farbstoffen, Stabilisatoren oder Klarhaltern) und formulierten daraus das HICD-LICD-Modell (HICD - **H**igh **I**nterstitial **C**onzentration **D**esensitisation / LICD - **L**ow **I**nterstitial **C**onzentration **D**esensitisation). Grundaussage dieser Vorstellung ist, daß es eine optimale Konzentration an Zwischengittersilberionen für den photographischen Prozeß gibt (vgl. Kapitel 3.4). Unterhalb dieser Konzentration stehen nicht genug Ag_i^+ zur Reaktion mit den Photoelektronen zur Verfügung und die Empfindlichkeit sinkt. Oberhalb der optimalen Konzentration stehen zu viele Ag_i^+ zur Verfügung. Es bilden sich viele kleine Subkeime (Ag_n , $n = 1$ bis 3), welche nicht stabil d.h. nicht entwicklungsfähig sind (Latentbild-Dispersität). Somit tritt ebenfalls eine Desensibilisierung auf.

Einen vergleichbaren Effekt zeigt die Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration an Photoelektronen. Dieser wird als Reziprozitätsfehler bezeichnet. Dabei kennzeichnet der „**L**ow **I**ntensity **R**eciprocity **L**aw **F**ailure“ (LIRF) die Desensibilisierung aufgrund einer zu niedrigen und der „**H**igh **I**ntensity **R**eciprocity **L**aw **F**ailure“ (HIRF) durch eine zu hohe Photoelektronenkonzentration. [112, 113]

Stellt man die Abhängigkeit der Empfindlichkeit einer Probe von der Ag_i^+ - und der Photoelektronenkonzentration in einem dreidimensionalen Diagramm dar, so erhält man eine Empfindlichkeits-Hyperfläche entsprechend Abbildung 128.

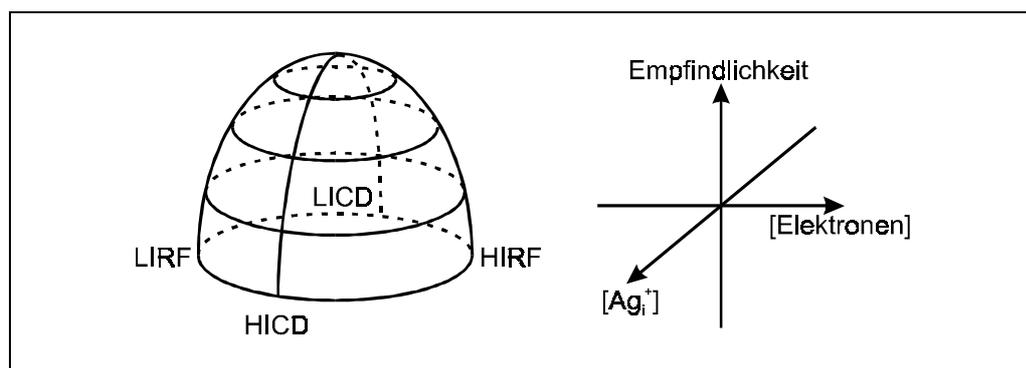


Abb. 128: Schema zur Veranschaulichung des Einflusses der Ag_i^+ - und Photoelektronenkonzentration auf die Empfindlichkeit [94]

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß Iodideinbau in AgBr-Kristalle sowohl deren ionische als auch elektronische Eigenschaften beeinflusst. Dementsprechend war es von besonderem Interesse, zu untersuchen, wie sich dieser Iodideinbau auf das oben beschriebene Modell auswirkt.

7.5.2 Einfluß von homogen verteiltem Iodid auf die Empfindlichkeit

Wie die Ionenleitfähigkeitsmessungen zeigen, steigt die Konzentration der Zwischengittersilberionen mit zunehmendem Iodideinbau in den Kristall rapide an. Außerdem konnte durch die Photo-EMK-Messungen demonstriert werden, daß der Iodideinbau die Rekombinationsprozesse, die in Konkurrenz zur Latentbildentstehung stehen, begünstigen kann. Das bedeutet, daß für den photographischen Prozeß die Zwischengittersilberionen in sehr

hoher Konzentration zur Verfügung stehen. Entsprechend dem HICD- und dem LIRF-Effekt sollte demnach die Empfindlichkeit mit zunehmender Iodidkonzentration sinken.

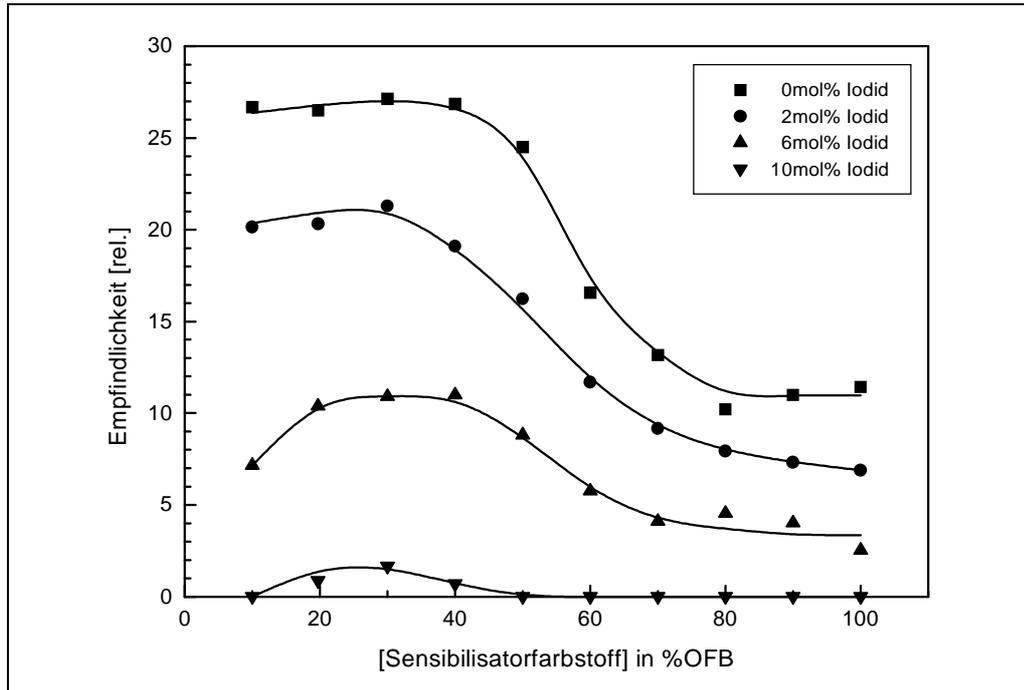


Abb. 129: Abhängigkeit der sensibilisierten Empfindlichkeit von der Konzentration an Sensibilisatorfarbstoff (vgl. Abbildung 72) bei unterschiedlichem Gehalt an statistisch im AgBr-Korn (Oktaeder, $a_k = 1 \mu\text{m}$) verteiltem Iodid

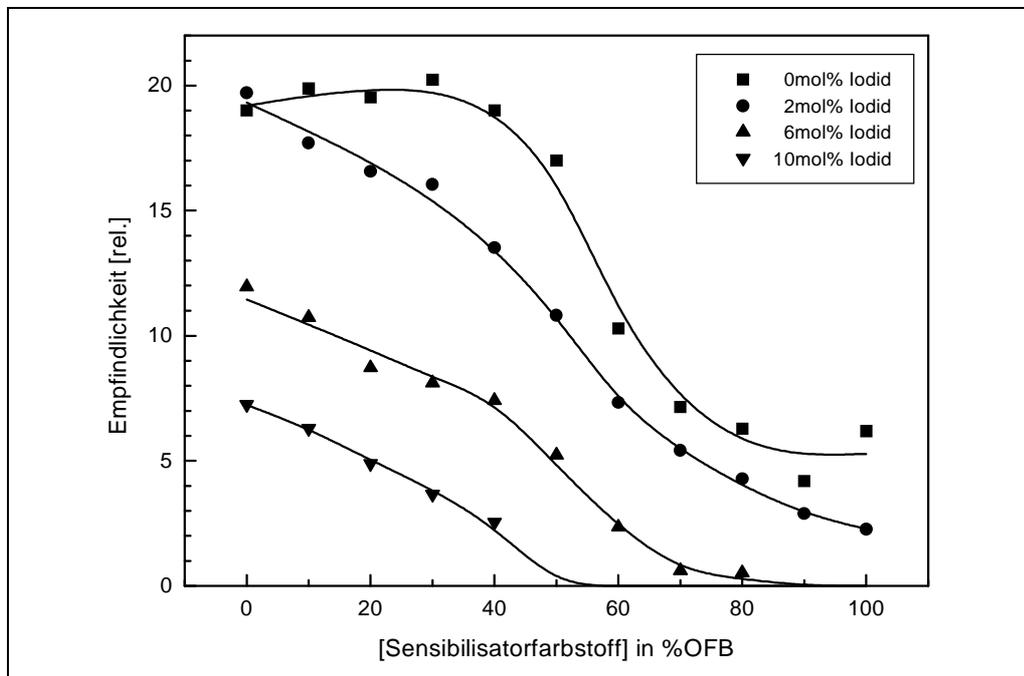


Abb. 130: Abhängigkeit der Eigenempfindlichkeit von der Konzentration an Sensibilisatorfarbstoff (vgl. Abbildung 72) bei unterschiedlichem Gehalt an statistisch im AgBr-Korn (Oktaeder, $a_k = 1 \mu\text{m}$) verteiltem Iodid

Tatsächlich wird sowohl die sensibilisierte als auch die Eigenempfindlichkeit mit steigendem Iodidgehalt drastisch gesenkt (Abbildung 129 und 130). Für ausgewählte Konzentrationen an Iodid (0 bis 10 mol%) wurde die Empfindlichkeit gegen die Sensibilisatorkonzentration aufgetragen. Diese Kurve wird mit zunehmendem Iodidgehalt entlang der y-Achse zu niedrigeren Empfindlichkeiten verschoben. Bei 10 mol% Iodid erreicht sie in weiten Bereichen sogar einen Wert von 0.

Das Einbringen von Iodid mit statistischer Verteilung in den AgBr-Kristall bringt also normalerweise keine Vorteile für den photographischen Prozeß. Nur durch die zusätzliche Zugabe von Adsorbentien wie Stabilisatoren oder Komplexbildnern ist dann eine Absenkung der Konzentration an Zwischengittersilberionen und die Verhinderung des LICD-Effektes möglich.

7.5.3 Einfluß von inhomogener Iodidverteilung auf die Empfindlichkeit

Inhomogen im AgBr-Kristall verteiltes Iodid ($\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung) erhöht einerseits die Ag_i^+ -Konzentration, andererseits verlängert sich die Lebensdauer der Photoladungsträger drastisch (vgl. Kapitel 7.3.3 und 7.4.2). Unter diesem Aspekt sind die Sensitometriedaten dieser Proben von besonderem Interesse.

Probe	Beschreibung	Eigenempfindlichkeit [rel.]
O1	AgBr, Oktaeder	24,9
O2	oberflächennahes Iodid, Oktaeder	-
O3	kernnahes Iodid, Oktaeder	31,6
K1	AgBr, Kuben	28,2
K2	oberflächennahes Iodid, Kuben	28,4
K3	kernnahes Iodid, Kuben	31,7

Tab. 15: Sensitometrieergebnisse der Proben mit strukturiertem Kristallaufbau (nicht spektral sensibilisiert.)

Tabelle 15 enthält die ermittelten Werte der Eigenempfindlichkeit für die Proben mit strukturiertem Kristallaufbau. Wie die Proben oktaedrischer und kubischer Kornform deutlich zeigen, steigt die Empfindlichkeit mit dem Einbau von Iodidzonen in den AgBr-Kristall an. Dieser Effekt läßt sich plausibel mit dem Granzerschen Modell der ionischen und elektronischen Vorgänge an AgX-Phasengrenzflächen erklären (vgl. Kapitel 3.3). Ergebnis dieser Prozesse ist, daß Photoelektronen und Zwischengittersilberionen in der AgBr-Phase angereichert werden und dort zu stabilen Silberclustern reagieren können. Die Defektelektronen werden in die AgI-Phase gezogen, wodurch sie räumlich von den Photoelektronen getrennt sind. Dementsprechend wird die Rekombination der Photoladungsträger als Konkurrenzprozeß zur Latentbildentstehung stark eingeschränkt. Somit steigt die Quantenausbeute für den photographischen Prozeß und damit auch die Empfindlichkeit an. Wie bei der Fällung von strukturierten Kristallen lassen sich Phasengrenzflächen auch durch Konvertierung erzeugen. Entsprechend dem SUGIMOTO-MIYAKE-Modell (vgl. Kapi-

tel 7.2.4) kommt es dabei auf der Kristalloberfläche zur Herausbildung von iodidhaltigen Phasen.

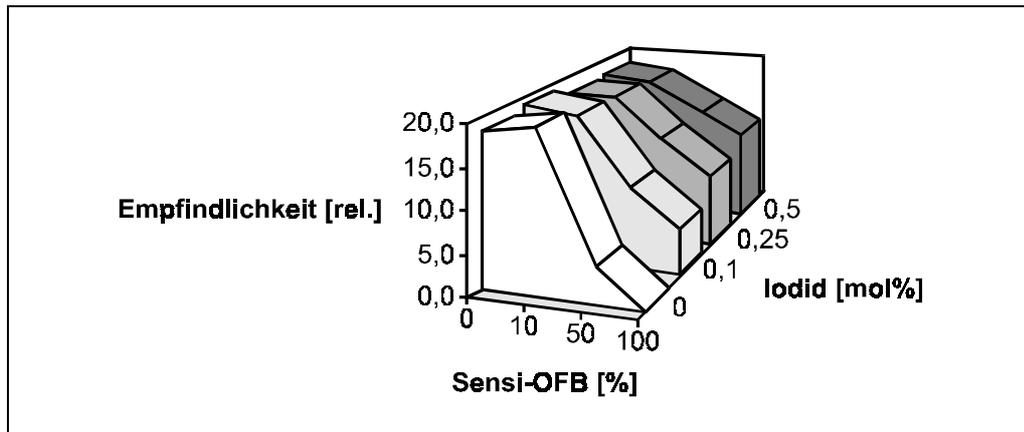


Abb. 131 Aufhebung der farbstoffinduzierten Desensibilisierung mit zunehmendem Konvertierungsgrad [40]

Konvertierung sollte sich dementsprechend ebenfalls positiv auf die photographische Empfindlichkeit auswirken. Tatsächlich ist es durch Konvertierung von AgBr-Kristallen mit geringen Mengen an Iodid möglich, den bei hohen Farbstoffkonzentrationen auftretenden Desensibilisierungseffekt partiell zu verringern [40].

8 Zusammenfassung

Ein generelles Ziel bei der Verbesserung von photographischen Materialien ist die Steigerung der Empfindlichkeit. Dazu muß die Reaktion der photochemisch erzeugten Elektronen mit Zwischengittersilberionen zu stabilen Silberclustern (Ag_n , $n \geq 4$) optimal ablaufen, denn sie führt in ihrer Gesamtheit zum latenten Bild (Gleichung 37).



In Konkurrenz dazu steht die nicht erwünschte Rekombination der Photoelektronen mit den Defektelektronen. Trennt man diese Ladungsträger nach ihrer Generierung schnell und effektiv, läßt sich die Quantenausbeute für die Latentbildentstehung und somit auch die Empfindlichkeit enorm steigern.

Die Effektivität dieses Trennprozesses läßt sich durch den gezielten Einbau von AgBr/AgI-Heteroübergängen in den Kristall drastisch erhöhen. Ursache dafür sind die jeweils unterschiedlichen energetischen Lagen der Leitungs- und Valenzbänder beiderseits der Grenzschicht. Aufgrund des daraus resultierenden Gleichrichtereffektes kommt es im Bereich dieser Grenzflächen zu einer Trennung der Photoladungsträger.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten Iodidionen in den AgBr-Kristall einzubauen (z.B. statistisch verteilt, strukturiert, durch Konvertierung). Dabei entscheidet die Art der Einbringung wesentlich über Verteilung sowie lokale Konzentration und somit auch über Bildung sowie Wirksamkeit von Heteroübergängen. Anhand der Fällungsdaten allein erhält man aber nur ungenügende Informationen über die tatsächliche Iodidtopographie im Kristall.

In der vorliegenden Arbeit sollten dementsprechend die ionischen, photoelektrischen und optischen Eigenschaften von realen $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mischkristallen für einen großen Konzentrationsbereich des Iodids in Abhängigkeit von der Art der Einbringung charakterisiert werden. Das Ziel war, Informationen über die reale Verteilung, Konzentration und Wirksamkeit des Iodids in diesen Mischkristallen zu erhalten.

Themenschwerpunkte der Untersuchungen waren der:

1. Einfluß von homogen verteiltem Iodid auf die photochemischen Eigenschaften von Modellkristallen,
2. Einfluß von inhomogen verteilten Iodid auf die photochemischen Eigenschaften von Modellkristallen,
3. Einfluß der Fällungsgeschwindigkeit und Art der Einbringung des Iodids auf die photochemischen Eigenschaften von Plättchenkristallen.

Zur Charakterisierung der Proben wurden im wesentlichen drei voneinander unabhängige Untersuchungsmethoden genutzt:

- Mit Hilfe von Messungen des dielektrischen Verlustes wurden Veränderungen der Ionenleitfähigkeit verfolgt.
- Photo-EMK-Messungen dienten zur Untersuchung der Generierung und Rekombination von Photoladungsträgern.
- Messungen der Tieftemperaturlumineszenz in einem Bereich von 140 K bis 2 K lieferten Erkenntnisse zur Konzentration und Verteilung des Iodids innerhalb des AgBr-Kristalls.

Die Ergebnisse der einzelnen Meßverfahren wurden sowohl untereinander als auch mit weiteren zur Verfügung stehenden Daten, wie elektronenmikroskopische Aufnahmen, röntgenographische und Fällungsdaten sowie sensitometrische Angaben, verglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Apparaturen zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Tieftemperaturlumineszenz projektiert, aufgebaut und dokumentiert.

Die Messungen des dielektrischen Verlustes erbrachten folgende Ergebnisse:

- Der Einbau von Iodid erhöht die Konzentration an Zwischengittersilberionen, wobei eine differenzierte Wirkung in den oberflächennahen (subsurface) bzw. kristallinneren (bulk) Bereichen festgestellt werden kann.
- Allgemein bedingen Heterogenitäten im AgBr-Kristall Zonen unterschiedlicher Ionenleitfähigkeit. Es konnte gezeigt werden, daß das Gesamtsignal des dielektrischen Verlustes dabei die Summe der Teilsignale dieser Zonen darstellt. Zur Auswertung solcher summarischer DV-Spektren wurde die Methode der numerischen Peaktrennung mit Erfolg angewendet. Durch den Einsatz dieser Methode konnte erstmals das Verhalten der einzelnen Teilsignale detailliert untersucht werden.
- Der Einbau von Iodid mit statistischer Verteilung in den AgBr-Kristall erhöht die Ionenleitfähigkeit. Durch das Einbringen der größeren Iodidionen wird das Bromidgitter aufgeweitet und es werden vermehrt Störstellen eingebracht. Somit erhöhen sich Beweglichkeit und Konzentration der Zwischengittersilberionen. Bei oktaedrischen Mikrokristallen ist ein deutliches Aufspalten des asymmetrischen Signals in ein Doppelpeaksystem zu beobachten. Beide Peaks werden mit zunehmendem Iodidgehalt exponentiell zu höheren Frequenzen verschoben. Somit unterscheidet sich die Wirkungsweise des Iodideinbaus in den Kristall deutlich vom Einfluß der Adsorption eines Farbstoffes, bei welcher hauptsächlich der HF-Peak zu höheren Frequenzen verschoben wird. Diese unterschiedliche Wirkungsweise stützt die Annahme, daß zur Erklärung des Auftretens eines Doppelpeaks das bulk/subsurface-Modell geeignet ist.

- Einen entscheidenden Einfluß auf die Änderung der Ionenleitfähigkeit hat die Art des Iodideinbaus. Dementsprechend wirkt heterogen eingebautes Iodid (z.B. durch Konvertierung) grundsätzlich anders als homogen verteiltes Iodid. So zeigt die Ionenleitfähigkeit mit zunehmendem Konvertierungsgrad ein Maximum bei ca. 1 mol% Iodid. Dieses Verhalten sowie der gesamte Mechanismus lassen sich durch ein Drei-Schritte-Modell erklären, das dem für die Konvertierung von AgCl-Kristallen mit Bromid analog ist.
- Weiterhin wird die Ionenleitfähigkeit sehr stark durch den Abstand der iodidhaltigen Zone von der Kristalloberfläche bestimmt. Je näher sich das Iodid an der Oberfläche befindet, desto höher ist die Ionenleitfähigkeit.

Die Untersuchungen der Photolumineszenz führten zu folgenden Ergebnissen:

- Alle Proben mit $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mikrokristallen ($x \geq 0$) zeigten bei tiefen Temperaturen ($T \leq 77 \text{ K}$) und Anregung mit UV-Licht die typische grüne Lumineszenzbande bei $\lambda_{\text{max}} \approx 530 \text{ nm}$. Form und Position dieser Bande hängt in entscheidendem Maße von den experimentellen Bedingungen (z.B.: Temperatur, Anregungsintensität) ab.
- Lumineszenzmessungen bei 77 K führten zu nicht reproduzierbaren Lumineszenzintensitäten. Als Ursache kommt die Bildung von Silberclustern in Betracht, deren Lumineszenz in Konkurrenz zur Iodidlumineszenz steht. Demzufolge sind Lumineszenzmessungen bei 77 K nicht geeignet, Iodidkonzentration und -verteilung in realen Emulsionskristallen zu ermitteln.
- Generell ist die Auswertung der Lumineszenzintensität aufgrund unterschiedlicher Reflektions- und Streuverhältnisse an der Probenoberfläche sehr unzuverlässig.
- Proben mit statistischer Iodidverteilung zeigten bei 2 K eine starke bathochrome Verschiebung des Lumineszenzpeaks mit steigendem Iodidgehalt (bis 10 mol%). Die Auftragung der Wellenlänge am Lumineszenzmaximum gegen die Iodidkonzentration ist somit als Kalibrierkurve zur Bestimmung der Iodidkonzentration anhand von Tieftemperaturlumineszenzspektren einsetzbar. Mit steigender Temperatur nimmt diese Verschiebung ab, weshalb sich die adäquate Auftragung kaum noch als Kalibrierkurve eignet.
- „Reine“ AgBr-Proben zeigten bei 2 K ebenfalls eine intensive Lumineszenz bei 495 nm. Diese ist auf geringe Verunreinigungen (ppm-Bereich) des natürlich vorkommenden Bromids mit Iodidionen zurückzuführen. Besonders bemerkenswert sind die deutlich sichtbaren Phononenseitenbanden bei diesen Spektren. Bei höheren Temperaturen (20 bis 77 K) zeigten diese Proben keine Lumineszenzerscheinungen.

- Untersuchungen an oktaedrischen $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen bei 20 K zeigten, daß bei statistischer Iodidverteilung die Lebensdauer der Iodidlumineszenz mit zunehmendem Iodidgehalt abnimmt.
- Mit steigender Temperatur wird die Iodidlumineszenz effektiv gelöscht.
- Kommt es bei der Fällung der $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mikrokristalle zu sehr hohen Übersättigungen an Iodid (hohe Zugabegeschwindigkeit von großen Mengen an Iodid), so bilden sich Nanophasen mit sehr hohem Iodidgehalt, die in den Kristall eingebaut werden. Im Tieftemperaturlumineszenzspektrum treten diese Phasen als neue Lumineszenzbande mit einem Maximum um 580 nm auf. Das Auftreten und die Intensität dieser Bande variiert sehr stark mit der Zugabegeschwindigkeit und -form des Iodids. Je höher die Zugabegeschwindigkeit, desto intensiver ist die Lumineszenzbande bei 580 nm.
- Mit Hilfe der Eindringtiefe des Anregungslichtes und der Lage der Lumineszenzbande lassen sich Aussagen zu Position der iodidhaltigen Phase im Kristall und ihrer Zusammensetzung treffen.
- Tieftemperaturlumineszenzmessungen eignen sich sehr gut als Fingerprintverfahren zur Aufspürung von Fehlern bei der Iodidzugabe während der Fällung.

Ergebnisse der Messungen der Photo-EMK:

- Eine Probe von AgBr-Mikrokristallen zeigt ein negatives Anfangssignal ($U_{\text{max}} < 0$), obwohl AgBr in der Literatur als Elektronenleiter beschrieben wird. Ursache sind unterschiedliche Beweglichkeiten der Photoladungsträger im subsurface- und bulk-Bereich. Die hohe Ag_i^+ -Konzentration im subsurface-Bereich verringert die Beweglichkeit der Elektronen, weshalb das AgBr in diesem Bereich die Eigenschaften eines Lochleiters aufweist. Bei Mikrokristallen überwiegt der Einfluß des subsurface-Bereiches und das Signal wird negativ.
- Proben mit oktaedrischen $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Kristallen und statistischer Iodidverteilung zeigten mit zunehmendem Iodidgehalt eine Abnahme der Lebensdauer der Photoladungsträger.
- Werden in den Kristall gezielt AgBr/AgI-Heteroübergänge eingebaut, so zeigen diese Proben eine wesentlich längere Lebensdauer der Photoladungsträger als Proben ohne Heteroübergänge. Ursache dafür ist die effektivere Trennung der Photoelektronen/Löcher an den Phasengrenzflächen. Je näher sich diese Heteroübergänge an der belichteten Kristalloberfläche befinden, desto effektiver ist der Trennungsprozeß.

Beim Vergleich der Meßergebnisse mit den Sensitometriedaten wurden folgende Zusammenhänge gefunden:

- Der Einbau von Iodid mit statistischer Verteilung in den AgBr-Kristall senkt die Empfindlichkeit mit zunehmender Iodidkonzentration drastisch. Ursache ist ein Phänomen, welches als Latentbild-Dispersität bezeichnet wird. Danach steigt durch das in den Kristall eingebrachte Iodid die Ag_i^+ -Konzentration. Deshalb bilden sich bei deren Reaktion mit den Photoelektronen nur viele kleine instabile Silbercluster. Als Ergebnis sinkt die Effizienz der Bildung von stabilen Silberclustern.
- Ist das Iodid dagegen inhomogen im Kristall verteilt, so ist ein Anstieg der Empfindlichkeit zu verzeichnen. Verantwortlich für dieses Verhalten sind die Vorgänge an den Phasengrenzflächen. Dort werden sowohl ionische als auch Photoladungsträger effektiv getrennt. Demzufolge wird die mit der Latentbildentstehung konkurrierende Rekombination unterbunden. Zusätzlich stehen Zwischengittersilberionen und Photoelektronen in derselben Phase zur Bildung der stabilen Silbercluster zur Verfügung. Somit wird die Entstehung des latenten Bildes begünstigt und die Empfindlichkeit gesteigert.
- Durch Konvertierung werden solche Phasengrenzflächen an der Kristalloberfläche gebildet. Es konnte gezeigt werden, daß Konvertierung von AgBr-Kristallen mit Iodid die farbstoffinduzierte Desensibilisierung dieser Kristalle größtenteils aufhebt.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sind von wesentlicher Bedeutung für die praktische Photographie, insbesondere für die Emulsionstechnologie. Es wurde gezeigt, daß durch definierten Einbau von Iodidionen in AgBr-Mikrokristalle die Effizienz der Latentbildentstehung deutlich gesteigert werden kann. Durch den Einsatz moderner „in situ“-Meßverfahren konnten wesentliche Erkenntnisse über die dabei wirkenden Mechanismen gewonnen werden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Zimmermann, H.: Fotografie 42. Jg., Nr. 5 (Mai 1988) 162
- [2] Kaasch, M.; Kaasch, J.: scientia halensis 2 (1996) 25
- [3] Walther, W.: „Fotografische Verfahren mit Silberhalogeniden“ VEB Fotokinoverlag, Leipzig (1983) 19
- [4] Akademie deutscher Naturforscher - Leopoldina, Archiv
- [5] Thurn, J.: Das Magazin, 11 (1987) 41
- [6] Vogel, H. W.: Ber. 6 (1873) 1302
- [7] Tauchnitz, H.: Promotion, Technische Hochschule Merseburg (1991)
- [8] Ehrlich, S. H.: J. Imaging Sci. Technol. 41 (1997) 13
- [9] Ehrlich, S. H.: J. Imaging Sci. Technol. 37 (1993) 73
- [10] Ehrlich, S.H.: J. Imaging Sci. Technol. 39 (1995) 97
- [11] Maskasky, J. E.: J. Imaging Sci. 31 (1987) 15
- [12] Frieser, H.; Haase, G.; Klein, E.: „Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden“, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main, Bd. 1 (1968) 15
- [13] Walther, W.: „Fotographische Verfahren mit Silberhalogeniden“, VEB Fotokinoverlag Leipzig (1983) 54
- [14] Xu, Y; Kricsanowits, R.; Palm, E.; Granzer, F.: Proceedings ICPS Cologne (1986) 323
- [15] Heieck, J.: Promotion, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main (1993)
- [16] Walther, W.: „Fotografische Verfahren mit Silberhalogeniden“ VEB Fotokinoverlag, Leipzig (1983) 31
- [17] Frieser, H.; Haase, G.; Klein, E.: „Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden“, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main, Bd. 1 (1968) 86
- [18] Böttcher, H.; Epperlein, J.: „Moderne photographische Systeme“ VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1988) 142
- [19] Moser, F.; Ahrenkiel, K.; Lyu, L. S.: Phys. Rev. 161 (1967) 897
- [20] Thomas, W.; Proudfoot, C. N.: „Handbook of Photographic Science and Engineering“ IS&T - The Society for Imaging Science and Technology, Springfield, Virginia (1998) 206
- [21] Böttcher, H.; Epperlein, J.: „Moderne photographische Systeme“ VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1988) 138
- [22] Harenburg, J.: Promotion, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1995)
- [23] Moser, F.; Urbach, F.: Phys. Rev. 102 (1956) 1519
- [24] James, T.: „The theory of the photographic process“, Macmillan New York, 4th edition (1977) 39

- [25] Frieser, H.; Haase, G.; Klein, E.: „Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden“, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main, Bd. 2 (1968) 631
- [26] Granzer, F.: J. Inf. Rec. Mat. 20 (1992) 109
- [27] Granzer, F.: J. Imag. Sci. 33 (1989) 207
- [28] Granzer, F.; Moisar, E.: Physik in unserer Zeit 12 (1981) 22
- [29] Gurney, R.W.; Mott, N. F.: Proc. R. Soc. London A 164 (1938) 151
- [30] Malinowski, J.: Phot. Sci. Eng. 14 (1970) 112
- [31] Mitchell, J. W.: J. Imaging Sci. 34 (1990) 217
- [32] Moisar, E.; Granzer, F.; Dautrich, D.; Palm, E.: J. Photogr. Sci. 25 (1977) 12
- [33] Moisar, E.; Granzer, F.; Dautrich, D.; Palm, E.: J. Photogr. Sci. 28 (1977) 71
- [34] Karthäuser, S.: FE-Bericht 1/94 Vortrag fotografische Fällungskristallisation, im Rahmen der Diskussionsrunde im Bayer ZFT
- [35] BI-Lexikon A bis Z in einem Band, VEB Bibliographisches Institut Leipzig (1983)
- [36] Eggert, J.; Fischer, H.: Z. Elektrochem. 62 (1958) 230, 393
- [37] Sugimoto, T.; Miyake, K.: J. Coll. Interf. Sci. 140 (1990) 335
- [38] Sugimoto, T.; Miyake, K.: J. Coll. Interf. Sci. 140 (1990) 348
- [39] Wilken, D.; Detering, A.; Siegel, J.; Israel, G.: Final Program and Proceedings of IS&T's 49th Annual Conference Springfield (Virginia/USA) (1996) 84
- [40] Detering, A.: Promotion, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main (1997)
- [41] Böttcher, H.; Epperlein, J.: „Moderne photographische Systeme“ VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1988) 158
- [42] James, T.: „The theory of the photographic process“, Macmillan New York, 4th edition (1977) 196
- [43] Siegel, J.: Habilitation, Berlin (1990)
- [44] Dietze, F.: J. Signal AM 6 (1978) 341
- [45] Gilman, P.B.: J. Signal AM 4 (1976) 5
- [46] Siegel, J.; Grossmann, J. v.; Besserdich, H.; Rittmeier, K.; Israel, G.: J. Inf. Rec. Mat. 19 (1991) 347
- [47] Cain, L. S.; Slifkin, L.M.: J. Phys. Chem. Sol. 41 (1980) 173
- [48] Siegel, J.; Heieck, J.: DGPh Intern Sonderausgabe zum 3. Frankfurter Symposium über wiss. Photographie, Frankfurt (1991)
- [49] van Biesen, J.: J. Apl. Phys. 41 (1970) 1910
- [50] Wedler, Gerd: „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, Verlag Chemie Weinheim (1987) 514
- [51] Holzmüller, W.: „Physik der Kunststoffe“ Akademie-Verlag Berlin (1961) 493
- [52] Gross, B.: Physical Review 59 (1941) 748
- [53] Besserdich, H.; Ullmann, H.: J. Inf. Rec. Mats. 21 (1994) 383
- [54] Roewer, G.; Rittmeier, K.; Jahr, W.; Kleinschmidt, B.: J. Inf. Rec. Mater. 18 (1990) 45

- [55] Sillars, R. W.: J. Inst. Elec. Engng. 80 (1937) 378
- [56] Maxwell, J.C.: „A Treatise on Electricity and Magnetism“, London (1892)
- [57] Wagner, K. W.: Archiv f. Elektrotechnik 2 (1914), 571
- [58] Cole, K. S.; Cole R. H.: J. Chem. Phys. 9 (1941) 341
- [59] Takada, S.: Phot. Sci. Eng. 18 (1974) 500
- [60] Yamashita, S.; Oshiman, N.; Takada, S.: Joint East-West-Symp. II, Hawaii (1988), Preprint C-115
- [61] Origin™ User's Manual, Microcal™ Software Inc. 1995
- [62] Kunz, M. H.: Z. Chem. 5 (1965) 338
- [63] Pauly, H.; Schwan, H. P.: Z. Naturforsch. 14b (1959) 125
- [64] Hanai, T.: Emulsion Science, Academic Press New York (1968) 354
- [65] Heieck, J.; Granzer, F.: J. Imag. Sci. Tech. 38 (1994) 464
- [66] Granzer, F.: „Der dielektrische Verlust“, Vorlesungsskript, Frankfurt am Main (1992)
- [67] Heieck, J., Granzer, F.: IS&T's 47th Annual Conference/ICPS Proceedings (1994) 77
- [68] Demmer, H.: Physik. Z. 32 (1931) 554
- [69] Levi, B.: Photogr. Sci. Eng. 15 (1971) 279
- [70] Levi, B.; Lindsey, M.; Dickson, C. R.: Phot. Sci. Eng. 17 (1973) 115
- [71] Saito, M.: J. Photogr. Sci. 24 (1976) 205
- [72] Saito, M.: Scientific Public. Fuji Photo Film Co., Ltd. Nr. 24.1.
- [73] Roewer, G.; Rittmeier, K.: J. Inf. Rec. Mater 14 (1986) 133
- [74] Berry, C. R.: Phot. Sci. Eng. 17 (1937) 399
- [75] Roewer, G.; Rittmeier, K.; Kleinschmidt, B.; Jahr, W.: J. Inf. Rec. Mater. 18 (1990) 57
- [76] Dickson, C.R.; Levi, B.: Phot. Sci. Eng. 18 (1974) 524
- [77] Israel, G; Müller, F.W.; Damm, C.; Harenburg, J.: J. Inf. Rec. 23 (1997) 559
- [78] Karl, N.: Dissertation, Freiburg i. Br. 1968
- [79] Chang, K. C.; Cheng, F. P.; Levy, B.: Photogr. Sci. Eng. 24 (1980) 55
- [80] Kirpal, G.: Privatarchiv, Photo aufgenommen 1998
- [81] Kanzaki, H., Sakuragi, S.: J. Phys. Soc. Jpn. 27 (1969) 109
- [82] Czaja, W, Baldereschi, A.: J. Phys C: Solid State Phys. 12 (1979) 405
- [83] Moser, F., Luy, S.: J Luminescence 3 (1971) 447
- [84] Meyer, R.: Z. wiss. Photogr. 53 (1959) 141
- [85] Tani, T.; Saito, M.: J.: Phot. Sci. Eng. 17 (1973) 434
- [86] Möller, G.: Int. Congr. Phot. Sci. Moscow (1970) 14
- [87] Holland, A. B.; Sawers, J. R.: Photogr. Sci. Eng. 17 (1973) 295
- [88] Holland, A. B.; Feinermann, A. D.: J. Appl. Photogr. Eng. 8 (1982) 165
- [89] Detering, A.: Persönliche Mitteilung, Februar 1995
- [90] Semendjajew, K. A.; Bronstein, I. N.: Taschenbuch der Mathematik, Harri Deutsch Verlag Frankfurt/Main (1980)

- [91] Bergmann, L.; Schaefer, C.: „Lehrbuch der Experimentalphysik“ Band 6, W. de Gruyter Verlag Berlin (1992) 153
- [92] Thomas, W.; Proudfoot, C. N.: „Handbook of Photographic Science and Engineering“ IS&T - The Society for Imaging Science and Technology, Springfield, Virginia (1998) 538
- [93] Görlitz, Y.: Promotion, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1998)
- [94] Huerter, F.; Driffield V. C.: J. Soc. Chem. Ind. 9 (1890) 455
- [95] Detering, A.: persönliche Mitteilung, Januar 1995
- [96] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Verlag Chemie, Weinheim (1992), Band A20 S. 52
- [97] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Verlag Chemie, Weinheim (1992), Band A20 S. 49
- [98] Wilken, D.: Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1995)
- [99] Wilken, D.: „Beschreibung des Versuchsaufbaus und des Computerprogramms zur Messung des Dielektrischen Verlustes an Photographischen Emulsionen“, Merseburg (1995)
- [100] Laßen, S.: Diplomarbeit, Karl-Marx-Universität Leipzig (1990)
- [101] Gerätebeschreibung, Lasertechnik Berlin (1996)
- [102] Witzleben, S.: Dissertation, Technische Hochschule Merseburg (1993)
- [103] Kawasaki, M.: Nippon Shashigakin Kaishi, 49 (5)
- [104] Steiger, R.; Aebischer, J.-N.; Haselbach, E.: J. Imaging Sci. 35 (1991) 1
- [105] Schmidt, R.: Diplomarbeit, Fachhochschule Köln (1995)
- [106] Detering, A.; Wilken, D.; Siegel, J.; Israel, G.: Final Program and Proceedings of IS&T's 49th Annual Conference, Springfield (Virginia/USA) (1996) 226
- [107] Karthäuser, S.: J. Photogr. Sci. 38 (1990) 41
- [108] Niedzwecki, L. M.; Tan, Y.: J. Photogr. Sci. 35 (1987) 155
- [109] Siegel, J.; Lapp, O.: Bulg. Chem. Comm. 26 (1993) 339
- [110] Siegel, J.; Vandenbroucke: Final Program and Proceedings of IS&T's 47th Annual Conference/ICPS Rochester (1994) 132
- [111] Harenburg, J.; Heieck, J.; Granzer, F.; Siegel, J.; Israel, G.: Final Program and Proceedings of IS&T's 47th Annual Conference/ICPS Rochester (1994) 134
- [112] Schreiner, J.: Bull. Comite Permanent Intern. pour l'Execution Photogr. de la Carte du Ciel 1 (1889) 227
- [113] Abney, W.: Photogr. J. 18 (1894) 302

Lebenslauf

PERSÖNLICHE ANGABEN

- Name: : Dirk Wilken
- Familienstand : ledig
- Geburtsdatum : 12. November 1968
- Geburtsort : Leipzig

AUSBILDUNG

- 1975 - 1983 10. Polytechnische Oberschule „Fiete-Schulze“, Leipzig
- 1983 - 1987 Erweiterte Thomas Oberschule, Leipzig
- Abschlüsse: 1985 Mittlere Reife
 - 1987 Abitur
- 1987 - 1990 Nationale Volksarmee, Erfurt
- Zeitsoldat, hauptsächliche Tätigkeit: Vermessungsgruppenführer
- 1990 - 1993 Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“, Merseburg
- Studiengang Chemie
 - Abschluß: 1992 Diplom-Vorprüfung
- 1993 - 1995 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Studiengang Chemie
 - Abschluß: 1995 Diplom-Hauptprüfung
 - Thema der Diplomarbeit: „Einfluß von oberflächenaktiven Substanzen auf die photochemischen Eigenschaften von AgBr-Emulsionen“
- 1995 - 2000 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Promotion
 - Thema: „Einfluß von Iodidkonzentration und -verteilung auf die photochemischen Eigenschaften von $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ -Mikrokristallen“

BERUFSERFAHRUNG

- 1995 - 1999 Forschungsabteilung der Agfa-Gevaert AG, Leverkusen
- 1999 - 2000 Fachbereich Chemie der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg
- seit dem 01.03.2000 BioPlanta GmbH

PRAKTIKA/SONSTIGE TÄTIGKEITEN

- 04.09.1987 - 31.10.1987 Institut für Laboratoriumsdiagnostik im Bezirkskrankenhaus St. Georg, Leipzig
- Tätigkeit: Laborhilfskraft
- 01.02.1990 - 27.07.1990 Volkseigenes Gut Sommerfeld
- Tätigkeit: Tierpfleger

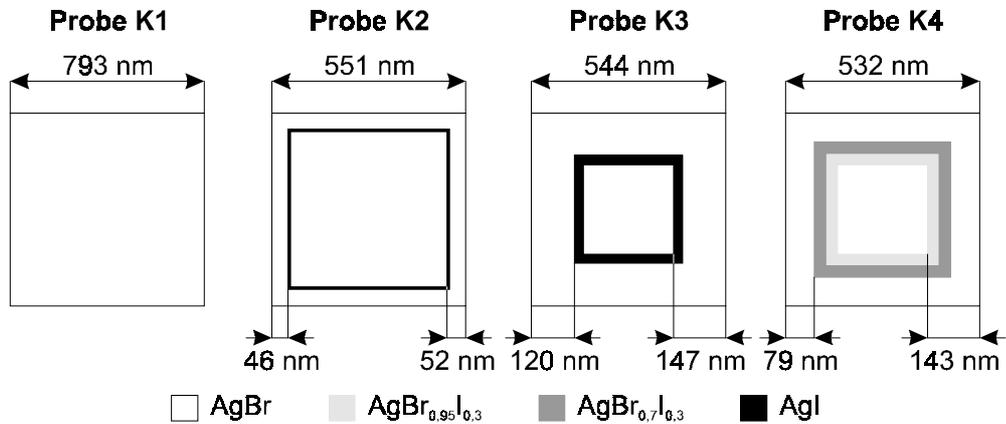
Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne fremde Hilfe verfaßt und mich keiner anderen als der angegebenen Hilfsmittel und Quellen bedient habe. Alle den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

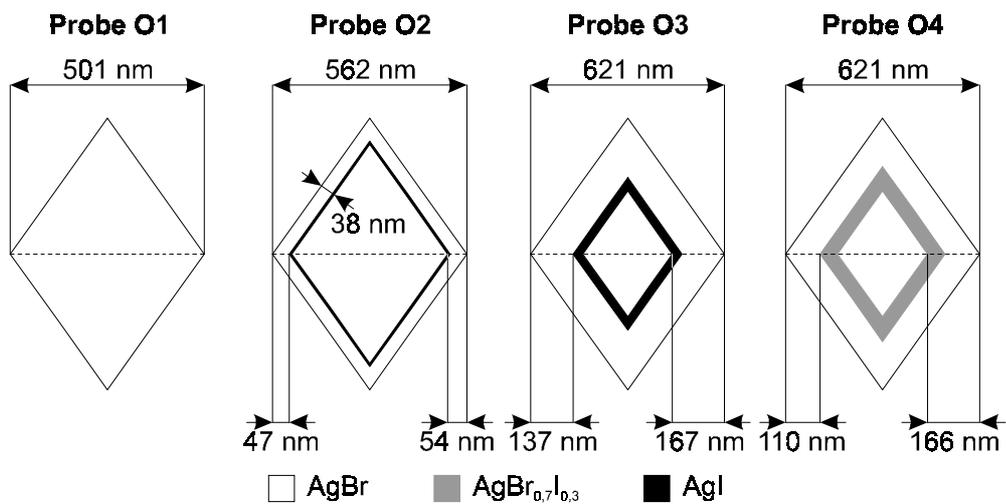
Leipzig, den 09.07.2000

Übersicht über die Proben mit strukturiertem Kristallaufbau

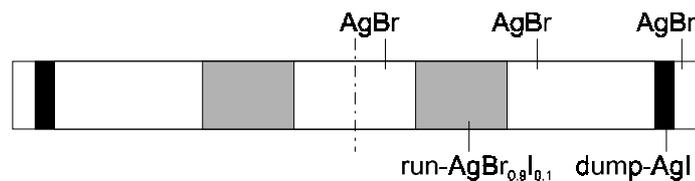
● Proben mit kubischen Mikrokristallen



● Proben mit oktaedrischen Mikrokristallen



● Proben mit Plättchenkristallen



Probe	run-Iodidzugabe durch	dump-Iodidzugabe durch	Bemerkung
RD1	vorgefällte Keimemulsion	vorgefällte Keimemulsion	-
RD2	vorgefällte Keimemulsion	vorgefällte Keimemulsion	Zugabefehler
RD3	Ag/I-Doppeleinlauf	Ag/I-Doppeleinlauf	-