Н. Мотт
Р. Герни

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

И*Л

Издательство

иностранной

литературы

*

ELECTRONIC PROCESSES IN IONIC CRYSTALS

by
N. F. MOTT
and
R. W. GURNEY

OXFORD
1948

Н. МОТТ и Р. ГЕРНИ

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Перевод с английского
Б. И. БОЛТАКСА, Т. А. КОНТОРОВОЙ
и С. М. РЫВКИНА

Под редакцией и с предисловием
акад. А. Ф. ИОФФЕ

1950
Издательство
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва

ПРЕДИСЛОВИЕ

Авторы книги „Электронные процессы в ионных кристаллах“ поставили перед собой задачу описать основные закономерности электронных процессов, имеющих место в ионных кристаллах, и облечь их в четкую математическую форму, пользуясь в основном аппаратом квантовой механики. Им удалось в сравнительно простой форме изложить многие сложные вопросы и сделать их доступными не только теоретикам, но и экспериментаторам.

Как показывает самое название книги, в ней рассматриваются главным образом реальные кристаллы с ионной решеткой, их электрические и оптические свойства, а также всякого рода искажения правильной кристаллической структуры. Авторы отмечают приоритет советских ученых Я. И. Френкеля и Л. Д. Ландау, впервые указавших на захват электронов решеткой, а также И. Е. Тамма в вопросе о поверхностных уровнях. Однако значение этих работ авторы явно недооценивают. Им, повидимому, остались неизвестны многие эксперименты, подтверждающие исследования советских физиков, которые получили большое значение в современном учении о полупроводниках.

Значительное место в книге занимают вопросы, связанные с изложением основных представлений теории полупроводников.

Следует отметить, что изучение электрических свойств полупроводников, в особенности за два последних десятилетия, приводит к все более широкому их применению в самых различных областях техники: из полупроводников сооружаются выпрямители переменного тока, совсем недавно появились твердые усилители для радиотехники, давно известны фотосопротивления для автоматики и телеуправления, тензометры, болометры и термоэлементы для измерительной техники. С помощью теории полупроводников удалось выяснить ряд вопросов, связанных с фотографическими процессами, люминесценцией и т. п.; на основе этой теории ныне успешно разрабатываются светосоставы и лампы дневного света.

Существенный вклад в развитие наших представлений об электронных и ионных процессах в кристаллах и, в частности, в полупроводниках внесен работами советских ученых. Однако значительная часть этих работ в книге Мотта и Герни не упоминается. Например, полностью отсутствует изложение теории „поляронов“,

развиваемой за последнее время С. И. Пекаром. Вопрос о подвижности носителей тока в ионных кристаллах хотя и был раньше рассмотрен одним из авторов (Моттом), однако строгая и более правильная теория дана была вскоре Давыдовым и Шмушкевичем. Те же советские авторы развили теорию подвижности в атомных решетках, чего авторы книги также не отмечают. По вопросу о проводимости в сильных электрических полях и пробое авторы игнорируют опубликованные еще до войны советские работы (Давыдова, А. В. Иоффе, Пружининой-Грановской, Френкеля и др.).

Отсутствует также упоминание о советских экспериментальных работах, впервые выяснивших природу запорных слоев как на границе с металлом, так и на границе двух полупроводников и механизм выпрямления. Весьма фрагментарно изложены явления фотопроводимости без серьезного анализа обширных экспериментальных исследований, в особенности советских. Отсутствует даже упоминание о советских работах по теории скрытого изображения, хотя эти работы полнее рассматривают и решают задачу, чем исследования немецкой школы Поля.

Наконец, в книге отсутствует такая важная и быстро растущая область, как твердые усилители, вызвавшие уже значительную литературу к моменту опубликования книги.

Приведенный список недочетов показывает, что настоящую книгу нельзя рассматривать как сводку всех результатов исследования электронных полупроводников, полученных до 1948 г. Тем не менее большим достоинством книги, оправдывающим ее появление в русском переводе, является ясность изложения ряда трудных вопросов теории и объединение сравнительно обширного опытного материала в единую стройную картину на базе использования методов квантовой механики.

Книга будет полезна для физиков, изучающих полупроводники, и для инженеров, работающих в одной из областей их применения.

Акад. А. Ф. Иоффе.

ВВЕДЕНИЕ

Оптические и электрические свойства электронов в ионных кристаллах тесно связаны между собой. Изучая сложные процессы, протекающие в ионных кристаллах, в их взаимной связи друг с другом, можно надеяться понять механизм явлений, лежащих в основе этих свойств. В этой книге мы попытались сопоставить все основные свойства ионных кристаллов — оптические, электрические и химические — с состоянием электронов в этих кристаллах и показать возможность объяснения их на основе квантовой механики.

Многие из наиболее важных свойств ионных кристаллов зависят существенным образом от наличия в них малых количеств какой-либо примеси или же от несовершенства кристаллической решетки. Только один тип дефектов решетки изучен достаточно исчерпывающе — мы имеем в виду так называемые центры окрашивания в щелочно-галоидных кристаллах. Мы надеемся, что обсуждение этой области вопросов в гл. IV будет способствовать пониманию наблюдаемой общности свойств ряда веществ, имеющих большое техническое приложение; некоторые из этих веществ упоминаются в последующих главах. Из огромного количества экспериментального материала, имеющегося по этим вопросам, мы использовали лишь наиболее современные данные, позволяющие притти к некоторым определенным теоретическим заключениям.

Как это следует из самого названия книги, в ней рассматриваются непосредственно не структура или статические свойства ионных кристаллов, а различные протекающие в них процессы. Тем не менее для описания этих процессов необходимо знать силы взаимодействия между ионами, спектр колебаний решетки и значения диэлектрической постоянной идеальных кристаллов; этим вопросам посвящена гл. I. В гл. II изложена теория теплового равновесия дефектов решетки в чистых кристаллах, разработанная Вагнером и Шоттки. В гл. III начинается теоретическое рассмотрение поведения электронов в ионных кристаллах, исследуется их движение и взаимодействие с решеткой. В гл. IV речь идет о полярных кристаллах, содержащих избыток одной из компонент по отношению к стехиометрии, и, в частности, о свойствах окрашенных центров (F-центров) в щелочно-галоидных кристаллах; здесь же рассмотрен

вопрос о первичном фотоэлектрическом токе. Гл. V посвящена полупроводникам, в частности вопросам действия оксидных выпрямителей, а также вторичным фототокам и токам в изоляторах при наличии сильных электрических полей. В гл. VI рассмотрены люминесцирующие материалы и, кроме того, имеющий общее значение вопрос о рассеянии энергии при поглощении ее изолятором. В гл. VII обсуждаются вопросы фотохимического восстановления галогенидов серебра и свойства фотографических эмульсий. В гл. VIII речь идет о явлениях, связанных с перемещением в кристаллах как ионов, так и электронов; здесь изложена, в частности, теория окисления металлов, разработанная Вагнером, и рассмотрены некоторые процессы, связанные с восстановлением солей металлов.

Глава I

ИДЕАЛЬНАЯ ИОННАЯ РЕШЕТКА

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач теоретической физики является объяснение свойств атомов. Другая, не менее важная задача заключается в том, чтобы, зная свойства атомов, объяснить известные свойства вещества. Теория твердого тела должна, в частности, быть построена таким образом, чтобы дать возможность определить форму кристалла, упругие и другие свойства любого твердого вещества на основе свойств атомов, из которых оно построено. С этой точки зрения раньше других твердых тел были рассмотрены ионные кристаллы, в частности щелочно-галоидные соединения. Щелочно-галоидные кристаллы были в числе первых кристаллов, структура которых изучалась с помощью рентгеновских лучей. Борн [1], предположив, что эти кристаллы построены из положительных и отрицательных ионов, дал подробный количественный расчет их упругих свойств и энергии решетки.

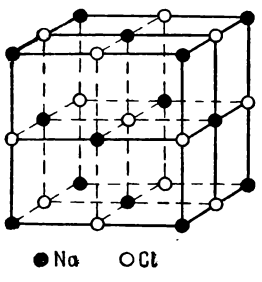
В нормальном состоянии в каждом ионе электроны занимают наинизшие энергетические уровни. При рассмотрении свойств ионных кристаллов всегда важно поэтому различать явления, при которых ионы остаются невозбужденными, и явления, при которых некоторые из них становятся возбужденными или ионизуются. Ко второй группе явлений относятся: поглощение видимого и ультрафиолетового света, фотопроводимость, люминесценция и другие явления в полупроводниках. Все они рассмотрены в гл. III — VIII настоящей книги. К первой группе относятся: энергия кристалла, его упругие свойства и диэлектрическая постоянная, поглощение кристаллом инфракрасных лучей и электролитическая проводимость вещества. Все эти свойства, по крайней мере для щелочно-галоидных кристаллов, могут быть описаны, если рассматривать кристалл как простую совокупность поляризуемых ионов; однако, как мы увидим ниже, при рассмотрении других солей и даже для описания некоторых свойств щелочно-галоидных кристаллов требуется значительно более сложная модель.

2. СИЛЫ СЦЕПЛЕНИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ; ТЕОРИЯ

Из большого числа опубликованных работ по теории сил сцепления в ионных кристаллах [2] мы рассмотрим здесь лишь наиболее

важные. Теоретические расчеты энергии решетки и сравнение полученных результатов с опытом были произведены как для типично-ионных кристаллов (таких, как щелочно-галоидные соединения), так и для кристаллов, которые только частично являются ионными (например, сульфиды). Мы изложим здесь теорию сил сцепления в ее простейшей форме, а затем выясним, что́ следует учитывать при приложении этой теории к ионным кристаллам и при каких условиях эта простейшая теория применима.

Для простоты мы будем рассматривать в основном только кристаллы с решеткой каменной соли NaCl, но в отдельных случаях будем упоминать также и о других кристаллических структурах. Решетка NaCl изображена на фиг. 1.



Фиг. 1. Решетка каменной соли (NaCl).

Теория сил сцепления в ионных кристаллах, разработанная в основном Борном, исходит из следующих предпосылок:

1. Кристалл построен из положительно и отрицательно заряженных ионов с зарядами $\pm ze$ соответственно, где z — валентность.

2. Ионы отталкиваются друг от друга с силой, которая практически равна нулю до тех пор, пока расстояние между ними не уменьшится до некоторого определенного значения, начиная с которого эта сила очень быстро возрастает. Следуя Фаулеру [3], мы будем называть энергию $w(r)$ пары ионов, отвечающую силе отталкивания, энергией „перекрытия“. В ранних работах предполагалось, что $w(r)$ имеет вид

$$w(r) = \lambda r^{-s}, \tag{1}$$

где $s \approx 9$, а r — расстояние между ионами.

Применение квантовой механики к этому вопросу показало, что предположение

$$w(r) = Ae^{-r/\rho} \tag{2}$$

более правильно; именно оно и является общепринятым в современных работах.

3. Ионы обладают способностью поляризоваться; другими словами, электрическое поле E превращает каждый ион в диполь αE. Величина α называется поляризуемостью иона.

Ионы могут образовывать устойчивую кристаллическую решетку благодаря электростатическому притяжению между разноименными ионами, которое превышает отталкивание между одноименными ионами. Ионы остаются при этом на некотором расстоянии друг от друга, потому что при сближении двух ионов становятся существенными большие силы отталкивания с энергией $w(r)$. Исходя из

сделанных выше предположений, мы можем вычислить энергию, необходимую для разделения кристалла на составляющие его ионы. Рассмотрим прежде всего электростатическую энергию, которая может быть найдена следующим образом.

Пусть φ — электростатический потенциал в некотором узле кристалла, обусловленный всеми ионами, за исключением иона, занимающего данный узел. Величина φ была вычислена для большого числа кристаллических структур; в случае решетки каменной соли в узле, занимаемом обычно положительным ионом,

$$\varphi = -\frac{ze\alpha_M}{r},$$

где r — кратчайшее расстояние между ионами различного знака и α_M — численная постоянная, известная как постоянная Маделунга. Для решетки NaCl [4] $\alpha_M = 1{,}7476\ldots$ В рассматриваемом случае электростатическая энергия на один ион равна

$$\frac{1}{2} ze\varphi = -\frac{\alpha_M (ze)^2}{2\ r}.$$

Множитель $^1/_2$ введен здесь для того, чтобы каждая пара ионов не учитывалась дважды. Электростатическая энергия на моль, например в случае NaCl ($z = 1$), равна

$$-\frac{Le^2\alpha_M}{r},$$

где L — число Авогадро.

При вычислении энергии, обусловленной силами отталкивания, простейшее предположение заключается в том, что эти силы столь быстро убывают с расстоянием, что можно ограничиться рассмотрением взаимодействия лишь ионов, являющихся ближайшими соседями. Так как у каждого иона имеется шесть ближайших соседей, то энергия отталкивания на один ион (энергия „перекрытия") равна $3w(r)$ и полная энергия $U(r)$, приходящаяся на пару ионов, определяется формулой

$$U(r) = -\frac{e^2\alpha_M}{r} + 6w(r). \tag{3}$$

При любой форме потенциала сил отталкивания [(1) либо (2)] выражение (3) для $U(r)$ содержит *две* неизвестные постоянные, которые могут быть найдены из условия равновесия кристалла при давлении, равном нулю:

$$\frac{dU(r)}{dr} = 0, \tag{4}$$

и из коэфициента сжимаемости χ, определяемого соотношением

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{18r}\frac{d^2U}{dr^2}. \tag{5}$$

Энергия решетки U может быть, таким образом, вычислена из определяемых на опыте величин: постоянной решетки и сжимаемости кристалла. Получаемый при этом результат может быть сопоставлен со значением U, определенным по измеренной теплоте образования, например, хлористого натрия из металлического натрия и газообразного хлора, если известны электронное сродство хлора, энергия ионизации натрия и энергия решетки металлического натрия.

Ниже мы приводим соответствующие формулы для энергии. Если $w(r) = \lambda r^{-s}$, то уравнение (4) дает

$$\frac{\alpha e^2}{r^2} = \frac{6\lambda s}{r^{s+1}}$$

и для энергии решетки на пару ионов мы получаем выражение

$$U = -\frac{\alpha_M e^2}{r}\left(1 - \frac{1}{s}\right), \tag{6}$$

а для сжимаемости

$$\chi = \frac{18r^4}{\alpha_M e^2 (s-1)}. \tag{7}$$

Аналогичные соотношения могут быть получены также и при определении энергии $w(r)$ по формуле (2).

Прежде чем обсуждать вопрос о согласии теории с опытом, следует рассказать о тех уточнениях, которые были внесены в теорию.

Во-первых, при вычислении сжимаемости не всегда оказывается возможным пренебречь энергией отталкивания между ионами одинакового знака. Если учесть последнюю, то в выражение для энергии войдут три дополнительных члена: $w_{++}(r)$, $w_{--}(r)$ и $w_{+-}(r)$. Для кристаллов со структурой хлористого натрия дополнительная энергия на каждую пару ионов, обусловленная силами отталкивания, равна

$$6w_{+-} + 12\,(w_{++} + w_{--}).$$

Постоянные, входящие в эти члены, не могут быть определены из одной лишь сжимаемости; это обстоятельство не изменит, однако, выражения (6) для энергии, поскольку в него не входит число соседей какого-либо иона.

Во-вторых, следует также учитывать ван-дер-ваальсово притяжение между ионами. Это увеличит полную энергию решетки на 2—3% в случае щелочно-галоидных соединений и примерно на 10% для галогенидов серебра.

Наконец, необходимо вычесть энергию при абсолютном нуле. Она составляет величину порядка 1% полной энергии.

Силы Ван дер Ваальса. Согласно Лондону [5] и Маргенау [6] ван-дер-ваальсову притяжению между любыми двумя атомами или ионами отвечает энергия

$$V(r) = -\frac{C}{r^6},$$

где

$$C = \frac{3}{2m^2}(e\hbar)^4 \sum_k \sum_{k'} \frac{f_{0k} f_{0k'}}{(E_k - E_0)(E_{k'} - E_0)(E_k + E_{k'} - 2E_0)}.$$

Здесь E_0 — энергия основного состояния, E_k — энергия возбужденного состояния и f_{0k} — соответствующая сила осциллятора. Для иона в кристалле энергии E_k и силы осциллятора f_{0k} *не* совпадают с соответствующими значениями для иона в вакууме (см. гл. III, разд. 7).

В принципе эти величины могут быть определены из оптических постоянных кристалла (т. е. из коэфициента поглощения и коэфициента преломления), если мы можем отделить ту часть поглощения и дисперсии, которая обусловлена отрицательными ионами, от той части, которая обусловлена положительными ионами. Для хлористого натрия полосы поглощения, обусловленные ионами разного знака, лежат в совершенно различных частях спектра, а именно, при 400 и 1600 Å соответственно, так что в этом случае осуществить такое разделение нетрудно; кроме того, возбужденные состояния положительного иона в этом случае можно считать, грубо говоря, совпадающими с соответствующими состояниями свободного иона.

Если постоянные C определены для различных пар ионов, то изменение энергии кристалла можно вычислить путем суммирования по всем ионным парам. Такое суммирование можно осуществить, используя результаты Джонса и Ингама [7]. Если C_{++}, C_{--}, C_{+-} — значения постоянных для ионов одинаковых и противоположных знаков, то изменение энергии кристалла равно

$$-\frac{C}{r^6},$$

где

$$C = 6{,}5952\, C_{+-} + 1{,}8067\, \frac{C_{++} + C_{--}}{2}.$$

Воспользовавшись этими методами, Майер [8] и его сотрудники вычислили ван-дер-ваальсову энергию для щелочно-галоидных соединений, галогенидов серебра и таллия [8], а также для галогенидов меди [9]. Полученные ими результаты будут приведены ниже.

Энергия отталкивания. Как мы видели выше, силы отталкивания между ионами могут быть определены по данным о сжимаемости кристаллов. Кроме того, оценку этих сил можно получить

путем сравнения их с силами взаимодействия между атомами благородных газов, обладающими сходной структурой. Этого вопроса мы здесь касаться не будем; его подробный обзор дан Фаулером [3].

В упомянутой выше работе Майера энергия отталкивания вычислена для щелочно-галоидных соединений, а также для галогенидов серебра, таллия и меди [10] по значениям сжимаемости этих солей с помощью формулы (5) с учетом ван-дер-ваальсова члена в выражении для энергии кристалла. Для щелочно-галоидных соединений энергия отталкивания при этом выбрана в форме

$$w(r) = cbe^{-(r-r_1-r_2)/\rho}. \qquad (8)$$

Для щелочно-галоидных соединений хорошее согласие с опытом получается, если положить $\rho = 0{,}345 \cdot 10^{-8}$ см для *всех* этих соединений. При этом величина b произвольно принята равной 10^{-12} эрг, а c — множитель, вычисленный Паулингом [11] и дающий зависимость энергии отталкивания от знака ионов; он равен единице для ионов противоположных знаков, 0,75 для двух галоидных ионов и 1,25 для двух щелочных ионов. Полученные значения r_1 и r_2 приведены в табл. 1.

Таблица 1

ЗНАЧЕНИЯ r_1 и r_2

Ион	$r_1 \cdot 10^8$ см	Ион	$r_2 \cdot 10^8$ см
Li^+	0,475	F^-	1,110
Na^+	0,875	Cl^-	1,475
K^+	1,185	Br^-	1,600
Rb^+	1,320	I^-	1,785
Cs^+	1,455		

Аналогичные результаты получены и для других галоидных соединений; так, для AgBr $\rho = 0{,}271 \cdot 10^{-8}$ см; для TlBr $\rho = 0{,}366 \cdot 10^{-8}$ см.

Шерман [4] исследовал большое количество кристаллов, включая окислы, сульфиды и галоидные соединения. Для вычисления потенциала отталкивания он воспользовался выражением A/r^n; значения n оказались при этом лежащими в интервале между 6 и 12. Но поскольку в этих расчетах не было учтено ван-дер-ваальсово взаимодействие, полученные результаты, вероятно, являются не очень точными.

Энергия при абсолютном нуле. При температуре абсолютного нуля энергия, приходящаяся на пару ионов, обусловленная нулевыми колебаниями, равна [2]

$$\frac{9}{4} h\nu_m,$$

где ν_m — максимальная частота дебаевского спектра частот.

Энергия решетки. Из всего сказанного следует, что работа, необходимая для разделения кристалла на газовые ионы, при абсо-

лютном нуле температуры равна $-W$, где W дается формулой

$$W = N\left[-\frac{\alpha_M e^2}{r_0} + 6w_{+-}(r) + 12w_{--}(r) + 12w_{++}(r) - \frac{C}{r^6} + \frac{9}{4}h\nu_m\right]; \quad (9)$$

N — число пар ионов в кристалле. Численные значения отдельных членов этого выражения для некоторых типичных кристаллов, имеющих решетку хлористого натрия, приведены в табл. 2.

Таблица 2

ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ (в эргах·10^{12} на пару ионов)

Энергия решетки	AgBr	RbI	NaCl
Электростатическая энергия $\alpha e^2/r$	13,82	10,86	14,18
Энергия отталкивания	2,20	1,07	1,63
Ван-дер-ваальсова энергия	1,89	0,28	0,20
Энергия при абсолютном нуле . .	0,06	0,05	0,12
Полная энергия	13,45	10,02	12,63

Что касается точности этих результатов, то, по оценке Майера, ван-дер-ваальсова энергия, например для солей серебра, может дать ошибку порядка 30%. Кроме того, выражение, принятое для $w(r)$, совершенно произвольно; известны только w' и w'' для одного из r. Значения $w(r)$, рассчитанные по формуле (2), отличаются на 10—30% от значений $w(r)$, вычисленных по формуле (1) [2]. Таким образом, точность определения энергии не может превышать 2—3%.

Важно отметить, что в солях типа галогенидов серебра (с высоким коэфициентом преломления) ван-дер-ваальсова энергия играет относительно бо́льшую роль, нежели для щелочно-галоидных соединений. Это связано с большой поляризуемостью ионов благородных металлов.

3. СИЛЫ СЦЕПЛЕНИЯ; СРАВНЕНИЕ С ОПЫТОМ

Теория дает возможность определить работу диссоциации кристалла на ионы; на опыте измеряют, однако, теплоту образования кристалла из металла и газообразного галоида. Таким образом, из опытных данных можно определить работу W_A диссоциации кристалла на совокупность нейтральных атомов; методов определения этой величины на основании цикла Борна мы здесь касаться не будем. Энергия W_A связана с энергией решетки соотношением

$$W_A = W - I + E, \quad (10)$$

где I — потенциал ионизации щелочного атома, E — сродство к электрону атома галоида.

До последнего времени непосредственных экспериментальных измерений величины электронного сродства не существовало; однако с помощью уравнения (10), пользуясь экспериментальными значениями W_A и теоретическими значениями W, полученными по формуле (9) [12], вычислили величину E для каждого галоида для всех щелочно-галоидных соединений, содержащих данный галоид. Как видно из табл. 3, получающиеся при этом данные довольно хорошо согласуются друг с другом [2].

Таблица 3

СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ АТОМОВ ГАЛОИДОВ
(в ккал)

Металл, с которым соединяется атом галоида	F	Cl	Br	I
Li	95,0	85,7	81,2	75,8
Na	96,5	86,5	80,9	73,9
K	95,5	87,1	81,2	73,2
Rb	95,8	85,7	82,0	73,8
Cs	93,8	87,3	82,0	74,2
(по Саттону и Майеру [13])	—	—	—	72,4

Для определения экспериментальных значений энергии решетки галогенидов других металлов эти значения электронного сродства E, а также измеренные значения теплот реакции W_A были подставлены в соотношение (10).

В одной из более поздних работ было осуществлено непосредственное определение сродства к электрону атома иода [13]; полученный при этом результат также приведен в табл. 3. Поскольку он совпадает с точностью до 2% со значением E, полученным для атома иода ранее (указанным выше методом), отпадает необходимость проверки экспериментальных значений энергии решетки, определенных на основании уже известных величин электронного сродства.

В упомянутых выше работах Шерман и Майер сопоставляют вычисленные ими значения энергии с экспериментальными данными об энергиях решеток, полученными таким путем. Шерман [4] показал, что экспериментальные значения энергии в общем оказываются более высокими, нежели значения энергии, вычисленные им по теории Борна. Отсюда он делает вывод, что большинство рассмотренных им солей и окислов не обладает чисто ионными

решетками. Работа Шермана была, однако, написана раньше, чем стала ясной необходимость учета энергии Ван дер Ваальса для солей с большим коэфициентом преломления.

Майер [8] показал, что в случае AgCl, CuCl, TlCl, TlBr и TlI при учете энергии Ван дер Ваальса теория находится в хорошем согласии с опытом. Однако для AgBr, CuBr, AgI и CuI экспериментальные значения энергии решетки попрежнему оказываются более высокими, нежели вычисленные; Майер приписывает это обстоятельство наличию значительной гомеополярной компоненты связи у этих соединений.

Кристалл CsCl при обычных температурах обладает объемноцентрированной решеткой; однако при 445° С эта решетка переходит в простую решетку типа NaCl, причем теплота перехода равна 1,34 ккал. У хлористого аммония NH_4Cl аналогичный переход наблюдается при 184° С с теплотой перехода в 1,03 ккал. Пытаясь вычислить энергию решетки (без учета наличия гомеополярной связи), Мей [14] показал, что для получения наблюдаемых значений теплот перехода силам Ван дер Ваальса необходимо приписать в 3,5 раза большие значения, нежели те, которыми пользовался Майер. Это расхождение, вероятно, обусловлено наличием гомеополярной связи у рассматриваемых соединений.

4. ПОЛЯРНАЯ И ГОМЕОПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

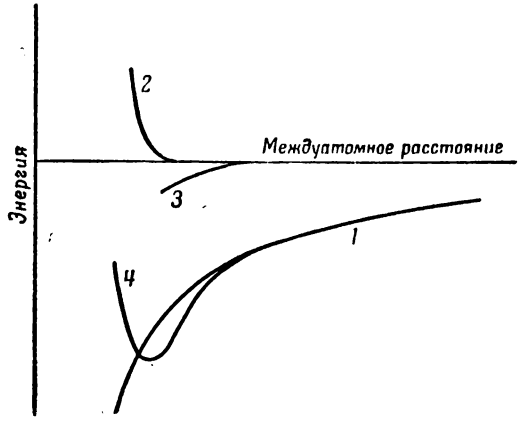
Мы должны теперь попытаться дать некоторое представление об условиях, при которых справедлива теория, изложенная в предыдущих разделах, а также обсудить вопрос о переходе от полярной к гомеополярной связи. Прежде всего следует заметить, что во всех полярных кристаллах, даже в щелочно-галоидных соединениях, электронные оболочки смежных положительных и отрицательных ионов в значительной степени перекрываются; силы отталкивания между ионами, уравновешиваемые силами электростатического притяжения, начинают играть роль только тогда, когда один ион „проникает“ в другой. Такое перекрытие электронных оболочек неизбежно будет до некоторой степени искажать ионы.

Это искажение будет особенно существенным, если работа, требуемая для перевода электрона от отрицательного иона к *соседнему*[1]) положительному иону, мала. Электроны внешней оболочки отрицательного иона будут в таком случае принадлежать окружающим положительным ионам точно в таком же смысле, в каком электрон иона молекулы водорода принадлежит обоим протонам. Такое объединение электронов всегда приводит к возникновению добавочной силы сцепления; эта сила может быть названа гомеополярной.

[1]) Эту энергию не следует смешивать с энергией, необходимой для перевода электрона в зону проводимости; см. разд. 7 гл. III.

Соответствующая кривая зависимости энергии от расстояния между частицами показана на фиг. 2. Энергия связи при наличии гомеополярных сил возрастает.

Значения первых ионизационных потенциалов свободных атомов щелочных металлов меньше, чем для других металлов. Другими словами, вакантный электронный уровень в положительном ионе щелочного металла расположен относительно высоко. Поэтому, сопоставляя щелочно-галоидные соединения с галогенидами других металлов, следует ожидать, что в первых из них гомеополярные силы будут отсутствовать. С другой стороны, у такого металла, как серебро, первый ионизационный потенциал которого превышает 2eV, должна иметь место более сильная тенденция к объединению электронов. Помимо этих соображений, в настоящее время еще нет возможности предсказать, для каких именно соединений это объединение электронов должно быть наиболее заметным. Что касается экспериментальной стороны этого вопроса, то мы уже указывали на ряд данных, из которых вытекает необходимость принимать во внимание и неполярные силы.



Фиг. 2. Энергия частично-полярного кристалла:

1—электростатическое притяжение; *2*—энергия отталкивания (энергия „перекрытия"); *3*—гомеополярное притяжение; *4*—полная энергия.

Изучение упругих постоянных кристаллов также является чувствительным методом определения характера связи. Если сцепление обусловлено одними лишь центральными силами между атомами или ионами, то соотношения Коши

$$c_{12} = c_{44}$$

должны быть справедливы для кубических кристаллов. Гомеополярные силы не являются чисто центральными; удаление одного из положительных ионов, окружающих данный отрицательный ион, может привести к ослаблению связи между этим отрицательным ионом и всеми остальными положительными ионами. Поэтому в случае гомеополярной связи не следует ожидать выполнения соотношений Коши.

Дюранд [15] показал, что соотношения Коши выполняются для упругих постоянных NaCl и KCl, но не выполняются для MgO. Это показано в табл. 4.

Таблица 4

УПРУГИЕ ПОСТОЯННЫЕ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОВ

Кристалл	Температура, °K	$c_{12}\cdot 10^{-11}$, дин/см^2	$c_{44}\cdot 10^{-11}$, дин/см^2
NaCl	270	1,30	1,278
KCl	80	0,6	0,664
MgO	80	8,56	15,673

Другим признаком наличия гомеополярных сил может явиться большая величина диэлектрической постоянной некоторых кристаллов (см. п. Б, разд. 5).

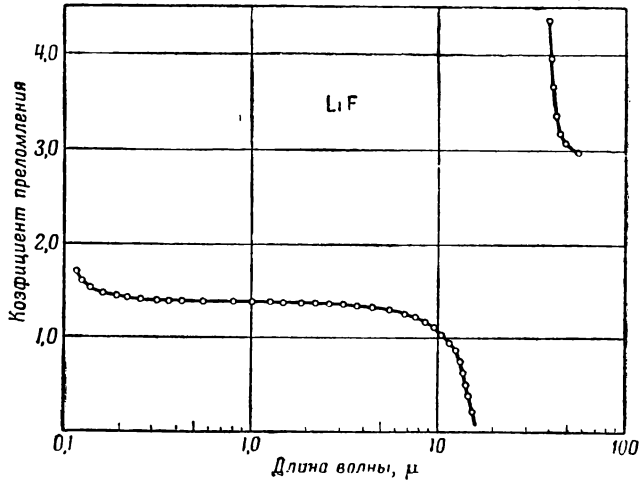
5. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ

А. Поляризуемость ионов

Величина диэлектрической постоянной $\varkappa$ щелочно-галоидных соединений в статических полях (или для радиочастот) — порядка 5. Коэфициент преломления n для длинноволнового света (10^{-4} см) — порядка 1,5, так что диэлектрическая постоянная $\varkappa_0$ ($=n^2$) при этих частотах равна примерно 2,2. Аналогичное различие между $\varkappa_0$ и $\varkappa$ наблюдается у всех ионных кристаллов. Например, для окислов щелочноземельных элементов $\varkappa \sim 10$, $\varkappa_0 \sim 3$; для галогенидов таллия $\varkappa \sim 30$, $\varkappa_0 \sim 5$. Объяснение этого различия между $\varkappa$ и $\varkappa_0$ сводится к следующему. Наложение поля всегда приводит к поляризации среды, обусловленной поляризацией ионов, т. е. искажением их электронной структуры. При больших частотах вся диэлектрическая постоянная полностью обусловлена этим эффектом. В статических полях или при низких частотах, с другой стороны, имеет место дополнительный эффект — сами положительные и отрицательные ионы под влиянием внешнего поля смещаются соответственно в противоположных направлениях. Это приводит к добавочной поляризации такого же порядка величины, что и первый эффект. Поле не может, однако, вызвать заметного смещения ионов, если частота его изменения превышает собственные частоты колебаний ионов, величины которых — порядка 10^{12}—10^{13} сек$^{-1}$. С высокочастотной стороны этой критической области значение диэлектрической постоянной будет соответственно падать в два или больше раз. Длины волн

света, отвечающие этим критическим частотам, имеют порядок величины 10—100 μ.

На фиг. 3 приведен график зависимости коэфициента преломления фтористого лития от длины волны [16]. Как видно из этого графика, между областями аномальной дисперсии в ультрафиолето-



Фиг. 3. Коэфициент преломления LiF.

вой и инфракрасной частях спектра существует область, в которой n почти постоянно. Величина, определяемая как

$$\varkappa_0 = n^2,$$

в этой области является, таким образом, диэлектрической постоянной для низких частот, обусловленной поляризуемостью одних лишь ионов. С теоретической точки зрения она представляет собой диэлектрическую постоянную, определенную при условии, что частицы закреплены неподвижно в своих положениях равновесия или же совершают колебания около этих положений. Таблица значений $\varkappa$ и $\varkappa_0$ приводится ниже (табл. 5).

Прежде всего рассмотрим величину $\varkappa_0$. Поляризуемость атома или иона α определяется следующим образом: если ион помещен во внешнее электрическое поле E, то индуцируемый при этом дипольный момент μ равен

$$\mu = \alpha E.$$

По классической теории поляризуемость иона следующим образом зависит от его частот поглощения: если ион содержит электрон, связанный со своим положением равновесия упругой силой,

Таблица 5

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ [17]

(z — валентность иона, a — постоянная решетки)

Кристалл	Тип решетки	z	$a \cdot 10^8$ см	$\varkappa$	$\varkappa_0$
LiF	NaCl	1	2,07	9,27	1,92
LiCl	„	1	2,57	11,05	2,75
LiBr	„	1	2,74	12,1	3,16
LiI	„	1	3,03	11,03	3,80
NaF	„	1	2,31	6,0	1,74
NaCl	„	1	2,81	5,62	2,25
NaBr	„	1	2,97	5,99	2,62
NaI	„	1	3,23	6,60	2,91
KF	„	1	2,66	6,05	1,85
KCl	„	1	3,14	4,68	2,13
KBr	„	1	3,29	4,78	2,33
KI	„	1	3,53	4,94	2,69
RbF	„	1	2,82	5,91	1,93
RbCl	„	1	3,27	5,0	2,19
RbBr	„	1	3,42	5,0	2,33
RbI	„	1	3,66	5,0	2,63
AgCl	„	1	2,77	12,3	4,01
AgBr	„	1	2,88	13,1	4,62
MgO	„	2	2,10	9,8	2,95
CaO	„	2	2,40	11,8	3,28
SrO	„	2	2,57	13,3	3,31
CsCl	CsCl	1	3,56	7,20	2,60
CsBr	„	1	3,71	6,51	2,78
CsI	„	1	3,95	5,65	3,03
NH_4Cl	„	1	3,34	6,96	2,62
TlCl	„	1	3,33	31,9	5,10
TlBr	„	1	3,44	29,8	5,41
CuCl	ZnS	1	2,34	10,0	3,57
CuBr	„	1	2,46	8,0	4,08
ZnS	„	2	2,33	8,3	5,07
BeO	ZnO	2	1,65	7,35	2,95
CaF_2	CaF_2	2—1	2,36	8,43	1,99
SrF_2	„	2—1	2,50	7,69	2,08
BaF_2	„	2—1	2,69	7,33	2,09

равной $-fx$, где x — смещение, то собственная частота ν определяется соотношением

$$4\pi^2\nu^2 = \frac{f}{m}.$$

Но так как смещение электрона x во внешнем поле E определяется уравнением

$$fx = eE,$$

то индуцированный дипольный момент равен ex, а поляризуемость равна

$$\alpha = \frac{e^2}{f} = \frac{e^2}{4\pi^2 m\nu^2}.$$

Эта формула справедлива и в квантовой механике для атома, обладающего одним только валентным электроном и одной линией поглощения частоты ν, более резкой, чем остальные; общая формула для α имеет следующий вид [1]:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\sum_k \frac{f_{0k}}{\nu_{0k}^2}. \tag{11}$$

Здесь ν_{0k} — частоты поглощения и f_{0k}—соответствующие силы осцилляторов. Суммирование должно включать интегрирование по всему сплошному спектру поглощения.

С помощью некоторых специальных предположений, используя данные о коэфициентах преломления благородных газов и ионов в растворах, Вазастьерна [19], Фаянс и Иоос [20] составили таблицы значений поляризуемостей свободных ионов. Борн и Гейзенберг [21], а также Паулинг [22], с другой стороны, определили поляризуемость ионов по спектрам поглощения с помощью формулы (11). Полученные результаты приведены в табл. 6 [23].

При определении коэфициента преломления (или диэлектрической постоянной $\varkappa_0$) полярных кристаллов мы сталкиваемся с тем фактом, что существуют две формулы, дающие связь между $\varkappa_0$ и α. Если α — поляризуемость отдельной молекулы (или пары ионов), а N — число молекул или число пар ионов в единице объема, то эти две формулы имеют вид

$$\varkappa_0 - 1 = 4\pi N\alpha \text{ (формула Друде)} \tag{12}$$

и

$$\frac{\varkappa_0 - 1}{\varkappa_0 + 2} = \frac{4}{3}\pi N\alpha \text{ (формула Лорентц — Лоренца).} \tag{13}$$

---

[1] См., например, [18].

Таблица 6

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ (в $см^3 \cdot 10^{-24}$)

			He	Li^+	Be^{++}	B^{3+}	C^{4+}
Фаянс и Иоос			0,196	(0,08)	(0,04)	(0,02)	(0,012)
Борн и Гейзенберг . .			0,202	0,075	...	...	...
Паулинг			0,201	0,029	0,008	0,003	0,0013
	O^{--}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{++}	Al^{3+}	Si^{4+}
Ф. и И.	2,75	(0,98)	0,392	0,196	(0,12)	(0,067)	(0,04)
Б. и Г.	...	0,99	0,392	0,21	0,12	0,065	0,043
П.	3,88	1,04	0,390	0,179	0,094	0,052	0,0165
	S^{--}	Cl^-	Ar	K^+	Ca^{++}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
Ф. и И.	8,6	3,53	1,65	0,88	0,51	(0,35)	(0,236)
Б. и Г.	...	3,05	1,63	0,87	...	...	...
П.	10,2	3,66	1,62	0,83	0,47	0,286	0,185
	Se^{--}	Br^-	Kr	Rb^+	Sr^{++}	Y^{3+}	Zr^{4+}
Ф. и И.	11,2	4,97	2,50	1,56	0,86	...	...
Б. и Г.	...	4,17	2,46	1,81	1,42	...	...
П.	10,5	4,77	2,46	1,40	0,86	0,55	0,37
	Te^{--}	I^-	X	Cs^+	Ba^{++}	La^{3+}	Ce^{4+}
Ф. и И.	15,7	7,55	4,10	2,56	1,68	(1,3)	...
Б. и Г.	...	6,28	4,00	2,79	...	...	...
П.	14,0*	7,10	3,99	2,42	1,55	1,04	0,73

Эти формулы применимы как к неполярным веществам и жидкостям, так и к полярным солям. Наиболее прямое подтверждение правильности этих формул было получено для неполярных жидкостей (главным образом углеводородов), у которых плотность, а следовательно, и величину N можно варьировать путем изменения температуры. Правая часть как уравнения (12), так и уравнения (13) пропорциональна плотности. По этому вопросу существует обширная литература. Однако в обзоре, содержащем данные для большого числа неполярных жидкостей, Куртц и Вард [24] пришли к выводу, что ни одна из этих формул не находится в согласии с опытом; эмпирическая формула

$$\frac{\varkappa_0 - 1}{\sqrt{\varkappa_0} + 0{,}4} \Big/ \text{плотность} = \text{const}$$

лучше всего описывает экспериментальные данные.

Как хорошо известно, с теоретической точки зрения эти формулы должны содержать величину эффективного поля, поляризующего каждую молекулу или ион рассматриваемой среды. Обозначим через P поляризацию среды, через E — электрическое поле в данной среде и через $E_{эфф.}$ — эффективное поле, поляризующее каждый атом или молекулу. Предположение

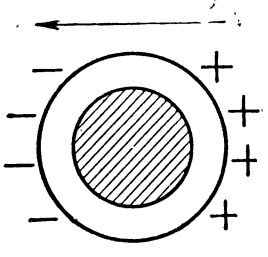
$$E_{эфф.} = E$$

приводит к формуле Друде (12), а предположение

$$E_{эфф.} = E + \frac{4}{3}\pi P \tag{14}$$

— к формуле Лорентц — Лоренца (13).

Член $4\pi P/3$ часто вводится в рассмотрение следующим образом [25]. Рассмотрим какую-нибудь молекулу в некоторой точке диэлектрика, где напряженность поля равна E. Величина E представляет собой среднее значение напряженности поля вблизи этой точки с учетом поля, обусловленного диполями рассматриваемой молекулы; для определения эффективного поля, поляризующего молекулу, мы должны вычесть из величины E поле, создаваемое самой молекулой. Но удаление молекулы из диэлектрика, грубо говоря, эквивалентно образованию в диэлектрике сферической полости. Нам нужно, таким образом, знать напряженность поля внутри такой „дырки", изображенной схематически на фиг. 4. Легко показать, что это поле равно



Фиг. 4. Атом в „дырке", образованной в диэлектрике.

$$E + \frac{4}{3}\pi P,$$

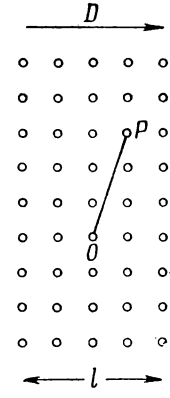
а это и есть искомый результат. Член $^4/_3\pi P$ обусловлен зарядом на поверхности „дырки".

Этот метод не принимает во внимание кристаллической структуры диэлектрика, и поэтому не вполне ясно, при каких условиях получаемый результат верен. Рассмотрим теперь слой диэлектрика бесконечной площади и конечной толщины l, помещенный во внешнее поле D. Для простоты предположим, что диэлектрик обладает простой кубической структурой с постоянной решетки a. Если μ есть величина дипольного момента, индуцированного в каждом узле решетки, то поляризация P определяется соотношением

$$P = \frac{\mu}{a^3}.$$

Попытаемся теперь рассчитать поле, создаваемое в некотором узле решетки O всеми остальными диполями (фиг. 5). Поле, обусловленное диполем, находящимся в узле (l_1a, l_2a, l_3a), и рассматриваемое в направлении E, равно

$$E_l = \frac{\mu}{a^3} \frac{l_3^2 + l_2^2 - 2l_1^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{5/2}}. \qquad (15)$$



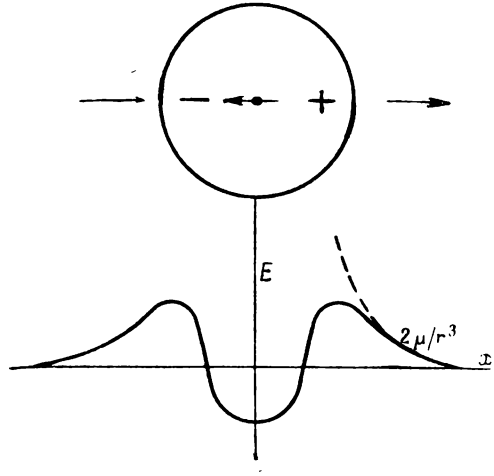
Фиг. 5.

Результирующее поле в точке O мы получим путем суммирования по всем индексам l_1, l_2, l_3 и добавления величины внешнего поля D. Согласно (14) это поле должно быть равно $E + {}^4/_3\pi P$, т. е. равно $D - {}^8/_3\pi P$. Таким образом, суммарное поле, обусловленное всеми диполями, равно

$$\sum_l E_l = -\frac{8}{3}\pi P = -\frac{8}{3}\pi\frac{\mu}{a^3}.$$

Доказательство правильности этого результата было дано Фаулером [3] на основании работы Дарвина [26].

Эта теорема справедлива для любой кубической структуры, а также для случая беспорядочного распределения атомов (например, такого, как в газе). Теорема основана на единственном предположении, что поле диполя определяется соотношением (15). Однако это предположение справедливо только в том случае, если размеры рассматриваемого атома или иона малы по сравнению с расстоянием до точки O, в которой вычисляется поле. Этим методом ни в коем случае нельзя пользоваться для учета влияния атомов, являющихся ближайшими соседями узла O. Если ионы заметно перекрываются, то формула (15) может оказаться неверной даже и по порядку величины.

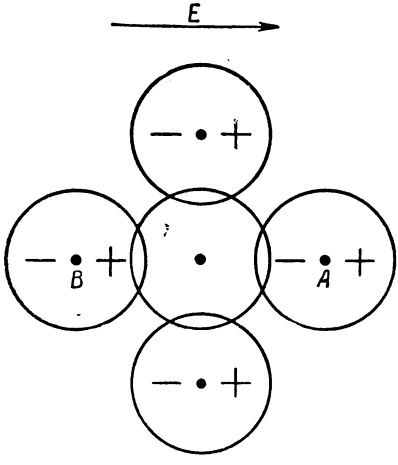


Фиг. 6. Поле поляризованного атома; стрелки указывают направление поля.

На фиг. 6 сверху изображен поляризованный атом, а внизу — создаваемое им поле, отложенное вдоль линии, проходящей через его центр параллельно оси диполя; на больших расстояниях поле

определяется формулой (15), т. е. равно $2\mu/r^3$; однако по мере приближения к атому поле быстро убывает, меняя знак в области, занятой атомом.

На фиг. 7 изображен атом в простом кубическом кристалле, окруженный своими ближайшими соседями. Ясно, что отклонения от формулы (15) будут наиболее существенными для атомов A и B. Предположим, что каждый из этих атомов изменяет поле, поляризующее центральный атом, не на величину $2\mu/a^3$, а на величину $2\beta\mu/a^3$, и что формула (15) справедлива для всех остальных ионов. β является здесь неизвестным численным множителем, зависящим от степени взаимной проницаемости ионов. Таким образом, поскольку $\mu/a^3 = P$, суммарное эффективное поле, поляризующее центральный атом, равно



Фиг. 7.

$$E + \frac{4}{3}\pi\gamma P,$$

где

$$\gamma = 1 - \frac{3}{\pi}(1 - \beta).$$

Ниже, в п. Б, мы увидим, что в некоторых случаях формула Друде дает хорошее согласие с опытом. Здесь можно заметить, что поскольку $\gamma = 0$, в этих случаях β должно равняться —0,05; взаимная проницаемость ионов будет при этом такой, что поле, обусловленное ионами A и B, обращается в нуль (см. фиг. 6).

Мы видели (разд. 4), что в кристаллах галоидных соединений может иметь место заметное перекрытие между соседними отрицательным и положительным ионами; однако можно, вероятно, предполагать, что такого перекрытия нет между самими отрицательными ионами и, во всяком случае, его нет между положительными ионами. Для этих кристаллов мы можем в таком случае поступить следующим образом: обозначим поляризуемости обоих ионов соответственно через α_1 и α_2 и подразделим поляризацию среды на часть P_1, обусловленную ионами первого типа, и часть P_2, обусловленную ионами второго типа. В таком случае эффективное поле, поляризующее ионы первого типа, может быть записано в следующем виде:

$$E + \frac{4}{3}\pi(P_1 + \gamma P_2),$$

где γ — численный множитель, меньший единицы, уже введенный выше. Точно так же поле, поляризующее ионы второго типа,

имеет вид

$$E+\frac{4}{3}\pi(P_2+\gamma P_1).$$

Для поляризации P_1, таким образом, имеем

$$P_1=N\alpha_1\left[E+\frac{4}{3}\pi(P_1+\gamma P_2)\right],$$

где N — число пар ионов в единице объема.

Аналогичное выражение получается и для P_2. Так как $P=P_1+P_2$ и $\varkappa_0-1=4\pi P/E$, мы можем решить эти уравнения; в результате получим

$$\frac{\varkappa_0-1}{4\pi}=\frac{\frac{8}{3}\pi N^2\alpha_1\alpha_2(\gamma-1)+N(\alpha_1+\alpha_2)}{1-\frac{4}{3}\pi N(\alpha_1+\alpha_2)+\left(\frac{4}{3}\pi\right)^2 N^2\alpha_1\alpha_2(1-\gamma^2)}. \qquad (16)$$

В п. Б мы покажем, что γ близко к нулю.

В частном случае, когда $\gamma=0$, уравнение (16) принимает вид

$$\frac{\varkappa_0-1}{4\pi}=\frac{N\alpha_1}{1-\frac{4}{3}\pi N\alpha_1}+\frac{N\alpha_2}{1-\frac{4}{3}\pi N\alpha_2}. \qquad (17)$$

Численные данные. Фаянс и Иоос [20] пытались рассчитать коэфициенты преломления ($\sqrt{\varkappa_0}$) щелочно-галоидных соединений, исходя из формулы Лоренц — Лоренца ($\gamma=1$)

$$\frac{\varkappa_0-1}{4\pi}=\frac{N(\alpha_1+\alpha_2)}{1-\frac{4}{3}\pi N(\alpha_1+\alpha_2)}. \qquad (18)$$

Они пришли к заключению, что невозможно подобрать такие значения поляризуемостей α_1 и α_2 для щелочных и галоидных ионов, которые приводили бы к согласию с опытом для всех щелочно-галоидных солей. Эти авторы отмечают, что поляризуемость иона в решетке кристалла не обязательно совпадает с поляризуемостью свободного иона; ион может оказаться искаженным окружающими его соседями. По нашему мнению, расхождение теории с опытом частично может быть также обусловлено неприменимостью формулы Лоренц — Лоренца (18).

В табл. 7 приведены значения $\varkappa_0$, вычисленные нами по данным Паулинга для поляризуемости свободных ионов, образующих щелочно-галоидные соединения. Расчеты велись при этом как по формуле (17), так и по формуле (18). Обе эти формулы приводят к почти одинаковым результатам для веществ с малыми коэфициентами преломления; для солей натрия ни одна из этих формул не дает правильных значений $\varkappa_0$.

Таблица 7

ЗНАЧЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ $\varkappa_0$

Кристалл	$\varkappa_0$		
	вычислено по (17)	вычислено по (18)	опытные данные
NaF	1,72	1,78	1,74
NaCl	2,62	2,71	2,25
NaBr	2,88	2,91	2,62
NaJ	3,30	3,35	2,91
KF	1,74	1,84	1,85
KCl	2,18	2,33	2,13
KBr	2,28	2,48	2,33
KJ	2,67	2,85	2,69
RbCl	2,11	2,30	2,19
RbBr	2,21	2,39	2,33
RbI	2,49	2,70	2,63

Вопрос о поляризуемости ионов уже обсуждался нами в разд. 2 в связи с рассмотрением сил Ван дер Ваальса. Для вычисления поляризуемостей (искаженных) ионов в кристалле можно воспользоваться формулой (11), определяя значения частот ν_{0k} из спектра поглощения кристалла. Для этого прежде всего следует выяснить, какая часть спектра поглощения обусловлена ионами того или иного знака. Основным источником неточности этих вычислений является, однако, приближенная оценка сил осцилляторов; эти силы могут быть определены по ходу дисперсии вблизи полос поглощения, но только в том случае, если мы сделаем какое-либо определенное предположение относительно значения γ, т. е. воспользуемся формулой Лоренц — Лоренца, либо формулой Друде, или же некоторой промежуточной формулой, например такой, как (16).

Герцфельд и Вольф [27] исследовали с этой точки зрения соли NaCl и KCl, применив формулу Лоренц — Лоренца (18). Воспользовавшись значениями частот из спектра поглощения соли, они нашли, что силы осциллятора могут быть выбраны так, чтобы получить правильный ход дисперсии в соответствии с формулой

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{4}{3}\pi N\frac{e^2}{4\pi^2 m}\sum_k\frac{f_{0k}}{\nu_{0k}^2-\nu^2} \tag{19}$$

для всей области частот.

Б. Диэлектрическая постоянная в статических полях

Многие из хорошо известных свойств полярных кристаллов зависят от наличия дефектов в решетке кристалла. В связи с этим бо́льшая часть настоящей книги будет посвящена изучению природы таких дефектов. Любой теоретический расчет энергии дефекта решетки всегда связан с теорией диэлектрической постоянной кристалла; именно по этой причине мы и рассматриваем эти вопросы так подробно.

Современное развитие теории этого вопроса дано Иоендалем [17], который развил идеи, высказанные ранее Гекманом [28] и Борном [2]. Мы будем здесь придерживаться изложения, данного Иоендалем.

Как мы уже отмечали, диэлектрическая постоянная в статических полях частично обусловлена смещением положительных и отрицательных ионов друг относительно друга при наложении внешнего электрического поля.

Рассмотрим теперь кристалл, находящийся в равновесии в статическом поле E. Пусть в равновесном состоянии положительные и отрицательные ионы смещены соответственно на расстояния $\pm x$ из своих нормальных средних положений равновесия и пусть индуцированный дипольный момент равен μ_1 для отрицательных ионов и μ_2 — для положительных ионов. Тогда поляризация среды может быть определена как

$$P = N(\mu_1 + \mu_2 + 2ex),$$

где N — число пар ионов в единице объема. Мы можем разбить это выражение на три члена:

$$P_1 = N\mu_1, \qquad P_2 = N\mu_2, \qquad P_x = 2Nex.$$

При вычислении x мы сталкиваемся с той же трудностью, что и прежде: мы не знаем, как под влиянием поляризации среды меняется сила, действующая на каждый ион.

Для того чтобы уточнить эти вопросы, рассмотрим сперва такой кристалл, как NaCl, в котором радиус положительного иона мал по сравнению с радиусом отрицательного иона, так что поляризуемость положительных ионов мала и ею можно пренебречь. Можно себе представить, что при поляризации такого кристалла отрицательные ионы остаются в своих первоначальных положениях, в то время как положительные ионы смещены на расстояние $2x$. Так как $2x$ мало по сравнению с междуатомным расстоянием, то ясно, что такое смещение ионов эквивалентно возникновению *точечного* диполя $2ex$ в каждом положительном узле решетки; эти диполи изменяют поле, действующее на каждый из положительных ионов в одном из остальных узлов решетки, на величину

$$-\frac{8}{3}\pi P_x.$$

С другой стороны, изменение поля, вносимое диполями, индуцированными на отрицательных ионах, равно

$$\left(-4\pi+\frac{4}{3}\pi\gamma\right)P_1,$$

где γ — численный множитель, уже введенный выше для учета взаимной проницаемости положительных и отрицательных ионов. Таким образом, поле, стремящееся сместить положительные ионы, равно

$$E+\frac{4}{3}\pi(P_x+\gamma P_1).$$

Для кристаллов, в которых ионы обоих знаков обладают сравнимой по величине поляризуемостью, мы можем написать

$$P_0=P_1+P_2,$$

а силу, стремящуюся сместить положительные ионы, положить равной

$$E+\frac{4}{3}\pi[P_x+\gamma P_0], \tag{20}$$

где постоянная γ имеет то же значение, что и выше. Аналогичным образом, эффективное поле, поляризующее отрицательные ионы, равно

$$E+\frac{4}{3}\pi[P_1+\gamma(P_2+P_x)], \tag{21}$$

а эффективное поле, поляризующее положительные ионы,

$$E+\frac{4}{3}\pi[P_2+\gamma(P_1+P_x)]. \tag{22}$$

Диэлектрическая постоянная кристалла может быть вычислена, если мы знаем величину квазиупругой силы, действующей на каждый ион благодаря взаимному перекрытию ионов, когда положительные и отрицательные ионы смещены соответственно на расстояния $\pm x$. Эта сила, которую мы обозначим через px, может быть рассчитана следующим образом.

При смещении ионов изменение энергии кристалла, приходящееся на одну пару ионов, в случае простых кубических структур равно

$$w(a+2x)+w(a-2x)+4w\left\{\sqrt{a^2+4x^2}\right\}-6w(a),$$

где $w(r)$ — энергия отталкивания ионов, находящихся на расстоянии r друг от друга (см. разд. 2). Это выражение учитывает энергию взаимодействия только между близлежащими соседями, для более отдаленных соседей энергия взаимодействия равна нулю. Разлагая это выражение в ряд и дифференцируя его по x, мы получаем для p выражение: $p=4[w''(a)+2w'(a)/a]$.

При точном вычислении $w(r)$ должно содержать не только потенциальную энергию, обусловленную силами отталкивания (силами „перекрытия"), но и энергию Ван дер Ваальса. При приближенном расчете мы можем, однако, пренебречь последней, и, полагая

$$w(r) = Ae^{-r/\rho},$$

получаем

$$p = 4A\left(\frac{1}{\rho^2} - \frac{2}{a\rho}\right)e^{-a/\rho}. \tag{23}$$

Постоянную A можно определить из условия равновесия кристалла

$$\alpha_M \frac{e^2}{a^2} = \frac{6A}{\rho} e^{-a/\rho}.$$

Таким образом, получаем

$$p = \frac{2\alpha_M e^2}{3a^2}\left[\frac{1}{\rho} - \frac{2}{a}\right]. \tag{24}$$

Как не трудно теперь убедиться из (20), (21), (22), поляризация может быть определена следующими уравнениями:

$$P_x = \frac{2Ne^2}{p}\left[E + \frac{4}{3}\pi(P_x + \gamma P_0)\right],$$

$$P_1 = N\alpha_1\left[E + \frac{4}{3}\pi(P_1 + \gamma P_2 + \gamma P_x)\right],$$

$$P_2 = N\alpha_2\left[E + \frac{4}{3}\pi(P_2 + \gamma P_1 + \gamma P_x)\right].$$

Так как $P = P_x + P_1 + P_2$ и $\varkappa - 1 = 4\pi P/E$, то эти уравнения могут быть решены относительно $\varkappa$. Мы приведем здесь, однако, только решения для случаев $\gamma = 1$ (отсутствие „перекрытия" между ионами) и $\gamma = 0$. В первом случае ($\gamma = 1$) мы получаем

$$\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 2} = \frac{\varkappa_0 - 1}{\varkappa_0 + 2} + \frac{4}{3}\pi\beta, \tag{25}$$

где $\beta = Ne^2/p$. Во втором случае поляризация, вызванная смещением ионов, и поляризация, обусловленная поляризуемостью самих ионов, не влияют друг на друга. Несложный расчет показывает, что

$$\varkappa - \varkappa_0 = \frac{4\pi\beta}{1 - \frac{4}{3}\pi\beta}. \tag{26}$$

Так как постоянная ρ, входящая в выражение для энергии отталкивания, известна из данных о сжимаемости, то любая из этих формул может быть использована для вычисления $\varkappa$. Мы предпочли, однако, для расчета ρ воспользоваться экспериментальными значениями $\varkappa$ и $\varkappa_0$. Полученные результаты приведены в табл. 8,

содержащей также значения ρ, полученные по данным о сжимаемости. Из табл. 8 видно, что наилучшее согласие с опытом получается при $\gamma = 0$.

Таблица 8

ЗНАЧЕНИЯ ПОСТОЯННОЙ ρ В ВЫРАЖЕНИИ ДЛЯ ЭНЕРГИИ ОТТАЛКИВАНИЯ [1])

Кристалл	$\rho \cdot 10^9$ см		
	по данным о сжимаемости (Борн и Майер)	по данным о диэлектрической постоянной	
		$\gamma = 1$ [формула (25)]	$\gamma = 0$ [формула (26)]
NaF	...	0,20	0,26
NaCl	0,326	0,20	0,32
NaBr	0,334	0,19	0,34
NaI	0,384	0,20	0,38
KCl	0,316	0,21	0,32
KBr	0,326	0,20	0,33
KI	0,351	0,19	0,34
RbCl	0,356	0,22	$0{,}33_5$
RbBr	0,340	0,20	0,34
RbI	0,351	0,18	0,33

Итак, в заключение следует указать, что даже для кристаллов щелочно-галоидных соединений теоретический расчет диэлектрической постоянной в настоящее время еще невозможен, прежде всего вследствие трудности определения внутреннего поля в кристалле, а следовательно, и трудности определения величины γ. Самое большое, что мы можем сделать, — это воспользоваться экспериментальными данными для определения γ; при этом мы приходим к заключению (а приори довольно неожиданному), что $\gamma \approx 0$. Этот результат будет нами использован в дальнейшем при рассмотрении соотношения между диэлектрической постоянной и частотой инфракрасной части спектра колебаний кристалла.

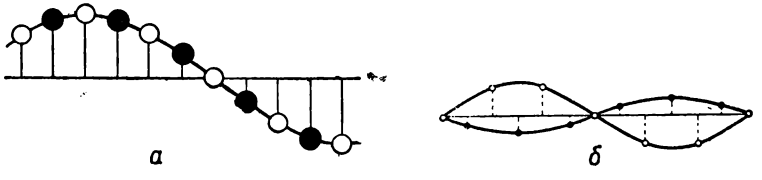
Все наши рассуждения основывались до сих пор на предположении, что кристалл является чисто ионным. Если между отрицательным ионом и ближайшими к нему положительными ионами существует гомеополярное взаимодействие, то можно полагать, что электроны отрицательного иона часть своего времени проводят в поле, создаваемом положительными ионами.

[1]) При вычислении ρ по данным о диэлектрической постоянной использованы экспериментальные значения $\varkappa$ и $\varkappa_0$, приведенные в табл. 5.

Любое смещение положительного иона относительно отрицательных ионов будет изменять относительные значения амплитуд волновых функций электронов в обоих ионах; положительный ион при сближении с отрицательным ионом может приобрести часть отрицательного заряда последнего [1]. Такого рода эффект будет, очевидно, увеличивать диэлектрическую постоянную кристалла. Эйкен и Бюхнер [29] считают, что высокая диэлектрическая постоянная таких солей, как TlCl, TlBr или $PbCl_2$ ($\varkappa \sim 30$), а также рутила ($\varkappa \sim 100$) обусловлена именно этим обстоятельством.

6. КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

В решетке, построенной из двух сортов частиц с различными массами, спектр частот расщепляется на две ветви — акустическую и оптическую. Для одномерной решетки эти два возможных типа колебаний иллюстрируются фиг. 8 [2]. Оптические колебания характеризуются тем, что в каждой области кристалла, размеры которой больше или сравнимы с длиной волны, частицы разного сорта



Фиг. 8. *а* — акустические колебания; *б* — оптические колебания.

движутся в противоположных направлениях; в ионном кристалле это приводит к поляризации; такие колебания поэтому могут быть также названы поляризационными. Согласно Борну и Карману [30], для случая одномерной цепочки, состоящей из чередующихся друг с другом частиц разной массы, соотношение между частотой ν и длиной волны λ иллюстрируется фиг. 9.

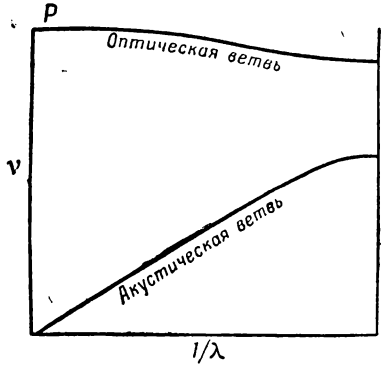
Аналогичные кривые для трехмерной полярной решетки приведены в работе Лиддена и Герцфельда [31].

Частота, отвечающая наиболее резкому поглощению инфракрасного излучения, связана с длиной волны точно таким же соотношением, как и в случае света:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}.$$

[1] Следует, однако, указать, что для изолированных молекул NaCl наблюдается противоположный эффект; при больших расстояниях между атомными ядрами молекула становится неполярной.

Поскольку частоты имеют величину порядка 10^{13} сек$^{-1}$, это соответствует длине волны порядка 10^{-3} см, так что a/λ очень мало; таким образом, частота поглощения практически является наибольшей частотой в спектре колебаний (отмечена точкой P на фиг. 9). Эта частота была измерена непосредственно [1] путем применения тонких пленок галоидных кристаллов; она может быть также определена по максимуму отражающей способности вещества (частота остаточных лучей) [32, 34].



Фиг. 9. Спектр колебаний твердого тела, состоящего из ионов с различными массами.

Мы изложим здесь кратко теорию, устанавливающую соотношение между оптической частотой ν и диэлектрической постоянной кристалла. Пусть в кристалле, оптические колебания которого возбуждены, смещения ионов с массами M_1 и M_2 равны соответственно x_1 и x_2, где

$$x_1 = \frac{M_2\xi}{M_1 + M_2},$$

$$x_2 = \frac{-M_1\xi}{M_1 + M_2},$$

так что центр тяжести системы остается в покое. Если сила, действующая на каждый ион, есть $-q\xi$, то уравнения движения имеют вид

$$M_1\ddot{x}_1 + q\xi = 0, \qquad M_2\ddot{x}_2 + q\xi = 0,$$

откуда частота колебаний

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{q}{M}},$$

где

$$M = \frac{M_1M_2}{M_1 + M_2}.$$

Сила q слагается из двух частей: силы отталкивания между ионами и силы, обусловленной поляризацией среды. Мы не будем, однако, останавливаться здесь на подробном рассмотрении природы этих сил.

---

[1] См., например, М. Черни, Р. Барнес [32]. Эти авторы обнаружили дополнительные максимумы, которые, согласно Борну и Блекману [33], а также Блекману [34], вызваны взаимодействием между различными нормальными колебаниями, обусловленным ангармоничностью колебаний.

Если в кристалле возбуждены инфракрасные колебания и поле внутри кристалла есть E, то *добавочная* поляризация, вызванная этим полем, равна

$$\frac{(\varkappa_0 - 1)E}{4\pi}.$$

Поэтому поле, действующее на любой смещенный ион, дается выражением

$$E + \frac{1}{3}\gamma(\varkappa_0 - 1)E,$$

где γ — численный множитель, уже введенный выше для учета связи между смещениями ионов и индуцированными на них диполями. В статических полях ионы находятся в равновесии; мы имеем в связи с этим соотношение

$$q\xi = eE\left[1 + \frac{1}{3}\gamma(\varkappa_0 - 1)\right].$$

Поляризация, вызванная смещением ионов, определяется, таким образом, соотношением

$$P_x = \frac{e\xi}{a^3} = \frac{Ee^2}{2qa^3}\left[1 + \frac{1}{3}\gamma(\varkappa_0 - 1)\right]. \qquad (27)$$

Поляризация P_0, обусловленная поляризуемостью ионов, равна

$$P_0 = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2a^3}\left[E + \frac{4}{3}\pi(P_0 + \gamma P_x)\right]. \qquad (28)$$

Воспользовавшись уравнением (18) для определения $\alpha_1 + \alpha_2$, мы получаем

$$P_0 = \frac{\varkappa_0 - 1}{4\pi}\left[E + \frac{4}{3}\pi\gamma P_x\right]. \qquad (29)$$

Из (27) и (29) и уравнения $\varkappa - 1 = 4\pi P/E$ получаем окончательно

$$\frac{2(\varkappa - \varkappa_0)}{\left[1 + \frac{1}{3}\gamma(\varkappa_0 - 1)\right]^2} = \frac{4\pi e^2}{qa^3} = \frac{Ne^2}{\pi M\nu^2}. \qquad (30)$$

Эта формула впервые была получена Гекманом [28]; приведенный здесь вывод принадлежит Мотту и Литтльтону [35]. В большинстве учебников эта формула выводится при условии $\gamma = 0$; иными словами, при расчете взаимодействия между колебаниями ионов и индуцированными на них диполями поправкой Лоренц — Лоренца полностью пренебрегают.

В табл. 9 мы приводим значения γ, вычисленные из опытных значений $\varkappa$, $\varkappa_0$ и ν.

Как видно из табл. 9, γ оказывается величиной порядка 0,25; таким образом, оно ближе к нулю, чем к единице, которую мы должны были бы получить при отсутствии „перекрытия" между ионами. Этот результат находится также в согласии с п. Б разд. 5, где при теоретическом вычислении диэлектрической постоянной мы пришли к заключению, что γ близко к нулю.

Таблица 9

Кристалл	$Ne^2/\pi M\nu^2$	γ
LiF	6,20	0,29
NaF	3,10	0,04
NaCl	2,94	0,13
NaBr	1,95	0,53
NaI	2,72	0,24
KCl	2,12	0,29
KBr	2,03	0,21
KI	1,94	0,16
RbCl	1,95	0,39
RbBr	1,65	0,44—(0,66)
RbI	1,62	0,17

Оптическая частота ν, разумеется, соответствует поперечным колебаниям. *Продольные* поляризационные волны с большой длиной волны, как это впервые было отмечено Фрелихом и Моттом [36, 31], имеют иную частоту ν_l, определяемую выражением

$$\nu_l^2 = \nu^2 + \frac{e^2}{2\pi M a^3}.$$

Продольные волны ответственны за рассеяние электронов в полярных кристаллах (см. разд. 12 гл. III).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig, 1923.
2. М. Борн и М. Гёпперт-Мейер, Теория твердого тела, М.-Л., 1938.
3. R. H. Fowler, Statistical Mechanics, 2-е изд., стр. 295, 320, Cambridge, 1936.
4. J. Sherman, Chemical Reviews **11**, 107 (1932).
5. F. London, Zs. f. phys. Chem. (B), **11**, 222 (1930); Zs. f. Phys. **63**, 245 (1930); Trans. Farad. Soc. **33**, 8 (1937).
6. H. Margenau, Phys. Rev. **38**, 747 (1931).
7. J. E. Jones and A. E. Ingham, Proc. Roy. Soc. (A), **107**, 636 (1925).
8. J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys. **1**, 270 (1933).
9. J. E. Mayer and R. B. Levy, Journ. Chem. Phys. **1**, 647 (1933).
10. M. L. Huggins and J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys. **1**, 643 (1933); M. L. Huggins, там же 5, 143 (1937).
11. L. Pauling, Zs. f. Krist. **67**, 377 (1928).
12. J. E. Mayer und L. Helmholz, Zs. f. Phys. **75**, 19 (1932).
13. P. P. Sutton and J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys. **3**, 20 (1933).
14. A. May, Phys. Rev. **52**, 339 (1937).
15. M. A. Durand, Phys. Rev. **50**, 449 (1936).
16. R. W. Pohl, Proc. Phys. Soc. **49** (отд. выпуск), **4** (1937).
17. K. Höjendahl, K. Danske Vidensk. Selskab **16**, № 2 (1938).

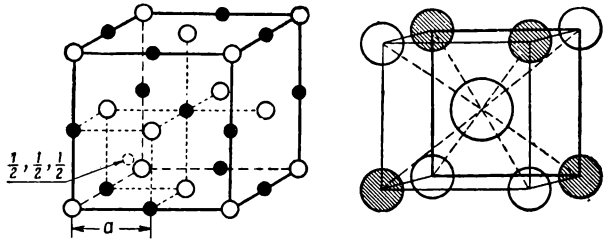
18. Handb. d. Phys. **24/1**, 616 (1933).
19. J. A. Wasastjerna, Zs. f. phys. Chem. **101**, 193 (1922).
20. K. Fajans und G. Joos, Zs. f. Phys. **23**, 1 (1924).
21. M. Born und W. Heisenberg, Zs. f. Phys. **23**, 388 (1924).
22. L. Pauling, Proc. Roy. Soc. (A), **114**, 191 (1927).
23. H. G. Grimm und H. Wolff, Handb. d. Phys. **24/2**, 942 (1933).
24. S. S. Kurtz and A. L. Ward, Journ. Franklin Inst. **224**, 697 (1937); L. Onsager, Journ. Am. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).
25. П. Дебай, Полярные молекулы, М.-Л., 1931.
26. C. G. Darwin, Trans. Camb. Phil. Soc. **23**, 137 (1924).
27. K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. d. Phys. (4), **78**, 35 и 195 (1925).
28. G. Heckmann, Zs. f. Krist. **61**, 250 (1925).
29. A. Eucken und A. Büchner, Zs. f. phys. Chem. (B), **27**, 321 (1934).
30. M. Born und Th. von Kármán, Phys. Zs. **13**, 297 (1912).
31. R. H. Lyddane and K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **54**, 846 (1938).
32. M. Czerny, Zs. f. Phys. **65**, 600 (1930); R. B. Barnes, там же **75**, 732 (1932).
33. M. Born und M. Blackman, Zs. f. Phys. **82**, 551 (1933).
34. M. Blackman, Phil. Trans. Roy. Soc. (A), **236**, 103 (1936).
35. N. F. Mott and M. J. Littleton, Trans. Farad. Soc. **34**, 485 (1938).
36. H. Fröhlich and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), **171**, 496 (1939).

Глава II

ДЕФЕКТЫ РЕШЕТКИ В ТЕПЛОВОМ РАВНОВЕСИИ

1. РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ДЕФЕКТОВ В РЕШЕТКЕ

По мере повышения температуры кристалла возрастает и среднее значение амплитуды тепловых колебаний атомов около их средних положений равновесия. Вследствие этих колебаний в решетке кристалла всегда имеет место некоторое отступление от периодичности расположения атомов. Это, однако, является не единственной причиной, по которой равновесное расположение атомов или ионов в кристалле при высокой температуре отличается от их расположения при температуре абсолютного нуля. Согласно теории, развитой Френкелем [1], Вагнером, Шоттки [2] и Иостом [3] относительно так называемых „ошибок расположения“, в любом кристалле в термодинамическом равновесии существует некоторое число вакантных узлов решетки, или, иными словами, в решетке имеется

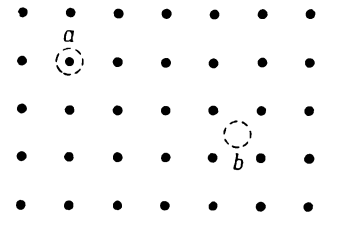


Фиг. 10. Ион в междоузлии в решетке NaCl.

некоторое количество узлов, в каждом из которых недостает соответствующего атома или иона. Кроме того, согласно представлениям этих авторов, некоторое число ионов в ионных кристаллах или атомов в металлах будет располагаться в так называемых „междоузлиях“. Положение в „междоузлии“ есть положение между нормальными узлами решетки, что наглядно иллюстрируется точкой *b* на фиг. 11. При этом атом или ион как бы внедряется в решетку, а окружающие атомы или ионы вынуждены несколько „раздвинуться“, чтобы освободить для него место. На фиг. 10 показаны два других возможных типа расположения ионов в междоузлиях для решетки хлористого натрия.

Существуют два способа возникновения таких вакантных узлов в решетке и атомов или ионов в междоузлиях. Мы будем называть их, соответственно, „дефектами по Френкелю“ и „дефектами по Шоттки“. Различие между ними станет ясным, если мы рассмотрим простой кубический кристалл, содержащий только один сорт атомов.

Понятие „дефекта по Френкелю“ иллюстрируется фиг. 11. Атом кристалла может покинуть свое нормальное положение a в решетке и перейти в междоузлие b. Предполагается, что точки a и b расположены так далеко друг от друга, что взаимодействие между атомом в точке b и атомами, расположенными вокруг точки a, отсутствует. Таким образом, „дефект по Френкелю“ состоит из атома в междоузлии и вакантного узла решетки, или „дырки“.



Фиг. 11. „Дефект по Френкелю“ в простом кубическом кристалле.

Число „дефектов по Френкелю“ в кристалле может быть вычислено следующим образом. Пусть W — работа, необходимая для перехода атома из положения a в положение b. Обозначим через N общее число атомов, а через N' — общее число возможных междоузлий. Допустим, что в тепловом равновесии n атомов покинули свои средние положения равновесия; эти атомы могут быть размещены в междоузлиях P' способами, где

$$P' = \frac{N'!}{(N'-n)!\,n!}.$$

Дырки, или вакантные узлы решетки, могут быть размещены P способами, где

$$P = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}.$$

Поэтому увеличение энтропии кристалла, вызванное переходом атомов в междоузлия, равно

$$S = k\left[\ln\frac{N!}{(N-n)!\,n!} + \ln\frac{N'!}{(N'-n)!\,n!}\right]. \tag{1}$$

Применяя к этому выражению формулу Стирлинга, получаем

$$S = k\,[N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n] + \\ + k\,[N'\ln N' - (N'-n)\ln(N'-n) - n\ln n]. \tag{2}$$

Увеличение внутренней энергии, обусловленное переходом атомов в междоузлия, равно

$$E = nW.$$

Если в первом приближении пренебречь изменениями объема кристалла или изменением частот колебаний смещенных атомов, то в выражениях для энтропии и энергии остаются только члены, зависящие от n. Условием теплового равновесия в этом случае является условие минимума свободной энергии

$$F = E - TS$$

по отношению к изменениям n, т. е.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0. \tag{3}$$

Это дает

$$W = kT \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2},$$

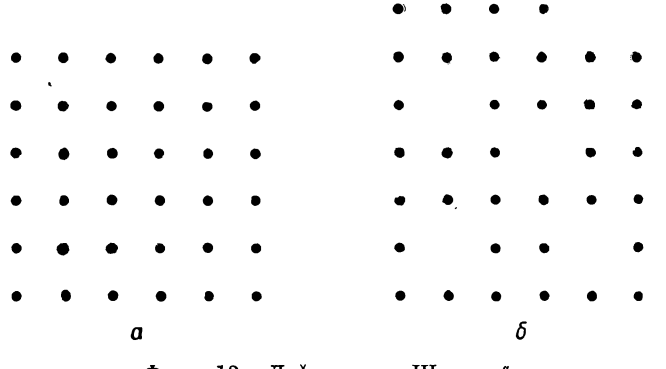
или

$$\frac{n^2}{(N'-n)(N-n)} = e^{-W/kT}.$$

Практически n мало по сравнению с N и N'; в противном случае предположение о постоянстве значения W не выполняется. При этом мы получаем

$$n = \sqrt{NN'}\, e^{-\frac{1}{2} W/kT}. \tag{4}$$

Таким образом, как и следовало ожидать, число атомов в междоузлиях по мере повышения температуры резко возрастает. Множитель $^1/_2$ в показателе экспоненты появляется вследствие того, что в процессе перехода атомов одновременно и в равной концентрации возникают два типа положений беспорядка, подобно тому, как это имеет место в случае диссоциации двухатомного газа.



Фиг. 12. „Дефекты по Шоттки".

Второй путь образования в решетке дефектов этого типа („дефекты по Шоттки") иллюстрируется фиг. 12. На фиг. 12, *а*

изображен идеальный кристалл, находящийся в равновесии при температуре абсолютного нуля. На фиг. 12, *б* изображен кристалл, в котором некоторые атомы удалены из своих нормальных положений в узлах решетки и расположены на поверхности, где они образовали новые слои нормальной кристаллической решетки. Образование „дефектов по Шоттки" должно сопровождаться увеличением объема кристалла, однако оно не обязательно должно сопровождаться изменением постоянной решетки. Число „дефектов по Шоттки" в одноатомном кристалле в состоянии теплового равновесия может быть вычислено следующим образом. Пусть W_H — работа, необходимая для удаления одного из атомов из внутренней части кристалла в некоторую точку вне кристалла, а W_L — энергия решетки, приходящаяся на один атом. Тогда очевидно, что работа nW_S, необходимая для создания n дырок по Шоттки, равна

$$nW_S = n(W_H - W_L). \tag{5}$$

Изменение свободной энергии кристалла при образовании n таких дырок, если, как и прежде, пренебречь изменением постоянной решетки или изменением частот колебаний, будет

$$F = nW_S - kT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}, \tag{6}$$

где N — число атомов в кристалле. Из условия минимума F по отношению к переменной n, как и прежде, получаем

$$\frac{n}{N-n} = e^{-W_S/kT}. \tag{7}$$

Заметим, что здесь в показателе экспоненты множитель $^1/_2$ отсутствует [1].

Таким образом, „дефект по Френкелю" состоит из вакантного узла решетки и атома в междоузлии, а „дефект по Шоттки" — только из вакантного узла решетки. Вообще говоря, встречаются оба типа дефектов, но, поскольку энергии W_S и W практически порядка 1eV, то те дефекты, образованию которых соответствует меньшая энергия активации, будут встречаться в кристалле в значительно большей концентрации, и в каждом отдельном случае мы будем иметь дело с одним преобладающим типом дефектов. Вопрос об определении концентрации дефектов в том случае, когда присутствуют оба типа дефектов, рассмотрен Вагнером и Шоттки [2].

---

[1] Другая возможность—это образование так называемых „антишоттковских дефектов"; атомы переходят с поверхности кристалла в положения в междоузлиях. Однако нам неизвестны какие-либо экспериментальные данные, подтверждающие образование дефектов такого рода.

2. СТЕПЕНЬ БЕСПОРЯДКА; ПОДРОБНЫЕ ФОРМУЛЫ

Формулы (4) и (7) были получены, исходя из следующих предположений:

1. Кристалл поддерживается при постоянном объеме, так что энергии активации не зависят от температуры.

2. Частоты колебаний в твердом теле не зависят от наличия в нем дырок и ионов в междоузлиях.

Ни одно из этих предположений на самом деле не выполняется; мы попытаемся сейчас вычислить степень беспорядка в кристалле, исходя из несколько более совершенной модели. Для определения частот колебаний примем эйнштейновскую модель твердого тела и будем полагать, что в идеальном кристалле каждый атом колеблется с частотой ν. В таком случае свободная энергия твердого тела определяется [4] выражением

$$F = N\left\{E(V) + 3kT\ln\frac{h\nu}{kT}\right\},$$

где N — число атомов и $E(V)$ — энергия решетки, рассчитанная на один атом для кристалла объема V. Условие равновесия кристалла при равенстве нулю внешнего давления, $(\partial F/\partial V)_T = 0$, дает

$$(V - V_0)\left(\frac{d^2E}{dV^2}\right)_{V=V_0} + 3kT\frac{d(\ln\nu)}{dV} = 0,$$

где V_0 — значение объема, при котором E имеет минимум. Отсюда следует, что коэфициент теплового расширения α, определяемый соотношением $V - V_0 = \alpha V_0 T$, равен

$$\alpha = -3k\frac{d(\ln\nu)}{V_0\,dV}\Big/\frac{d^2E}{dV^2}.$$

Рассмотрим теперь кристалл, содержащий n дырок по Шоттки, энергия образования которых $W_S(V)$ в свою очередь является функцией V. Предположим, что каждый атом имеет x соседей и что частоты колебаний этих x соседей какой-либо дырки, как и прежде, равны ν для двух направлений, перпендикулярных линии, соединяющей соседний атом и дырку, но имеют несколько меньшее значение ν' в направлении, параллельном этой линии. В этом случае свободная энергия равна

$$NE(V) + nW_S + kT(3N - nx)\ln\frac{h\nu}{kT} + nxkT\ln\frac{h\nu'}{kT} - kT\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Условие $(\partial F/\partial n)_{V,T} = 0$ дает

$$W_S(V) + xkT\ln\frac{\nu'}{\nu} + kT\ln\frac{n}{N-n} = 0,$$

что может быть записано (для $n \ll N$) в виде

$$\frac{n}{N} = \gamma e^{-W_S(V)/kT}, \tag{8}$$

где

$$\gamma = (\nu/\nu')^x. \tag{9}$$

Значение V, входящее в это уравнение, представляет собой объем кристалла при данной температуре. Таким образом, энергия W_S сама является функцией температуры. Полагая, что тепловое расширение является линейной функцией T вплоть до рассматриваемой температуры, мы можем записать

$$W_S(V) = W_0 + \alpha V_0 T \frac{dW_S}{dV}. \tag{10}$$

Таким образом, окончательно для числа „дефектов по Шоттки" получаем

$$\frac{n}{N} = \gamma B e^{-W_0/kT}, \tag{11}$$

где W_0 — работа, необходимая для создания вакантного узла решетки при температуре абсолютного нуля, и

$$B = \exp\left(-\frac{\alpha V_0}{k}\frac{dW_S}{dV}\right). \tag{12}$$

Так как dW_S/dV отрицательно, то $B > 1$, так же как и γ.

Для оценки величины B выражение (12) может быть записано в следующем виде:

$$B = \exp\left[-\frac{\alpha W_{SA}}{R}\frac{d(\ln W_{SA})}{d(\ln V_A)}\right], \tag{13}$$

где значения W_{SA}, V_A относятся к одной грамм-молекуле. Чтобы получить представление о порядке численного значения величины B, подставим в (12) соответствующие данные для каменной соли: $\alpha = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$, $W_{SA} \approx 40$ ккал и, в порядке оценки,

$$\frac{d(\ln W_S)}{d(\ln V)} \sim 2.$$

Это дает

$$B = e^{4{,}8} \sim 100.$$

Далее, ν/ν' может быть порядка 2; при $x = 6$ (для простой кубической решетки) это дает

$$\gamma \sim 64.$$

Окончательно мы получаем для множителя γB значения порядка $10^3 - 10^4$. При сопоставлении данных для различных веществ,

поскольку в уравнение (13) входит величина W_{SA}, можно ожидать, что большим значениям W_0 будут соответствовать большие значения множителя B, а малым значениям W_0 — малые значения B.

Поскольку число „дефектов по Шоттки“ быстро возрастает с температурой, их наличие будет сказываться на тепловом расширении кристалла. Изменение коэфициента теплового расширения определяется соотношением

$$\frac{1}{V}\frac{dV}{dT} = \frac{a^3}{V}\frac{dn}{dT} = \frac{N}{V}\frac{a^3\gamma B W_0}{kT^2} e^{-W_0/kT}.$$

По сравнению с основным членом в выражении для теплового расширения этот добавочный член мал, за исключением, быть может, температур, близких к точке плавления. Мы не знаем таких опытных данных, которые могли бы быть приписаны этому эффекту.

Для „дефектов по Френкелю“ энергия будет зависеть от объема и температуры точно таким же образом; мы введем поэтому в рассмотрение аналогичный множитель B, определяемый соотношением (12). Однако мы должны в этом случае учесть следующие соображения. Пусть ν_i — частота иона в междоузлии, ν_i' — частота его y соседей, а ν', как и раньше, обозначает частоту x соседей вакантного узла решетки; в таком случае легко показать, что

$$\frac{n}{\sqrt{NN'}} = \gamma e^{-\frac{1}{2}W/kT}, \tag{14}$$

где

$$\gamma^2 = \frac{\nu^{x+y+1}}{\nu_i \nu_i'^{y} \nu'^{x}}. \tag{15}$$

Так как $\nu_1 > \nu$ и $\nu' < \nu$, то γ может быть как больше, так и меньше единицы. Поэтому для „дефектов по Френкелю“ не следует ожидать таких больших значений множителя γB, как для „дефектов по Шоттки“.

Работа, необходимая для образования „дефекта по Френкелю“, зависит от объема в междоузлии, доступного для атома или иона. Если кристалл подвергнут воздействию высокого давления, то атомы несколько сближаются друг с другом и работа W возрастает. Число дефектов в решетке будет при этом уменьшаться, поскольку кристалл находится при такой температуре, при которой дефекты могут перемещаться. Это заключение справедливо также и для „дефектов по Шоттки“. Об одном из опытов с кристаллами при высоких давлениях будет упомянуто в разд. 6.

Вопрос об истинных значениях энергии, требуемой для образования дефекта в решетке ионных кристаллов, будет рассмотрен в разд. 7. По этому поводу можно сказать, однако, что для веществ с плотной упаковкой (например, для металлов) следует ожидать,

что энергия „дефекта по Френкелю“ будет высокой, так как свободное пространство в плотно упакованной решетке мало, и для того, чтобы поместить дополнительный атом в междоузлие, требуется затратить работу против сил отталкивания окружающих атомов. Поэтому для таких структур должны преобладать нарушения решетки по Шоттки.

Далее, для кристаллов, в которых атомы или молекулы связаны друг с другом силами Ван дер Ваальса или любой центральной силой, в случае наличия атомов одного только сорта следует ожидать, что энергия „дефекта по Шоттки“ W_S будет равна энергии решетки W_L. Это очевидно из следующих соображений. Пусть $V(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия одного из атомов с другим атомом, находящимся на расстоянии r от него. В этом случае энергия решетки на атом равна

$$W_L = -\frac{1}{2}\sum_k V(r_k),$$

где r_k — расстояние любого другого атома от рассматриваемого, а суммирование производится по всем таким атомам. Множитель $^1/_2$ перед суммой введен для того, чтобы взаимодействие каждой пары атомов не учитывалось дважды. Но энергия W_H, необходимая для удаления атома из объема кристалла, равна

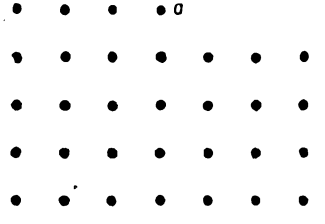
$$W_H = -\sum_k V(r_k).$$

Отсюда следует, что

$$W_H = 2W_L \qquad (16)$$

и, следовательно, согласно (5),

$$W_L = W_S.$$



Фиг. 13.

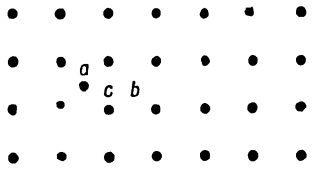
Эти заключения не относятся, однако, ни к металлам, ни к полярным кристаллам (см. разд. 7).

Соотношение (16) очевидно также из следующих соображений. Рассмотрим испарение твердого тела; при этом поверхность испаряется постепенно, слой за слоем. На фиг. 13 поверхностный слой удален наполовину. Атом a может быть удален значительно легче, нежели остальные; удаляя атомы один за другим из таких положений как a, можно удалить и весь слой. Таким образом, работа на один атом, необходимая для удаления всего слоя, равна работе, необходимой для удаления атома из положения a. Но очевидно, что энергия взаимодействия между атомом a и окружающими его атомами равна как раз половине энергии взаимодействия атома внутри кристалла с окружающими его соседями. Значит, для

удаления атома из объема кристалла мы должны затратить в два раза большую энергию, чем в случае удаления его с поверхности кристалла.

3. ДИФФУЗИЯ ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ

Атомы в междоузлиях могут перемещаться из одних междоузлий в другие, им будет отвечать, таким образом, определенная скорость диффузии. Для такого перемещения, однако, необходима некоторая энергия активации. Как это видно из фиг. 14, прежде чем какой-нибудь атом переместится из точки a в точку b, он должен пройти через точку c, где его потенциальная энергия выше, скажем, на величину U. Только долю $e^{-U/kT}$ времени атом в междоузлии будет обладать достаточной энергией, чтобы преодолеть барьер и перейти в соседнее междоузлие. Если ν — частота, с которой такой атом может колебаться, то вероятность q_i того, что за единицу времени он перейдет в соседнее положение, есть, таким образом, величина порядка



Фиг. 14.

$$q_i \sim \nu e^{-U/kT}. \tag{17}$$

Рассмотрим теперь две параллельные плоскости в кристалле, отстоящие друг от друга на расстояние a, равное расстоянию между смежными междоузлиями. Предположим, далее, что в кристалле существует такой градиент концентрации, что число атомов или ионов в междоузлии на 1 см^3 в одной плоскости равно n, а в другой — равно $(n + a dn/dx)$. Число атомов, содержащееся в слое толщины a с поперечным сечением 1 см^2, равно, таким образом, an или же $a(n + a dn/dx)$. Число атомов, проходящих через этот слой в результате диффузии, будет

$$q_i a^2 \frac{dn}{dx},$$

и, следовательно, коэфициент диффузии для ионов в междоузлиях равен

$$D_i = q_i a^2. \tag{18}$$

Коэфициент диффузии вакантных узлов решетки будет определяться формулой точно такого же типа, однако, конечно, с другим значением U. Вопрос о теоретическом определении энергий активации рассмотрен в разд. 7.

Движение атомов или ионов в междоузлиях приводит к их диффузии. Точно таким же образом движение дырок приводит к диффузии частиц, которые покинули эти дырки. Таким образом, как

атомы в междоузлиях, так и дырки изменяют коэфициент самодиффузии кристалла на величину

$$D = \frac{n}{N} D_i, \tag{19}$$

где n определяется соотношением (11) или (14).

В обоих случаях высота потенциального барьера U зависит от расстояния между смежными атомами и уменьшается по мере теплового расширения кристалла. Если U_0 — высота барьера при абсолютном нуле, то можно записать, подобно уравнению (10),

$$U = U_0 + V_0 \alpha T \frac{dU_0}{dV}. \tag{20}$$

Таким образом, получаем

$$D = \frac{n}{N} \nu a^2 C e^{-U_0/kT}, \tag{21}$$

где множитель C — величина того же порядка, что и множитель B в (11); он равен

$$C = \exp\left(-\frac{\alpha V_0}{k}\frac{dU_0}{dV}\right). \tag{22}$$

Для атомов или ионов в междоузлиях, подставляя значения n/N из формулы (14), получаем

$$D = (\gamma BC)\, \nu a^2 \sqrt{\frac{N'}{N}}\, e^{-\left(\frac{1}{2} W_0 + U_0\right)/kT}. \tag{23}$$

Множитель $\gamma BC\sqrt{N'/N}$ может быть порядка от 10 до 10^4, $a \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см и $\nu \sim 10^{13}$ сек$^{-1}$, в результате коэфициент диффузии примет следующий вид [1]:

$$D = D_0 e^{-A/T}, \tag{24}$$

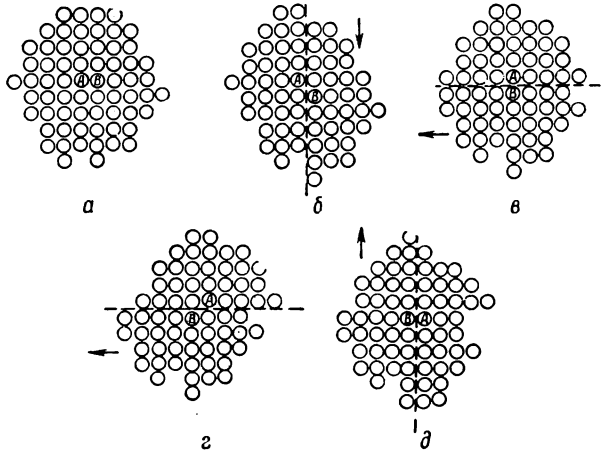
где D_0 — величина порядка 0,1—100 см^2/сек. Коэфициент диффузии дырок имеет величину такого же порядка. Данные о скоростях диффузии будут приведены в разд. 6.

Наличие в решетке „дефектов по Френкелю“ и „дефектов по Шоттки“ не есть единственная причина самодиффузии в кристалле. Вполне возможно, что два смежных атома или два смежных иона одного и того же сорта могут непосредственно обмениваться местами друг с другом, как это показано на фиг. 21 (стр. 67). Такому процессу будет отвечать коэфициент диффузии того же вида (24) с предэкспоненциальным множителем D_0 такого же порядка величины.

[1] Аналогичные уравнения для коэфициента диффузии с предэкспоненциальными множителями такого же порядка величины были получены Дэшманом и Лэнгмюром [5], а также Поляни и Вигнером [6].

Только для одного вещества PbI_2 мы имеем некоторые данные, свидетельствующие о том, что такого рода процесс не имеет места.

Бернал [7] указал, что процесс, наглядно иллюстрируемый фиг. 15, *а—д*, также будет приводить к диффузии при отсутствии в кристалле атомов в междоузлиях или же дырок. Спонтанное скольжение одних частей кристалла по отношению к другим, повторяющееся в различных направлениях, приведет к обмену местами двух атомов, например атомов *A* и *B*. Этот механизм диффузии был предложен Берналом для металлов и сплавов; поскольку он,



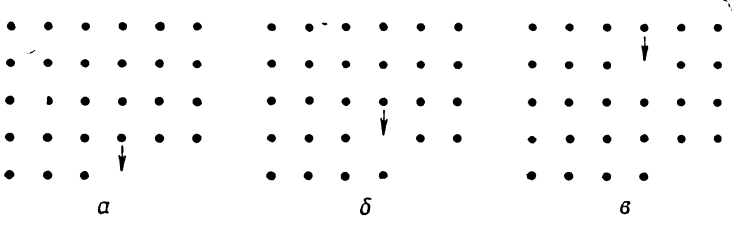
Фиг. 15. Два атома *A* и *B*, обменивающиеся местами в двухмерном кристалле (путем повторного скольжения всей решетки). Этот процесс не приводит к искажениям решетки (Бернал).

очевидно, не имеет места в полярных кристаллах, мы не будем останавливаться здесь на его рассмотрении.

Рассмотрим теперь механизм образования дефектов в кристалле. Следует подчеркнуть, однако, что заключение о существовании вакантных узлов решетки и атомов в междоузлиях является следствием применения термодинамики к рассмотрению теплового равновесия кристалла и не должно зависеть от механизма их образования. Знание механизма образования дефектов существенно лишь тогда, когда мы хотим выяснить, за какой промежуток времени кристалл перейдет в равновесное состояние.

„Дефекты по Френкелю“ могут, конечно, образовываться в любом месте кристалла; любой атом или ион может покинуть свое нормальное положение в узле решетки. С другой стороны, в начале образование „дефектов по Шоттки“ может иметь место только на поверхности кристалла или же на поверхностях внутренних трещин.

Этот механизм образования дефектов иллюстрируется фиг. 16, *а*—*в*; дырка возникает здесь на поверхности и переходит внутрь кристалла. Очевидно, что кристаллы с „дефектами по Шоттки“ будут значительно медленнее переходить в равновесное состояние, нежели кристаллы с „дефектами по Френкелю“ при такой же энергии активации.



Фиг. 16. Механизм образования и перемещение в кристалле дырки по Шоттки.

Благодаря существованию энергии U при достаточно низкой температуре описанные здесь дефекты решетки будут становиться практически неподвижными. Для этого множитель $\nu e^{-U/kT}$ должен стать малым по сравнению с 1 сек$^{-1}$; при этом, поскольку $\nu \sim 10^{13}$,

$$kT < \frac{U}{13 \ln 10}. \qquad (25)$$

При $U = 1$eV это неравенство выполняется уже при комнатных температурах. Отсюда следует, что если кристалл охлажден из расплава или же от некоторой высокой температуры, при которой он находился в термодинамическом равновесии, то определенное количество таких дефектов решетки окажется „замороженным“. При низких температурах кристалл вообще не достигнет равновесного состояния за какое-либо конечное время; число дефектов в нем всегда будет больше, нежели в состоянии равновесия.

Остальная часть данной главы будет посвящена приложению изложенных выше теоретических соображений к полярным кристаллам и, в частности, к вопросу об их электролитической проводимости. Следует заметить, что для полярных солей имеется независимое доказательство наличия в них дефектов только что описанного типа, полученное на основании изучения их оптических свойств.

Определяется ли диффузия в металлах существованием дырок по Шоттки,— точно не известно [8]. Эйринг [9] предположил, что дырки существуют и в жидкостях, и попытался связать вязкость жидкости со свойствами этих дырок. Леннард-Джонс и Девоншайр [10] применили аналогичные соображения для определения свойств сжиженных благородных газов.

4. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Расплавленные полярные соли принадлежат к числу наилучших электролитических проводников. В твердом состоянии эти соли также обладают электролитической проводимостью; величина этой проводимости порядка 10^{-4} ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ вблизи точки плавления и резко убывает с понижением температуры. Выполнимость закона Фарадея, а следовательно, и существование электролитического переноса вещества были доказаны для большого числа солей посредством взвешивания металла, выделенного на катоде [11]. В частности, здесь следует упомянуть о работе Тубандта и Эггерта [12], исследовавших перенос серебра в иодистом серебре. Расплавленное иодистое серебро охлаждалось в платиновом сосуде, который служил катодом; анодом служила серебряная игла, погруженная в расплав. По мере пропускания тока вес серебряной иглы уменьшался, в то время как, с другой стороны, серебро выделялось в виде крупных кристаллов на поверхности платинового сосуда. В табл. 10 приведены данные, полученные на основании большого числа опытов.

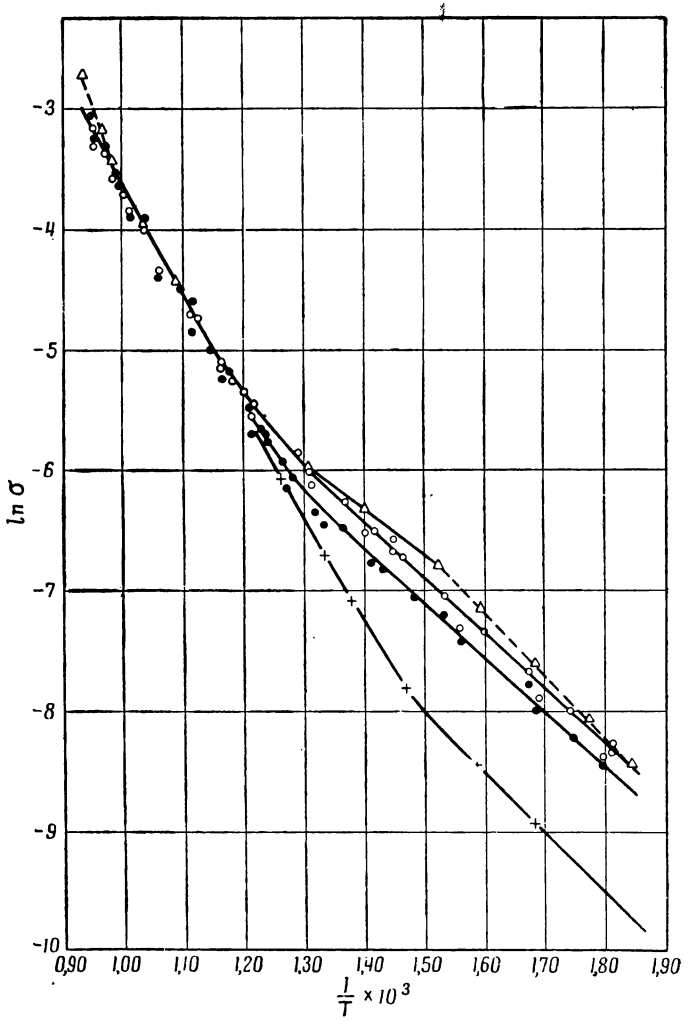
Таблица 10

Температура, °С	Сила тока, А	Количество серебра, перенесенного согласно закону Фарадея, г	Уменьшение веса анода, г	Количество серебра, осажденного на катоде, г
150	0,04	0,4771	0,4776	0,4772
150	0,05	0,5334	0,5338	0,5333
154	0,1	0,8387	0,8396	0,8365
156	0,1	0,8214	0,8183	0,8202
157	0,05	0,4448	—	0,4444
200	0,09	1,4430	—	1,4429

Как видно из табл. 10, цифры, приведенные в последних трех столбцах, хорошо согласуются друг с другом.

Для большинства веществ металл, выделяющийся на катоде при прохождении тока, не осаждается на поверхности, но образует игольчатые нити внутри кристалла, известные под названием дендритов. Если принять меры предосторожности для устранения этой трудности, то при высоких температурах всегда получаются согласующиеся друг с другом значения проводимости. Однако у некоторых веществ при более низких температурах получаемые значения проводимости могут меняться от образца к образцу более чем в 100 раз. Так же как и другие хорошо известные свойства кристаллов, ионная

проводимость в этих случаях, повидимому, зависит от несовершенства структуры кристалла или от наличия в нем загрязнений. Такие свойства называются обычно „структурно-чувствительными“. На фиг. 17



Фиг. 17. Проводимость NaCl (Смекал).

Δ, ● и ×—для монокристаллов, ○—для поликристаллического вещества.

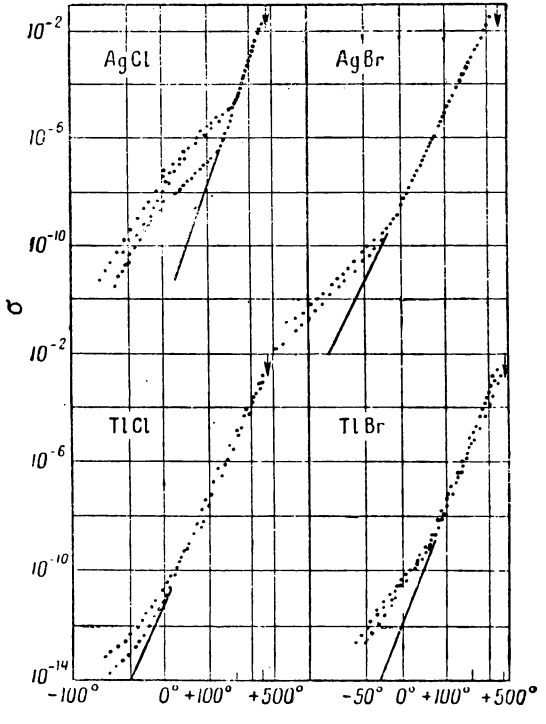
и 18 приведены некоторые данные, полученные для NaCl, AgC и AgBr. В каждом случае при высоких температурах экспериментальные точки для различных образцов лежат на одной и той же

прямой, в то время как при низких температурах кривые для различных образцов не совпадают друг с другом. По наличию резкого перегиба на этих кривых можно сделать заключение о существовании двух различных механизмов проводимости в этих веществах.

Смекал [13] показал, что для NaCl три нижние кривые, приведенные на фиг. 17, могут быть описаны формулой вида (в ом$^{-1}$ · см$^{-1}$)

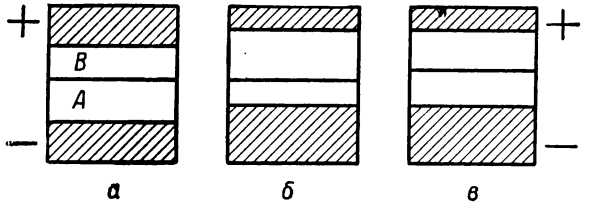
$$\sigma_{NaCl} = Ae^{-10\,300/T} + 3{,}5 \cdot 10^6\, e^{-23\,600/T}, \qquad (26)$$

где A имеет соответственно следующие значения: 0,055, 0,42 и 0,62. Так как газовая постоянная R равна 2,0 кал, то энергия активации в первом члене формулы (26) равна 20 600, а во втором — 47 200 кал · моль$^{-1}$. Очевидно, что первый член определяет проводимость, обусловленную малым количеством ионов, находящихся в несколько особых положениях равновесия, из которых они легко могут быть удалены, в то время как второй член обусловлен большим количеством ионов (всеми ионами кристалла или же всеми ионами одного знака), которые, однако, могут быть удалены из положений равновесия лишь при бо́льшей затрате энергии. Много лет назад было высказано предположение, что в первом случае мы имеем дело с небольшим количеством ионов, движущихся вдоль поверхностей внутренних трещин. В разд. 6 будет дано также другое объяснение этого факта. В дальнейшем структурно-чувствительной частью проводимости мы интересоваться не будем.



Фиг. 18. Проводимость галогенидов серебра и таллия в ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ [14].

В каждом случае, когда имеет место ионная проводимость, прежде всего возникает вопрос: обусловливается ли она ионами обоих знаков или же в ее создании принимают участие только положительные или только отрицательные ионы, в то время как ионы другого знака все время остаются в своих нормальных положениях равновесия. В связи с этим, вместо исследования электропроводимости отдельного монокристалла, исследуют обычно проводимость двух или большего числа пластинок, приводимых в контакт друг с другом. Этот метод наглядно иллюстрируется фиг. 19.



Фиг. 19. Изменение толщины двух пластинок кристалла (не заштрихованы), помещенных между металлическими электродами (заштрихованы).

На фиг. 19, *а* изображены две пластинки кристалла A и B, помещенные между двумя электродами из того металла, который является одной из компонент рассматриваемого соединения. В каждом случае, когда через такую систему пропускается электрический ток, металлический катод увеличивается, а анод уменьшается в весе. Если в кристалле подвижными являются одни только анионы, то они будут двигаться от A к B, так что толщина пластинки B будет увеличиваться за счет пластинки A по мере того, как анионы будут вступать в соединение с металлом анода. Это приведет к результату, изображенному на фиг. 19, *б*. Если же подвижными являются только ионы металла, то они будут проходить через кристалл, не изменяя толщины обеих пластинок, как это показано на фиг. 19, *в*. Наконец, если подвижными будут как положительные, так и отрицательные ионы, то толщина пластинок будет изменяться на некоторую величину, зная которую можно определить „числа переноса" ионов, т. е. долю тока, переносимую соответственно положительными и отрицательными ионами. Все эти три типа проводимости встречаются на опыте у различных кристаллов. Причины, обусловливающие возникновение того или иного типа проводимости, будут рассмотрены в разд. 5.

Данные о механизме проводимости любого вещества могут быть также получены путем изучения проводимости кристалла, когда он содержит малое количество некоторой другой соли в виде твердого раствора. Было, например, установлено, что ионная проводи-

мость AgCl очень резко возрастает, если это соединение содержит всего несколько тысячных долей $CdCl_2$ или $PbCl_2$. Эти экспериментальные данные будут описаны в разд. 6.

5. ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕОРИЯ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛЕ

В разд. 3 мы установили, что как „дефекты по Френкелю", так и „дефекты по Шоттки" могут перемещаться в кристалле, и определили степень их подвижности. Эти соображения применимы в одинаковой степени также и к нейтральным атомам и ионам, поскольку мы не принимали во внимание электрических зарядов, которыми могут обладать частицы в междоузлиях и дырки. В отсутствие электрического поля дефекты решетки являются подвижными, а при включении поля они начинают „дрейфовать" (перемещаться в направлении поля или против поля) — каждый сорт дефектов со своей собственной подвижностью; поэтому естественно попытаться связать наблюдаемую проводимость ионных кристаллов со скоростью этого дрейфа. „Дефекты по Френкелю" и „дефекты по Шоттки" представляют собой, конечно, искажения решетки, однако число их в единице объема является совершенно определенной функцией температуры. В однородном кристалле эти дефекты решетки будут обусловливать проводимость, одинаковую для всех образцов. Именно эту часть проводимости мы и рассмотрим здесь прежде всего.

В ионных кристаллах возможно образование *двух* сортов „дефектов по Френкелю": как катионы, так и анионы могут переходить в междоузлия. Ток может при этом обусловливаться как движением ионов в междоузлиях, так и движением вакантных узлов решетки. Если катион и анион обладают различными размерами, следует ожидать, что и энергии, необходимые для перевода катиона и аниона в междоузлие, различны. Поэтому, если ток в кристалле переносится преимущественно „дефектами по Френкелю", то электрическая проводимость обусловливается либо только анионами, либо только катионами.

В ионных кристаллах с „дефектами по Шоттки" должны иметься анионные вакантные узлы и катионные вакантные узлы. Эти вакантные узлы не независимы друг от друга; для соблюдения условия электрической нейтральности в кристалле должно быть, конечно, одинаковое число как тех, так и других. Можно сказать, таким образом, что в ионном кристалле „дефект по Шоттки" состоит из двух отдельных вакантных узлов решетки, один из которых обычно занят положительным ионом, а другой—отрицательным ионом. Если W есть работа, необходимая для удаления одного аниона и одного катиона из двух точек внутри кристалла и перевода их

в новые слои, образовавшиеся на поверхности кристалла, то число (двойных) „дефектов по Шоттки“ равно

$$n = N\gamma e^{-\frac{1}{2}W/kT}, \tag{27}$$

где N — общее число пар ионов, а γ — численный множитель, определяемый соотношением (9) и возникающий вследствие изменения частоты колебаний атомов вблизи вакантных узлов решетки (см. разд. 2).

Вакантный узел положительного иона эквивалентен некоторому эффективному отрицательному заряду, а вакантный узел отрицательного иона — некоторому эффективному положительному заряду. Эти вакантные узлы взаимно притягиваются и стремятся образовать электрически нейтральную двойную дырку, в которой отсутствуют два смежных иона. Эти двойные дырки не влияют на проводимость кристалла; тем не менее интересно выяснить, насколько они многочисленны в кристалле. Как и в случае нейтральной молекулы, требуется затратить определенную энергию, чтобы разделить такую двойную дырку на две отдельные дырки. Мы можем оценить эту энергию диссоциации V; приняв для постоянной решетки $a \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см и для диэлектрической постоянной $\varkappa \sim 5$, получаем

$$V \sim \frac{e^2}{\varkappa a} \sim 1{,}0\ \text{eV}.$$

Это значение слишком велико; оно больше чем в два раза превышает энергию диссоциации молекул, которые в водных растворах только частично диссоциированы на ионы. В некоторых кристаллах может существовать равновесие между этими двойными дырками и одиночными дырками по Шоттки. Пусть x — доля диссоциированных дырок, n — общее число дырок и N — число узлов решетки; тогда по закону действующих масс имеем

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{N}{n} e^{-V/kT}.$$

Но из (27), опуская множитель γ, получаем

$$n = Ne^{-\frac{1}{2}W/kT},$$

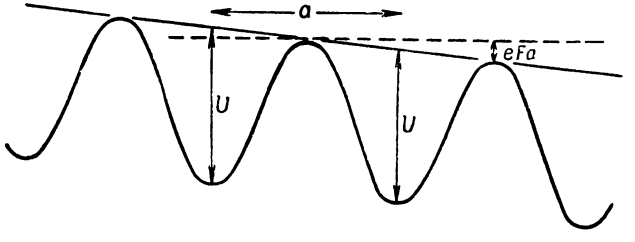
откуда

$$\frac{x^2}{1-x} = e^{\left(\frac{1}{2}W - V\right)/kT}.$$

Если $^1/_2 W > V$, то бо́льшая часть дырок будет диссоциирована. Мы будем предполагать в дальнейшем, что это условие выполняется. Если же оно не выполняется, то формула (27) уже не справедлива.

Определим теперь скорость дрейфа одного какого-либо типа дефектов решетки в однородном электрическом поле. В разд. 4 мы уже определили скорость диффузии дефектов решетки. Рассматриваем ли мы движение ионов в междоузлиях или же движение дырок, в том и в другом случае единственным процессом в отсутствие поля является переход иона через потенциальный барьер

определенной высоты в соседнее положение равновесия с точно такой же энергией. Обозначая высоту барьера через U, мы предполагали, что вероятность того, что ион сможет перейти через барьер, равна $e^{-U/kT}$ для каждого колебания или же $\nu e^{-U/kT}$ за 1 сек. Рассмотрим теперь механизм, определяющий скорость дрейфа при наложении поля F. В направлениях, перпендикулярных к полю, высота потенциальных барьеров остается при этом без изменений. Однако в направлении поля и в противоположном направлении высота потенциального барьера, как это показано на фиг. 20, изменяется соответственно на величину $\pm {}^1/_2 eFa$, где a — расстояние между соседними узлами решетки. Как фиг. 20, так и дальнейшие



Фиг. 20.

рассуждения применимы в одинаковой степени и к движению дырок и к движению ионов в междоузлиях. В обоих случаях вероятность того, что за единицу времени ион переместится в направлении поля, равна

$$\nu e^{-\left(U-\frac{1}{2}eaF\right)/kT},$$

а для противоположного направления

$$\nu e^{-\left(U+\frac{1}{2}eaF\right)/kT}.$$

Средняя скорость дрейфа u, следовательно, равна

$$u = \nu a e^{-U/kT} 2 \operatorname{sh}\left(\frac{1}{2} eFa/kT\right). \tag{28}$$

Так как для обычно применяемых полей $eFa \ll kT$, то мы можем разложить в ряд последний множитель в формуле (28); в то же время, чтобы учесть зависимость U от температуры, можно произвести замену [см. (22)]:

$$e^{-U/kT} = Ce^{-U_0/kT}, \tag{29}$$

где U_0 — высота потенциального барьера при абсолютном нуле температуры. Таким образом, для подвижности v, определяемой как $u = vF$, получаем

$$v = v_0 e^{-U_0/kT}, \tag{30}$$

где

$$v_0 = \frac{e\nu a^2 C}{kT}, \tag{31}$$

а C — численная постоянная, превышающая единицу (см. разд. 2).

Проводимость, обусловленная одним сортом дефектов решетки, пропорциональна числу этих дефектов в 1 см^3 и их подвижности; обе эти величины изменяются экспоненциально с температурой. Таким образом, выражение для проводимости принимает следующий вид:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{1}{2}W_0 + U_0\right)/kT} \tag{32}$$

и

$$\sigma_0 = \frac{(\gamma BC)\, Ne^2 \nu a^2}{kT}, \tag{33}$$

где ν — частота колебаний, a — постоянная решетки, N — число пар ионов в 1 см^3, а γ, B, C — численные множители, определяемые соотношениями (9), (13) и (22). Для проводимости, обусловленной перемещением ионов в междоузлиях, множитель N в (33) следует заменить множителем $\sqrt{NN'}$, как в формуле (14).

До сих пор мы рассматривали проводимость, создаваемую только одним типом дефектов решетки. Однако в решетке дефекты обычно встречаются парами. В кристаллах с „дефектами по Шоттки“ вакантным катионным узлам решетки соответствует равное количество вакантных анионных узлов решетки. В случае „дефектов по Френкелю“ ионам в междоузлиях отвечает такое же число дырок. На первый взгляд может показаться, что проводимость любого кристалла должна определяться суммой двух членов вида (32). К сожалению, собственная проводимость твердых солей изучена только в малом температурном интервале. Для высоких температур опытные данные отсутствуют, а при низких температурах обычно примешивается структурно-чувствительная проводимость. Если в изученной области температур проводимость полностью обусловлена движением только одного сорта дефектов, то это не означает, что коэфициент σ_0 для этого сорта дефектов больше, нежели для всех остальных дефектов, а лишь то, что энергия активации U для данного сорта дефектов меньше, чем для остальных. В самом деле, как нетрудно убедиться, отдельные множители, определяющие σ_0, не могут сильно отличаться друг от друга для различных дефектов в одном и том же кристалле. Напротив, если два типа дефектов примерно в одинаковой степени обусловливают проводимость, то энергии активации, стоящие в показателях соответствующих экспоненциальных членов, не могут отличаться друг от друга больше

чем на kT. Если для небольшой изученной температурной области построить график зависимости полученных значений $\ln\sigma$ от $1/T$, то получается прямая линия, независимо от того, вызвана ли проводимость перемещением только одного или нескольких сортов дефектов. Если проводимость определяется примерно в одинаковой степени двумя сортами дефектов, то наклон такой прямой отвечает некоторому среднему значению соответствующих энергий активации.

Если значения примерно равных друг другу в этом случае энергий активации различных дефектов суть $(U_0+\beta)$ и $(U_0-\beta)$, то выражение, определяющее проводимость, может быть записано в виде

$$\sigma = 2\mathrm{ch}\,\frac{\beta}{kT}\,\sigma_0 e^{-\left(\frac{1}{2}W_0+U_0\right)/kT}.$$

Если вблизи некоторой температуры T^* имеем $\beta \sim kT^*$, то

$$2\mathrm{ch}\,\frac{\beta}{kT^*} \sim 3. \tag{34}$$

Как будет показано в разд. 7, для вакантных катионных и анионных узлов в случае „дефектов по Шоттки“ соответствующие энергии активации U^+ и U^- не должны значительно отличаться друг от друга. Таким образом, в тех кристаллах, где преобладают „дефекты по Шоттки“, следует ожидать, что при температурах, для которых $|U^+ - U^-| \lesssim kT$, проводимость будет в соизмеримой степени определяться как катионами, так и анионами.

Тубандт и его сотрудники [15] показали, что проводимость KCl при высоких температурах обусловливается как катионами, так и анионами. Таким образом, при этих температурах за электролитическую проводимость KCl, повидимому, ответственны „дефекты по Шоттки“. „Дефекты по Шоттки“, вероятно, определяют и электропроводность кристаллов других щелочно-галоидных соединений. С другой стороны, по данным Тубандта и Эггерта [12, 16] электропроводность хлористого серебра вызывается перемещением одних только катионов (Ag^+). Из полученных ими результатов не вполне очевидно, относится ли это значение к структурно-нечувствительной области проводимости; если бы, однако, это было установлено, то это означало бы, что проводимость обусловливается перемещением „дефектов по Френкелю“. К сожалению, не существует экспериментальных методов, с помощью которых можно было бы выяснить, отличается ли подвижность ионов в междоузлиях от подвижности связанных с ними дырок или же эти подвижности одинаковы. Можно, однако, предполагать, что энергия активации, необходимая для перемещения дырок, будет меньше соответствующей энергии активации для иона в междоузлии[1]).

[1]) Расчеты [17], приводимые в разд. 7, дают для хлористого натрия почти одинаковые значения этих энергий ($\sim 0{,}5$ eV).

Кривые, приведенные на фиг. 18, а также и другие аналогичные данные свидетельствуют о том, что структурно-чувствительная часть проводимости для различных образцов одного и того же кристалла может играть существенную роль при самых разнообразных температурах, которые могут отличаться друг от друга вплоть до 200°С. Измерения чисел переноса ионов, произведенные в этой сомнительной области температур, могут быть использованы только в том случае, если известно, имеем ли мы при этом дело с собственной проводимостью образца. К сожалению, ответ на этот вопрос редко бывает известен.

Ниже мы приводим перечень соединений, в которых проводимость обусловливается теми или другими ионами. Эти данные заимствованы нами у Иоста [2]. Более подробные данные можно найти в таблицах Ландольта и Бернштейна в разделе „Числа переноса"; однако в каждом отдельном случае лучше всего обратиться к соответствующим оригинальным работам, чтобы уточнить, какие результаты относятся к области собственной проводимости, а какие — к структурно-чувствительной проводимости.

В следующих соединениях подвижными являются только отрицательные ионы:

$$BaCl_2,\quad BaBr_2,\quad BaF_2,\quad PbCl_2,\quad PbBr_2.$$

В следующих соединениях подвижными являются только положительные ионы:

AgCl, AgBr, AgI, α-CuBr, α-CuI.

(То же имеет место и для большинства щелочно-галоидных соединений при температурах ниже 500° С.)

В PbI_2 и в щелочно-галоидных соединениях при высоких температурах подвижными являются как положительные, так и отрицательные ионы.

6. ПОДВИЖНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Перейдем теперь к рассмотрению возможных численных значений проводимости. Для проводимости, обусловленной одним только сортом дефектов решетки, мы получили выше выражение

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{1}{2}W_0 + U_0\right)/kT},$$

где

$$\sigma_0 = \frac{(\gamma BC)\, Ne^2 \nu a^2}{kT}. \tag{35}$$

Подставляя $\nu = 5 \cdot 10^{12}$, $a = 3 \cdot 10^{-8}$, $T = 600$° К, $N \sim 10^{22}$ и переходя к практическим электрическим единицам [ср. с (48)], получаем

$$\sigma_0 \sim 150\,(\gamma BC)\ \text{см}^{-1}\text{ом}^{-1}, \tag{36}$$

где γ для подвижных дырок может иметь бóльшие значения, нежели для подвижных атомов в междоузлиях.

Выше было указано, что при высоких температурах проводимость каменной соли определяется выражением

$$\sigma = 3{,}5 \cdot 10^6 e^{-23\,000/T}. \tag{37}$$

Для того чтобы это выражение не противоречило формуле (36), необходимо положить

$$(\gamma BC) \sim 10^4,$$

что, согласно оценке, данной нами в разд. 3, является разумным значением для проводимости, создаваемой „дефектами по Шоттки".

По данным Коха и Вагнера [18], проводимость хлористого серебра равна

$$\sigma = 3 \cdot 10^4 e^{-9\,250/T}, \tag{38}$$

а бромистого серебра

$$\sigma = 1{,}8 \cdot 10^5 e^{-9\,100/T}. \tag{39}$$

Постоянный множитель здесь меньше, чем для NaCl, как и следует ожидать в том случае, когда проводимость обусловливается „дефектами по Френкелю".

Выше мы получили соотношение (30), определяющее подвижность дефекта решетки:

$$v = v_0 e^{-U_0/kT},$$

где

$$v_0 = \frac{e\nu a^2 C}{kT}. \tag{40}$$

Подставляя $\nu \sim 5 \cdot 10^{12}$, $a \sim 3 \cdot 10^{-8}$, $T = 600°$ и $C \sim 10$, получаем $v_0 \sim 0{,}5$ см^2/V · сек.

На основании некоторых опытных данных, описанных в конце разд. 4, Кох и Вагнер [18] оценили v_0 для дефектов, ответственных за проводимость AgCl и AgBr. Измерения проводимости были произведены на кристаллах, содержавших небольшие количества $CdCl_2$, $CdBr_2$ (или $PbCl_2$, $PbBr_2$) в виде твердого раствора. В этих смешанных кристаллах каждый ион Cd^{++} замещает в решетке два иона Ag^+; таким образом, кристалл всегда должен содержать по крайней мере столько вакантных узлов Ag^+, сколько в нем имеется ионов кадмия. При высоких температурах к ним еще добавится некоторое переменное число вакантных узлов решетки, созданных в результате теплового движения; однако при низких температурах количество последних становится незначительным, и мы имеем практически постоянное число дырок в кристалле. Эти дырки обладают такой же подвижностью v, какую они имели бы в чистом кристалле, не содержащем кадмия; поэтому они обусловливают более высокое значение проводимости, чем в случае чистого кри-

сталла при этих же температурах. Например, при 210° С добавление 1% $CdCl_2$ повышает проводимость AgCl более чем в 100 раз. Если N — число пар ионов в 1 см³ кристалла, а cN — число ионов кадмия в 1 см³, то проводимость равна

$$\sigma = ecNv.$$

Путем измерения электропроводности при различных температурах были определены величины v, v_0 и U_0 для вакантных узлов Ag^+ в смешанном кристалле. Кох и Вагнер предположили далее, что подвижность иона в междоузлии не очень отличается от подвижности дырки; полагая эти подвижности равными, они смогли оценить отношение x числа ионов в междоузлиях и дырок к общему числу пар ионов в чистых галогенидах серебра при любой температуре с помощью формулы

$$\sigma = 2eNxv.$$

Здесь σ — измеряемое значение электролитической проводимости, а множитель 2 учитывает то обстоятельство, что ток переносится в одинаковой степени как ионами в междоузлиях, так и дырками.

В любом чистом кристалле, если подвижными являются только дефекты решетки одного какого-либо типа, проводимость изменяется по закону $e^{-\left(\frac{1}{2}W_0+U_0\right)/kT}$, и определить отдельно $^1/_2 W_0$ и U_0 оказывается невозможным. Однако в упоминавшихся выше смешанных кристаллах проводимость при низких температурах изменяется по закону $e^{-U_0/kT}$, и, следовательно, при этом можно определить значение энергии U_0. Кроме того, поскольку численный множитель γB определяется только величиной W_0, а множитель C, согласно (22), связан только с энергией U_0, то эти множители также могут быть определены в отдельности.

На основании своих опытных данных Кох и Вагнер получили для подвижности выражение вида $v = v_0 e^{-E/kT}$. Мы видели, что величина E может быть отождествлена с высотой U_0 потенциального барьера при абсолютном нуле температуры, т. е.

$$v = v_0 e^{-U_0/kT}. \quad (41)$$

Аналогично, концентрация дырок в чистом кристалле дается выражением

$$x = x_0 e^{-\frac{1}{2}W_0/kT}. \quad (42)$$

Таблица 11

	AgCl	AgBr
x_0	36	29
v_0 (см²/V · сек)	0,12	0,95
W_0 (кал)	25 000	20 000
U_0 (кал)	6 000	8 200

В табл. 11 мы приводим численные значения x_0, v_0, W_0 и U_0, полученные таким путем для AgCl и AgBr.

Следует отметить, что по порядку величины v_0 согласуется с теоретическим значением, полученным при подстановке $C \sim 10$ в формулу (40).

Для того чтобы значения x_0 согласовались с формулой (14), необходимо, чтобы

$$\gamma B \sqrt{\frac{N'}{N}} \sim 30,$$

что опять-таки вполне разумно.

Представляют интерес и численные значения концентрации дырок и ионов в междоузлиях в чистых AgCl и AgBr. Эти значения приводятся в табл. 12. Следует, однако, подчеркнуть, что все эти данные были получены в предположении, что подвижности ионов в междоузлиях и дырок одинаковы. Если подвижность иона больше подвижности дырки, то приведенные цифры не верны.

Таблица 12

КОНЦЕНТРАЦИЯ x ИОНОВ В МЕЖДОУЗЛИЯХ У ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

[Цифры, приведенные без скобок, получены опытным путем в скобках приведены значения, полученные путем экстраполяции по формуле (42).]

Соль	Температура, °С	x
AgCl	350	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
	300	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$
	250	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$
	210	$8{,}1 \cdot 10^{-5}$
AgBr	426	$(2{,}0 \cdot 10^{-2})$
	300	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$
	250	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
	210	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$
	20	$(8{,}3 \cdot 10^{-6})$
	—180	(10^{-22})

Очень высокое значение концентрации x (0,02) в бромистом серебре при температуре плавления 426° С является, повидимому, исключением. Если бы оно было правильным, то это должно было бы привести к большой аномалии теплоемкости, поскольку для образования такого количества ионов в междоузлиях потребовалась бы энергия, равная 400 кал · моль$^{-1}$.

Нам неизвестны какие-либо опытные данные о теплоемкостях галогенидов серебра вблизи точки плавления [1]).

В качестве вывода из этой работы Кох и Вагнер предложили новую гипотезу относительно происхождения структурно-чувствительной, или, как мы ее будем называть, „вторичной" ионной проводимости, которая часто преобладает при низких температурах. Эта новая гипотеза будет рассмотрена нами ниже; сначала же мы рассмотрим вопрос о связи этих явлений с явлениями диффузии. На самом деле, вторичная проводимость, конечно, обусловлена подвижностью ионов или дефектов решетки, которые в отсутствие электрического поля могут двигаться хаотически. Со вторичной проводимостью должна быть связана, таким образом, также и вторичная, или структурно-чувствительная, самодиффузия, характеризующаяся таким же температурным коэфициентом. На опыте такого рода диффузия как будто не наблюдалась. Кроме того, мы должны заметить, что если механизм этих явлений совершенно различен, то ионы, принимающие участие в создании вторичной проводимости, могут иметь тот же знак, что и ионы, которые являются подвижными при высоких температурах, или же они могут быть ионами противоположного знака.

Гипотеза Коха и Вагнера заключается в предположении о том, что вторичная проводимость может быть обусловлена следами примеси в кристалле, действующими так же, как и ионы Cd^{++} в упомянутых выше солях серебра. Существенным признаком вторичной проводимости является то обстоятельство, что ей отвечает дополнительный член вида $Ae^{-E/kT}$ в выражении для общей проводимости кристалла; здесь E равно примерно половине того значения энергии, которое определяет проводимость при высоких температурах. Это могло бы являться следствием наличия в кристалле некоторого количества вакантных узлов решетки, обусловленных присутствием примеси, подобной ионам Cd^{++}. Действительно, если концентрация этих примесей равна c, а количество свободных узлов решетки, создаваемых тепловым движением, равно Nx, то проводимость, обусловленная всеми имеющимися дырками, определяется выражением вида

$$\frac{\sigma}{e} = (c + Nx)\, v_0 e^{-U/kT} = cv_0 e^{-U/kT} + Nx_0 v_0 e^{-\left(\frac{1}{2}W + U\right)/kT}, \quad (43)$$

которое хорошо согласуется с опытными данными.

С другой стороны, Смекал еще раньше высказал предположение, что дополнительный член в (43) связан с наличием в кристалле

[1]) Теплоемкость хлористой ртути была измерена вплоть до точки плавления (234° K). Здесь наблюдается незначительное повышение теплоемкости в интервале последних 15 градусов при теплосодержании порядка 1 кал · грамм-атом$^{-1}$ [19].

небольшого числа ионов, энергия активации которых аномально мала, например ионов, движущихся вдоль поверхностей блоков мозаики. Согласно новой гипотезе, этот член возникает, однако, не вследствие наличия более низких потенциальных барьеров, чем в нормальной решетке, а благодаря тому, что U безусловно меньше, нежели $(^1/_2 W + U)$.

Количество примеси, отвечающее наблюдаемым опытным данным, колеблется в пределах от одной частицы на 10^5 атомов кристалла примерно до одной частицы на 10^8 атомов кристалла. Прохождение тока через кристалл будет сопровождаться осаждением некоторой части примесей на электродах. В то же время может иметь место и проникновение в кристалл небольших следов примесей с одного из электродов. До сих пор мы имели в виду только положительно заряженные примеси; однако введение дважды заряженных отрицательных ионов, например таких, как ионы серы S^{--}, в одновалентную соль будет создавать вакантные анионные узлы решетки, которые в некоторых веществах будут обладать заметной подвижностью.

Проводимость будет изменяться от образца к образцу в соответствии с содержанием в них примесей; она не будет, однако, зависеть от предварительной термической обработки образца, если не считать того, что эта обработка может повлиять на однородность распределения примесей в кристалле. Если построить график зависимости значений $\ln\sigma$, определенных для кристалла в состоянии равновесия, от величины $1/T$, то по наклону получаемой прямой при низких температурах можно определить величину U_0, а по наклону прямой при высоких температурах — величину $(^1/_2 W_0 + U_0)$. Вопрос о том, в какой степени эта гипотеза способна объяснить наблюдаемые опытные факты, остается открытым.

Имеются и опытные данные другого рода, позволяющие оценить величину численных множителей γ, B и C; мы имеем здесь в виду измерения проводимости кристаллов при высоком давлении.

Мы уже видели в разд. 2, что число дефектов в решетке в тепловом равновесии будет уменьшаться вследствие увеличения энергии W; в то же время их подвижность будет уменьшаться благодаря увеличению U. Оба эти эффекта приводят к изменению проводимости, которая была измерена для случая AgCl и AgBr. Полученные данные, как мы увидим ниже, позволяют оценить величину произведения BC, а следовательно, и множитель γ.

Из (32) следует, что

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial \ln \sigma_0}{\partial p} - \frac{1}{kT}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{2} W_0 + U_0\right).$$

Если температура не слишком высока, то можно полагать, что первый член правой части этого уравнения мал по сравнению со

вторым членом. Таким образом, мы можем записать

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial p} = \frac{V_0 \chi_0}{kT} \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{2} W_0 + U_0\right), \tag{44}$$

где χ_0 — сжимаемость кристалла. Однако, вспоминая результаты разд. 2, мы видим, что именно величины $\partial U_0/\partial V$ и $\partial W_0/\partial V$ приводят нас к введению численных множителей B и C. Действительно, из (12) и (22) мы получаем

$$\ln(BC) = -\frac{\alpha V_0}{k} \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{2} W_0 + U_0\right) = -\frac{\alpha T}{\chi_0} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial p}. \tag{45}$$

Подставляя известные значения α и χ, приведенные в табл. 13, мы можем по данным измерений проводимости при высоком давлении определить таким образом величину BC.

Таблица 13

	AgCl	AgBr
$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial p}$ (см$^2 \cdot$ кг$^{-1}$)	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$
χ_0 (см$^2 \cdot$ кг$^{-1}$)	$8 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
α	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$

Иост и Нелеп [20] установили, что при 300° С и давлении в 290 атм сопротивление AgCl увеличивается на 7%, а сопротивление AgBr — на 10%. Полученные ими результаты приводятся в табл. 13.

Иост и Нелеп приписывают этот эффект изменению одной лишь подвижности дефектов решетки, в то время как мы полагаем, что он обусловлен как изменением подвижности дефектов, так и изменением их числа.

В разд. 2 мы видели, что в кристалле, содержащем одни лишь вакантные узлы решетки, коэфициент γ может быть порядка 60; величина σ_0 для NaCl, получаемая из формулы (37), согласуется с этим значением. С другой стороны, для кристаллов с ионами в междоузлиях γ может быть меньше единицы. Данные, содержащиеся в табл. 13, приводят к заключению, что для солей серебра γ меньше единицы. Действительно, подставляя соответствующие значения в (45), находим, что для AgCl $BC \sim 350$, а для AgBr $BC \sim 2\,500$. Далее, из (36), (38) и (39) находим, что для AgCl произведение $\gamma BC \sim 150$, а для AgBr $\gamma BC \sim 900$, откуда следует, что $\gamma \sim 1/2$ для AgCl и $\gamma \sim 1/3$ для AgBr.

В заключение рассмотрим вопрос о связи между диффузией и проводимостью. В разд. 3 мы произвели оценку степени подвижности ионов в междоузлиях. Если мы рассматриваем кристалл как среду, через которую диффундируют ионы, находящиеся в междоузлиях, то коэфициент диффузии этих ионов равен $D_i = ND/n$, где D определяется формулой (21). Сопоставляя (40) с (21), видим,

что D_i и подвижность ионов в электрическом поле удовлетворяют соотношению Эйнштейна [1]

$$\frac{v}{D_i} = \frac{e}{kT}. \tag{46}$$

Если v выражено в см^2/V·сек, то правая часть формулы (46) численно равна значению kT, выраженному в электрон-вольтах, т. е. при комнатной температуре равна $^1/_{40}$eV.

С другой стороны, если мы рассматриваем один какой-либо сорт дефектов в кристалле и хотим сопоставить проводимость и коэфициент диффузии, отвечающие этим дефектам, то из (35) и (21) получаем соотношение

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{Ne^2}{kT}. \tag{47}$$

Если σ выражено в ом$^{-1}$ · см$^{-1}$, то для перехода к электромагнитным единицам следует ввести еще множитель 10^9. Таким образом, имеем

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{10^9 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-40} N}{1{,}37 \cdot 10^{-16}\, T} = 1{,}8 \cdot 10^{-15} \frac{N}{T}. \tag{48}$$

Число пар ионов N в 1 см^3 — порядка 10^{22}, а температура T в описанных выше опытах $\sim 600°$ K. Таким образом, можно ожидать, что для всех веществ

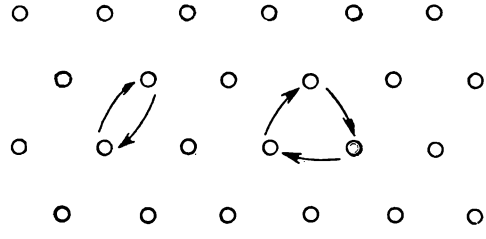
$$\frac{\sigma}{D} \sim 3 \cdot 10^4. \tag{49}$$

Мы получили такую однозначную величину отношения σ/D в связи с тем, что как σ, так и D определяются одним и тем же экспоненциальным множителем и одним и тем же произведением коэфициентов γBC. Мы не можем определить абсолютное значение величины D_0 для какого-либо типа дефектов решетки, если эти численные множители неизвестны нам более точно. Если мы воспользуемся данными для σ_0, например из (37) и (38), то для D_0 получим значения, превышающие единицу, независимо от того, обусловлена ли диффузия наличием подвижных дефектов решетки или же вызвана каким-нибудь другим процессом, характерным для ионов решетки.

Возникает вопрос — существуют ли такие процессы, которые изменяют скорость диффузии в кристалле, не влияя при этом на его электропроводность? Здесь имеются две очевидные возможности. Во-первых, как мы видели в разд. 5, в кристалле могут присутствовать двойные дырки, в которых нехватает двух смежных ионов. Если эти дырки обладают способностью перемещаться, то

[1] Общее доказательство этой формулы приведено в дополнении к настоящей главе (разд. 9).

они будут принимать участие в диффузии, не влияя при этом на величину электрического тока. Во-вторых, в некоторых кристаллах соседние атомы или ионы могут непосредственно обмениваться местами, не образуя при этом дефектов в решетке, например, одним из способов, указанных на фиг. 21. Такого рода диффузия, если она имеет место в кристаллах, могла бы быть обнаружена с помощью атомов или ионов, обладающих радиоактивными ядрами. Если обмен местами между атомами или ионами (см. фиг. 21) требует столь же малой энергии активации, как и обычная диффузия дефектов решетки, то этот процесс будет влиять на измеряемую скорость диффузии радиоактивного вещества в кристалле. Если же энергия активации для этого процесса ниже, то скорость диффузии будет определяться этим процессом, а не движением дефектов решетки. В этом случае подвижность ионов, определенная по данным о диффузии, должна отличаться от подвижности, определенной по данным об электропроводности ионного кристалла, так как обмен местами двух положительных или двух отрицательных ионов не сопровождается изменением электрического тока.



Фиг. 21.

Для одного из веществ с полярным характером связи (иодистого свинца) было получено непосредственное экспериментальное подтверждение возможности такого рода процессов. Была измерена скорость диффузии радиоактивных ионов Pb^{++} в PbI_2 при температурах между 100 и 300° С [21]. При этом было найдено, что коэфициент диффузии может быть определен, как

$$D = 10{,}6e^{-E/kT}, \tag{50}$$

где

$$E = 30\,000 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} = 1{,}3 \text{ eV}.$$

Радиоактивный метод дает возможность исследовать движение положительных ионов Pb^{++}, независимо от того, перемещаются ли при этом отрицательные ионы. Согласно Тубандту [22], иодистый свинец при высоких температурах является одним из тех веществ, в котором, как упоминалось в разд. 5, положительные и отрицательные ионы обладают почти одинаковой подвижностью. Электропроводность PbI_2 может быть выражена формулой обычного типа, рассмотренной в разд. 4:

$$\sigma = 9{,}78 \cdot 10^{-4}e^{-9\,860/RT} + 1{,}15 \cdot 10^{5}e^{-30\,000/RT}, \tag{51}$$

в которой второй член преобладает при высоких температурах (выше 275 °С), а первый член со своим очень малым предэкспоненциальным множителем, как и в формуле (26), преобладает при низких температурах. Легко убедиться в том, что энергия активации, входящая в показатель экспоненты второго члена, согласуется со значением энергии активации, полученным для ионов Pb^{++} по радиоактивным измерениям коэфициента диффузии [см. формулу (50)]. Но прежде чем утверждать это, сначала следует убедиться в том, что соответствующие предэкспоненциальные множители в формулах (50) и (51) находятся между собой в правильном соотношении. Отношение этих множителей равно

$$\frac{1{,}15 \cdot 10^5}{10{,}6} \sim 10^4. \qquad (52)$$

В PbI_2 число ионов Pb в 1 $см^3$ равно $7 \cdot 10^{21}$; следовательно, согласно (48), при 700° К отношение σ/D равно примерно $1{,}8 \cdot 10^4$. Такой результат вполне удовлетворителен. Однако первый член формулы (51) с его очень малым предэкспоненциальным множителем не может быть приписан ионам иода, как это отмечено Иостом [2]. Этот член не может быть также обусловлен ионами решетки. Он связан либо с наличием примесей в образце, либо с движением ионов вдоль трещин.

Что же касается второго члена, то наблюдаемое согласие значений энергии активации, определенных по данным о диффузии и проводимости, весьма существенно. В этом случае механизм диффузии и проводимости одинаков, и можно предполагать, что непосредственный обмен местами между соседними ионами Pb^{++} наверняка не играет существенной роли для явления диффузии в PbI_2. Следует, однако, отметить, что о диффузии при температуре выше 275° С имеется очень мало опытных данных. При измерениях же проводимости ниже 275° С второй член формулы (51) обычно перекрывался первым членом, так что полученные результаты не дают возможности придти к каким-либо определенным выводам.

Здесь следует упомянуть еще об аналогичном опыте по изучению диффузии радиоактивных ионов Pb^{++} в $PbCl_2$. В этом случае непосредственное сравнение подвижностей оказывается невозможным, так как $PbCl_2$ — одно из тех веществ, в которых электрический ток переносится полностью одними отрицательными ионами. Тем не менее и положительные ионы здесь до некоторой степени подвижны; коэфициент их диффузии (в отсутствие поля) был измерен с помощью радиоактивного метода; он может быть представлен в виде

$$D = 7{,}8e^{-E/kT}\ см^2 \cdot сек^{-1},$$

где

$$E = 35\,800\ кал \cdot моль^{-1} = 1{,}55\ eV.$$

Этот коэфициент имеет вполне разумное значение, а энергия активации, входящая в показатель экспоненты, более чем в три раза превышает значение энергии активации, которое было получено Зейтом [23] по измерениям электропроводности в этой же области температур. Зейт получил

$$\sigma = 6{,}55e^{-E/kT},$$

где

$$E = 10\,960 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} = 0{,}48 \text{ eV}.$$

Учитывая большую энергию активации ионов Pb^{++}, следует ожидать, что эти ионы не будут принимать заметного участия в переносе тока, поэтому такое согласие на первый взгляд удовлетворительно. Однако значение $\sigma_0 = 6{,}55$ указывает на то, что измеренная Зейтом проводимость не характерна для решетки в целом; если бы эти же измерения были произведены при более высоких температурах, то, несомненно, получились бы значения проводимости с более высокой энергией активации и бо́льшим значением σ_0. Такая тенденция на самом деле наблюдается на графиках Зейта при наиболее высоких температурах.

В полярных кристаллах, являющихся ионными проводниками, ток может частично переноситься одновременно и электронами. В этом случае значения подвижностей ионов, определяемые по данным о проводимости, будут неверными. Желательно поэтому иметь независимый метод исследования способности самих ионов к перемещению. Единственный непосредственный метод — метод радиоактивных индикаторов, описанный выше, — имеет ограниченное применение и до сих пор дал определенные результаты только в случае иодистого свинца. Для многих других веществ делались попытки исследования этого вопроса различными косвенными методами. К сожалению, обсуждение полученных при этом результатов, к которому мы вернемся ниже, показало, что они не отвечают каким-либо простым представлениям о механизме явления.

Как уже отмечалось выше (см. фиг. 19), если привести в контакт друг с другом два кристалла одного и того же вещества, то подвижные ионы могут свободно переходить из одного кристалла в другой. Точно таким же образом, если привести в соприкосновение кристаллы двух различных веществ, содержащих одинаковые подвижные ионы, например кристаллы AgCl и AgI, и включить электрическое поле, то эти подвижные ионы будут проходить через границу кристаллов, несмотря на различие постоянных их решеток. Аналогичное явление, несомненно, будет иметь место и в отсутствие электрического поля; действительно, подобным образом ведут себя чужеродные ионы, если они могут существовать в кристалле в виде твердого раствора. Если, например, кристалл Ag_2S, содержащий 1% Cu_2S, привести в соприкосновение с кристаллом чистого Ag_2S и нагреть оба кристалла до температуры 200—300°C,

то спустя несколько часов можно обнаружить, что во втором кристалле будет содержаться примерно такое же количество меди, как и в первом [24]. Подобным образом был исследован ряд кристаллов; в большинстве случаев полученные значения коэфициентов диффузии могут быть записаны в следующем виде:

$$D = D_0 e^{-E/kT}.$$

Соответствующие численные значения E и D_0 приводятся в табл. 14, содержащей для сравнения также и значения E и D_0 для Pb^{++}, полученные радиоактивным методом.

Таблица 14

Диффундирующий ион	Кристалл, в котором имеет место диффузия	D_0, $см^2 \cdot сек^{-1}$	E, кал
Ag^+	α-Cu_2S	$38 \cdot 10^{-5}$	4 570
Cu^+	α-Ag_2S	$12 \cdot 10^{-5}$	3 180
Ag^+	α-Cu_2Te	$2 \cdot 4$	20 860
Cu^+	α-AgI	$16 \cdot 10^{-5}$	2 250
Li^+	α-AgI	$50 \cdot 10^{-5}$	4 570
Se^{--}	α-Ag_2S	$17 \cdot 10^{-5}$	20 040
Pb^{++}	$PbCl_2$	$7 \cdot 8$	35 800
Pb^{++}	PbI_2	$10 \cdot 6$	30 000

Из этой таблицы следует, что для чужеродных ионов коэфициент D_0 только в одном случае больше единицы. Во всех остальных случаях D_0 примерно в 10^5 раз меньше коэфициента самодиффузии ионов Pb^{++} в солях свинца. Сопоставляя свойства различных веществ, мы приходим к заключению, что скорости перемещений ионов действительно могут различаться больше чем в 10^5 раз. Однако это обстоятельство обусловлено исключительно различием энергий W и U, входящих в показатели соответствующих экспоненциальных множителей. Из всего того, что было сказано в настоящей главе, вытекает одно важное следствие: величины D_0, σ_0, v_0 и x_0 для различных решеток не могут отличаться друг от друга больше чем в 10^5 раз; очень малые значения D_0, подобные тем, которые приведены в табл. 14, могли бы быть получены в том случае, если смешанный кристалл содержит следы соответствующей примеси в количестве порядка 1/100 000; такие малые значения D_0 могли бы, вероятно, получаться и при диффузии ионов вдоль трещин.

Как уже упоминалось выше, были сделаны попытки определить коэфициент самодиффузии путем изучения скоростей диффузии чуже

родных ионов в данном веществе [2]. Получаемые при этом результаты были бы верны, если бы диффузия не осложнялась в обоих случаях наличием примесей или трещин в кристалле.

Следует еще упомянуть о некоторых результатах, полученных при применении металлических электродов. Если кристалл NaCl или KCl подвергнуть электролизу при температуре 600° С, применив в качестве анода золотую фольгу, то в кристалл будут диффундировать ионы золота. После охлаждения глубина, на которую золото проникло в кристалл, может быть определена по окрашиванию кристалла, обусловленному присутствием коллоидного золота. Было найдено [25], что подвижность, вычисленная по данным о температурном ходе и зависимости этого эффекта от напряженности поля, описывается обычной формулой

$$v = v_0 e^{-E/kT} \tag{53}$$

со значением E в интервале между 24 000 и 30 000 кал · моль$^{-1}$.

Делались также попытки путем быстрого охлаждения кристалла получить в нем золото в виде ионов или атомов, равномерно распределенных в решетке, однако золото неизменно приобретало коллоидную форму.

Кристаллы каменной соли подвергались электролизу при температурах выше 640° С с применением металлического никеля в качестве анода [26]. При последующем освещении кристалла ультрафиолетовым излучением можно было определить глубину проникновения никеля в кристалл по даваемой им интенсивной люминесценции. Подвижность ионов никеля определялась при этом формулой вида (53) с $v_0 = 2{,}72$ и $E = 25\,400$ кал · моль$^{-1}$. В отсутствие электрического поля наблюдалась медленная диффузия никеля в кристалл. Предпринимались также попытки определить глубину проникновения никеля в кристаллы NaCl при электролизе NaCl с применением в качестве анода кристаллов $NiSO_4$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ или NiO. При этом, однако, получились отрицательные результаты.

7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

В разд. 1 нами было показано, что для твердых тел, состоящих из молекул, связанных друг с другом силами Ван дер Ваальса, работа, необходимая для удаления молекулы или атома из внутренней части кристалла в некоторую точку вне кристалла, равна $2W_L$, где W_L — энергия решетки, приходящаяся на одну молекулу. Исходя из этого, мы показали, что работа W_H образования дырки в кристалле равна W_L. В случае удаления иона из полярного кристалла это не так. В этом разделе мы покажем, почему для полярного кристалла $W_L \neq W_H$, и обсудим те попытки, которые предпринимались для вычисления W_H.

Первая попытка оценки W_H принадлежит Иосту [27]. Для того чтобы изложить здесь сущность высказанных им соображений, рассмотрим кристалл, обладающий решеткой щелочно-галоидного соединения.

Энергия решетки W_L, приходящаяся на пару ионов, может быть записана в виде

$$W_L = \frac{\alpha_M e^2}{a} - xw\,(a). \tag{54}$$

Здесь α_M — постоянная Маделунга, a — расстояние между ионами, $w\,(a)$ — „обменное“ взаимодействие отталкивания между парой ионов противоположного знака, x — число ближайших соседей каждого иона. Если бы можно было ограничиться учетом одних лишь электростатических сил и сил отталкивания, а поляризуемостью ионов можно было пренебречь, то работа, необходимая для удаления на бесконечность положительного или отрицательного иона, равнялась бы W_L, а следовательно, и работа образования пары вакантных узлов решетки („дефект по Шоттки“) также была бы равна W_L. Численное значение W_L — величина порядка 6—8 eV, или 140 ккал. Однако, как отмечает Иост, W_H в действительности значительно меньше. Когда ион удален из узла решетки, то в самой среде, окружающей вакантный узел, создается электрическое поле. Благодаря этому она поляризуется, и при вычислении W_H следует учитывать энергию поляризации. Проще всего это может быть сделано следующим образом. Поляризация окружающей среды создает в вакантном узле решетки электростатический потенциал, который мы обозначим через φ. Работа, необходимая для удаления иона, равна при этом уже не W_L, а

$$W_H = W_L - \frac{1}{2} e\varphi. \tag{55}$$

Наша задача сводится, таким образом, к вычислению φ. Иост предположил, что дырку, в которой нехватает иона, можно рассматривать как сферическую полость в непрерывной среде с диэлектрической постоянной $\varkappa$. Поскольку из этой полости удален заряд e, то в окружающей ее среде создается электрическое поле. Если r — расстояние некоторой точки от центра дырки, то значения диэлектрического смещения D и напряженности поля E в этой точке соответственно равны

$$D = \frac{e}{r^2}, \qquad E = \frac{e}{\varkappa r^2}$$

и, следовательно, для поляризации P имеем

$$P = \frac{D - E}{4\pi} = \frac{1}{4\pi}\left(1 - \frac{1}{\varkappa}\right)\frac{e}{r^2}. \tag{56}$$

Потенциал φ в центре полости, обусловленный этой поляризацией, определяется выражением

$$\varphi = \int_R^\infty \frac{P}{r^2} 4\pi r^2 \, dr = \left(1 - \frac{1}{\varkappa}\right) \frac{e}{R}. \qquad (57)$$

Трудность этого метода расчета заключается в необходимости знать величину R. Очевидно, что R должна быть порядка междуатомного расстояния. Более точные вычисления для щелочно-галоидных соединений, которые будут рассмотрены нами ниже, показывают, что для этих кристаллов $R \sim 0{,}9a$ в случае удаления отрицательного иона и $R \sim 0{,}6a$ при удалении положительного иона. Для щелочно-галоидных соединений при $\varkappa \sim 5$ из формулы (57) следует, что

$$\frac{1}{2} e\varphi \sim \frac{e^2}{2a} \sim 2{,}5 \text{ eV}.$$

Формула (57) показывает, что φ тем больше, а следовательно, W_H тем меньше, чем больше диэлектрическая постоянная вещества.

Более подробный метод расчета φ был предложен Моттом и Литтльтоном [17]. Задача сводится к вычислению поляризации, создаваемой точечным зарядом в каком-либо узле решетки, с последующим определением потенциала φ в этом узле решетки, который мы будем называть узлом Q. Мы можем разбить нашу задачу на две части:

1) вычисление φ в предположении, что все ионы кристалла находятся в покое в своих средних положениях равновесия, так что можно ограничиться рассмотрением диэлектрической постоянной $\varkappa_0$;

2) вычисление φ в предположении, что ионы могут переходить в новые положения равновесия.

Для определения энергии дырки следует, конечно, вычислить значение φ при последних условиях; при решении некоторых других задач (см. гл. III, разд. 7) нас интересует, однако, потенциал φ, вычисленный в предположении, что ионы не могут смещаться из своих положений равновесия. Мы рассмотрим здесь поэтому оба возможных случая.

Предположим сначала, что ионы покоятся в своих равновесных положениях. В этом случае на больших расстояниях от дырки Q, где можно пренебречь атомным строением среды, поляризация этой среды, согласно (56), равна

$$P = \frac{e}{r^2} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\varkappa_0}\right).$$

Отсюда мы можем определить величину дипольных моментов, индуцированных на ионах. Предположим далее, что кристалл обладает решеткой каменной соли и что поляризуемости ионов

равны α_1, α_2 (см. гл. I, разд. 5). В таком случае дипольные моменты ионов каждого типа равны соответственно

$$\frac{M_1 a^3 e}{r^2}, \qquad \frac{M_2 a^3 e}{r^2}, \tag{58}$$

где

$$M_1 = \frac{2\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \frac{1}{4\pi}\left(1 - \frac{1}{\varkappa_0}\right),$$

а M_2 определяется выражением аналогичного вида.

В нулевом приближении можно считать, что (58) справедливо для *всех* ионов решетки. В таком случае, поскольку дипольный момент μ данного узла решетки создает в полости (дырке) потенциал μ/r^2, потенциал φ может быть найден путем вычисления выражения вида

$$\varphi = -ea^3\left[M_1 \sum_1 \frac{1}{r^4} + M_2 \sum_2 \frac{1}{r^4}\right].$$

Суммирование 1 и 2 проводится здесь по всем узлам решетки для двух сортов ионов соответственно.

Суммы такого типа были вычислены Джонсом и Ингамом [28]. Для вакантных узлов решетки типа 2 при этом было получено

$$a^4 \sum_1 \frac{1}{r^4} = 10{,}1977, \qquad a^4 \sum_2 \frac{1}{r^4} = 6{,}3346.$$

В первом приближении мы будем считать неизвестными дипольные моменты μ шести ближайших к Q соседей, т. е. соседей, находящихся в узлах (100). Для всех остальных ионов предполагается справедливой формула (58). Поле в узлах решетки с индексами (100), обусловленное диполями всех остальных ионов, можно определить путем непосредственного суммирования [1]:

$$E_1 = -\frac{e}{a^2}(0{,}388\, M_1 + 1{,}965\, M_2), \tag{59}$$

а напряженность поля, создаваемого остальными пятью ионами, находящимися в узлах (100), равна

$$E_2 = -2{,}371\, \frac{\mu}{a^3}.$$

Знак минус указывает, что направление поля противоположно направлению поля, создаваемого зарядом e. Уравнение для μ в этом случае имеет вид

$$\mu = \alpha_1\left(\frac{e}{a^2} + E_1 + E_2\right),$$

[1] При суммировании учитывают потенциалы, обусловленные 23 кольцами узлов решетки. Доля, вносимая каждым кольцом, начиная с четырнадцатого, меньше $0{,}001\, M/a^2$.

откуда, подставляя $\mu = eam$, $\beta_1 = \alpha_1/a^3$, $\beta_2 = \alpha_2/a^3$,

$$m = \frac{\beta_1 (1 - 0{,}388\, M_1 - 1{,}965\, M_2)}{1 + 2{,}371\, \beta_1}. \qquad (60)$$

Таким образом, потенциал в центре полости в первом приближении равен

$$\varphi = -\frac{e}{a}(4{,}1977\, M_1 + 6{,}3346\, M_2) - \frac{6\mu}{a^2}. \qquad (61)$$

Этот процесс вычислений можно продолжить до любой желаемой степени приближения; в цитируемой здесь работе расчет был выполнен в четвертом приближении, при этом неизвестными предполагались значения дипольных моментов в узлах с индексами (100), (110), (111), (200).

Таблица 15

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА φ/φ_0 В ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ УЗЛЕ РЕШЕТКИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ДИПОЛЯМИ. ДИПОЛИ ИНДУЦИРОВАНЫ ЗАРЯДОМ Q, ПОМЕЩЕННЫМ В ЭТОТ УЗЕЛ. ПОТЕНЦИАЛ φ ВЫЧИСЛЕН В ПРЕДПОЛОЖЕНИИ, ЧТО ИОНЫ ПОКОЯТСЯ В СВОИХ РАВНОВЕСНЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ.

Тип кристалла	$\varkappa_0$	α_1/α_2	$-\varphi/\varphi_0$				
			порядок приближения				
			0	1	2	3	4
	4	1	16,53	18,57	18,15	18,03	18,5
NaCl	2,33	20,3	20,03	21,88	21,83	21,62	21,69
KCl	2,17	4,4	19,96	$20{,}60_5$	20,44	20,27	—
RbCl	2,18	2,6	18,25	19,82	$19{,}59_4$	19,46	—

В табл. 15 мы приводим результаты, полученные таким путем для идеального кристалла в предположении, что $\alpha_1 = \alpha_2$ и $\varkappa_0 = 4$ и для трех щелочно-галоидных соединений. При этом принято, что вакантные узлы галоидов заняты обычно положительными ионами. В табл. 15 приведены значения отношения φ/φ_0, где

$$\varphi_0 = \frac{e}{4\pi a}\left(1 - \frac{1}{\varkappa_0}\right).$$

Как видно из таблицы, уже первое приближение дает достаточно удовлетворительные результаты.

Таблица 16

Кристалл	$-\varphi/\varphi_0$
NaCl	13,21
KCl	14,69
KBr	14,35

В табл. 16 мы приводим аналогичные результаты, полученные в первом приближении для того случая, когда вакантным является отрицательный узел решетки.

Как отмечалось выше, в вычислениях Иоста дырка рассматривалась как сферическая полость радиуса R в среде с однородной диэлектрической постоянной. Путем сопоставления формулы (57) с приведенными здесь данными получена таблица значений R (табл. 17).

Таблица 17

ЭФФЕКТИВНЫЙ РАДИУС R ВАКАНТНОГО УЗЛА РЕШЕТКИ

Кристалл	R/a	
	положительный ион	отрицательный ион
NaCl	0,58	0,95
KCl	0,61	$0{,}85_5$
RbCl	0,635	—
KBr	—	0,88
Идеальный кристалл		
$\alpha_1 = \alpha_2$, $\varkappa_0 - 1 \ll 1$	0,76	
$\alpha_1 = \alpha_2$, $\varkappa_0 = 4$	0,68	

В эту таблицу мы включили также значение R/a для предельного случая $(\varkappa_0 - 1) \ll 1$, когда справедливо наше нулевое приближение.

Следует отметить, что приведенные значения φ определяют потенциал, индуцированный каким-нибудь зарядом e в вакантном узле решетки, независимо от того, обусловлен ли этот заряд добавлением или удалением электрона или иона.

Вернемся теперь к вычислению потенциала φ и полной энергии кристалла для того случая, когда ионы имеют возможность перемещаться, что, конечно, и отвечает действительности. Расчет в этом случае усложняется и требует учета сил, действующих на смежные ионы вблизи вакантного узла решетки. Кроме того, здесь необходимо учесть также силу Лорентц—Лоренца и перекрытие ионов, рассмотренное нами в гл. I, разд. 5. Мы не будем вдаваться в детали этих расчетов и приведем лишь их окончательные результаты.

Для кристалла хлористого натрия соседние с дыркой ионы смещаются на расстояния порядка $\sim 0{,}07a$ от дырки. φ здесь величина порядка $1{,}3\,e/a$. В табл. 18 приведены вычисленные таким путем значения энергии некоторых кристаллов.

Теоретические значения энергии $^1/_2 W_0$, как мы видим, такого же порядка величины, как и значения этой энергии, полученные из опытных данных об ионной проводимости и скоростях диффузии. В разд. 6 уже упоминалось, что, согласно опытным данным, для солей серебра энергия U_0 такого же порядка величины, как и $^1/_2 W_0$;

для щелочно-галоидных соединений наблюдаемые на опыте значения $(^1/_2\, W_0 + U_0)$ — порядка 2 eV.

Таблица 18

ЗНАЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ (в eV)

	NaCl	KCl	KBr
W_H^+ — работа удаления положительного иона . . .	4,62	4,47	4,23
W_H^- — работа удаления отрицательного иона . . .	5,18	4,79	4,60
W_L — энергия решетки на одну пару ионов . . .	7,94	7,18	6,91
$\frac{1}{2} W_0 = \frac{1}{2} W_H^+ + \frac{1}{2} W_H^- - \frac{1}{2} W_L$	0,93	1,04	0,96

Делались также попытки вычислить энергию активации U для движения дырок, а также и энергию образования ионов в междоузлиях. Эти результаты, повидимому, менее надежны, нежели вычисленные значения энергии дырок, так как они очень чувствительны к изменениям обменной энергии отталкивания между ионами. Для детального ознакомления с этими расчетами следует обратиться к соответствующим оригинальным работам (Иост [27], Мотт и Литтльтон [17]).

8. КРИСТАЛЛЫ С АНОМАЛЬНО ВЫСОКОЙ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Описанные выше явления характеризуют поведение почти любого ионного кристалла вплоть до его точки плавления. Известно, однако, что по крайней мере два или три вещества ведут себя совершенно отлично от остальных ионных кристаллов. Например, иодистое серебро при комнатной температуре имеет гексагональную структуру, а выше 140° C оно существует в некоторой высокотемпературной модификации, известной как α-AgI, обладающей аномально высокой ионной проводимостью с очень малой энергией активации [29]. Решетка этой модификации α-AgI обладает открытой структурой; ионы серебра не имеют в ней, повидимому, определенных положений и перемещаются по всему объему кристалла. Такой кристалл должен иметь необычно высокую ионную проводимость. Кристаллы Ag_2HgI_4 также имеют высокотемпературную модификацию, устойчивую выше 50° и обладающую аналогичными свойствами, так что между 50 и 140° C их ионная проводимость почти в 1000 раз больше проводимости любого известного ионного проводника [30]. В решетке α-Ag_2HgI_4 трем ионам металла

отвечают четыре узла гранецентрированной решетки; в среднем каждый четвертый узел решетки остается при этом незанятым.

В обычных кристаллах ионная проводимость обусловлена перемещением дефектов решетки; однако в этих кристаллах любой из металлических ионов, очевидно, способен переходить и в другие положения с такой же энергией. Различие между ионами в междоузлиях и ионами решетки в этом случае исчезает. Кроме того, число подвижных ионов здесь не зависит от температуры. Поэтому можно ожидать, что проводимость будет описываться формулой

$$\sigma = \sigma_0 e^{-U_0/kT},$$

где энергия в показателе экспоненты представляет собой только высоту потенциального барьера, а не сумму $(^1/_2 W_0 + U_0)$, как обычно. Следует ожидать, что коэфициент σ_0 будет здесь необычно мал, поскольку множители γ и B в этом случае отсутствуют и малому значению C соответствует малое значение U_0. Поэтому можно считать удовлетворительными полученные для Ag_2HgI_4 низкие значения σ_0 и U_0, именно $\sigma_0 = 400$, $U_0 = 4300$ кал, или 0,19 eV; для α-AgI, α-CuI и β-CuBr получаются еще более низкие значения этих величин.

Переход Ag_2HgI_4 от низкотемпературной к высокотемпературной модификации был подробно изучен Кетелааром [30]. Этот переход совершается постепенно и сопровождается явлениями, характерными для переходов из упорядоченного состояния в неупорядоченное, наблюдаемых в сплавах, включая также и аномалию теплоемкости [31]. Работа W образования иона в междоузлии ниже 35° С равна при этом 7400 кал, но по мере повышения температуры до 50° С она стремится к нулю, подобно энергии активации в неупорядоченном сплаве.

9. ДОПОЛНЕНИЕ

Теоретический вывод соотношения Эйнштейна между подвижностью v и коэфициентом диффузии D заряженной частицы

Предположим, что частицы находятся в равновесии в поле F, потенциал которого равен φ. Для упрощения примем, что F изменяется только в направлении x, так что

$$F = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Тогда число частиц $n(x)$ в единице объема для некоторого значения x, согласно закону Больцмана, равно

$$n(x) = \text{const} \cdot e^{-e\varphi/kT}. \qquad (62)$$

Однако $n(x)$ можно определить также из условия отсутствия тока

$$vne\,F - eD\frac{dn}{dx} = 0,$$

которое после интегрирования дает

$$n = \text{const} \cdot e^{-v\xi/D}. \qquad (63)$$

Сравнивая это выражение с (62), получаем

$$\frac{v}{D} = \frac{e}{kT}.$$

ЛИТЕРАТУРА

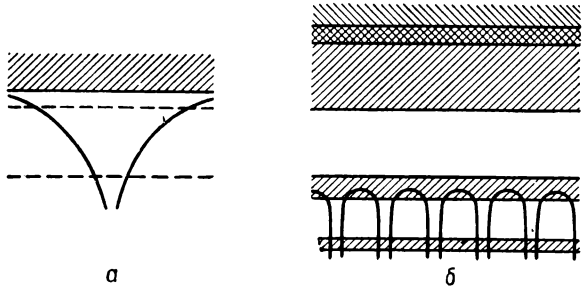
1. Я. Френкель, Zs. f. Phys. **35**, 652 (1926).
2. C. Wagner und W. Schottky, Zs. f. phys. Chem. (B), **11**, 163 (1930); C. Wagner, Trans. Farad. Soc. **34**, 851 (1938); W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, стр. 50 и след., Dresden, 1937.
3. W. Jost, Journ. Chem. Phys. **1**, 466 (1933); Trans. Farad. Soc. **34**, 880 (1938).
4. N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, гл. I, Oxford, 1936.
5. S. Dushman and I. Langmuir, Phys. Rev. **20**, 113 (1922).
6. M. Polanyi und E. Wigner, Zs. f. phys. Chem. **139**, 439 (1928).
7. J. D. Bernal, Trans. Farad. Soc. **34**, 837 (1938).
8. C. Wagner, Zs f. phys. Chem. (B), **38**, 325 (1937).
9. H. Eyring, Journ. Chem. Phys. **4**, 283 (1936).
10. J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. (A), **169**, 317 (1939).
11. G. von Hevesy, Handb. d. Phys. **13**, 264 (1928).
12. C. Tubandt und S. Eggert, Zs. f. anorg. Chem. **110**, 196 (1920).
13. A. Smekal, Handb. d. Phys. **24/2**, 881 (1933).
14. W. Lehfeldt, Zs. f. Phys. **85**, 717 (1933).
15. C. Tubandt, H. Reinhold und G. Liebold, Zs. f. anorg. Chem. **197**, 225 (1931).
16. C. Tubandt, Zs. f. anorg. Chem. **115**, 105 (1921).
17. N. F. Mott and M. J. Littleton, Trans. Farad. Soc. **34**, 485 (1938).
18. E. Koch und C. Wagner, Zs. f. phys. Chem. (B), **38**, 295 (1937).
19. L. G. Carpenter and L. G. Stoodley, Phil. Mag. **10**, 249 (1930).
20. W. Jost und G. Nehlep, Zs. f. phys. Chem. (B), **34**, 350 (1936).
21. G. von Hevesy and W. Seith, Zs. f. Phys. **56**, 790 (1929); **57**, 869 (1929).
22. C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Zs. f. anorg. Chem. **177**, 253 (1928); W. Seith, Zs. f. Phys. **57**, 869 (1929).
23. W. Seith, Zs. f. Phys. **56**, 804 (1929).
24. W. Jost und H. Rüter, Zs. f. phys. Chem. (B), **21**, 48 (1933).
25. М. Г. Богомолова, Acta Physicochimica **5**, 161 (1936).
26. И. А. Парфианович и С. А. Шипицын, Acta Physicochimica **6**, 263 (1937).
27. W. Jost, Journ. Chem. Phys. **1**, 466 (1933).
28. J. E. Jones and A. E. Ingham, Proc. Roy. Soc. (A), **107**, 636 (1925).
29. L. W. Strock, Zs. f. phys. Chem. (B), **25**, 441 (1934); **31**, 132 (1936); J. A. A. Ketelaar, Trans. Farad. Soc. **34**, 880 (1938).
30. J. A. A. Ketelaar, Zs. f. phys. Chem. (B), **26**, 327 (1934).
31. F. C. Nix and W. Shockley, Rev. Mod. Phys. **10**, 1 (1938).

Глава III

ЭЛЕКТРОНЫ В ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

1. ЭЛЕКТРОНЫ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Из квантовой механики хорошо известно, что в любом периодическом электростатическом поле, например таком, которое существовало бы в идеальном кристалле, если бы атомы этого кристалла покоились неподвижно в узлах решетки, электрон может двигаться свободно, не испытывая при этом отклонений. Эта теорема используется обычно для объяснения высокой электропроводности металлов при низких температурах. Задача о движении электронов в периодических полях рассматривается в любом учебнике по теории металлов [1, 2]; здесь мы остановимся лишь на некоторых основных результатах ее исследования.



Фиг. 22. Энергетические уровни электрона:

а — в атоме; *б* — в периодическом поле. Заштрихованные области — дозволенные энергетические зоны; сплошные кривые — ход потенциальной энергии. Дискретные энергетические уровни показаны горизонтальными пунктирными линиями.

Фиг. 22, *а* иллюстрирует потенциальную энергию электрона в атоме; в поле, создаваемом ядром атома, электрон может обладать любым положительным значением энергии и только некоторыми определенными дискретными отрицательными значениями энергии, которые отмечены горизонтальными линиями. В поле, создаваемом атомами, расположенными периодически, возможные значения энергии электрона распадаются на ряд полос (зон), отделенных друг от друга зонами запрещенной энергии (фиг. 22, *б*). В некоторых случаях две дозволенные зоны могут перекрываться. Для кристаллов с кубической решеткой зона дозволенных энергети-

ческих состояний соответствует определенному энергетическому уровню отдельного атома. В этом случае число электронных уровней в зоне равно $N\omega$, где N — число атомов в решетке, а ω — статистический вес рассматриваемого состояния (для s-состояния $\omega = 2$).

Состояние электрона в данной зоне характеризуется волновым числом $\mathbf{k}$, определяющим направление движения электрона в решетке. Волновая функция электрона имеет вид

$$\psi = e^{i(\mathbf{kr})} u(x,y,z), \tag{1}$$

где u — функция, обладающая периодичностью решетки. Функция ψ представляет собой, таким образом, плоскую волну, модулированную периодичностью решетки. Волновые функции этого типа показаны на фиг. 24 (стр. 89).

Во внешнем электрическом поле F движение электрона в решетке описывается уравнением

$$m_{\text{эфф.}}\ddot{x} = eF, \tag{2}$$

где $m_{\text{эфф.}}$ — „эффективная масса" электрона в решетке. Чем уже дозволенная зона, тем больше эффективная масса электрона в этой зоне. Это объясняется тем, что в случае узкой зоны атомы расположены далеко друг от друга и для перехода электрона от атома к атому требуется сравнительно много времени. Эффективная масса электрона не зависит от его энергии только вблизи дна зоны; при более высоких значениях энергии она меняется с изменением энергии и может даже изменить свой знак.

Для электронов в зоне проводимости щелочно-галоидных соединений $m_{\text{эфф.}}$, повидимому, того же порядка, что и масса свободного электрона (см. гл. V, разд. 13); для положительных дырок в кристаллах этих же соединений $m_{\text{эфф.}}$ может принимать несколько бо́льшие значения; имеются некоторые указания на то, что в окислах эффективная масса положительных дырок примерно в пять раз меньше (см. гл. V, разд. 5) массы свободного электрона.

2. МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ СИЛ СЦЕПЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ; АТОМНАЯ МОДЕЛЬ (ГЕЙТЛЕР — ЛОНДОН) И МОДЕЛЬ ОБЪЕДИНЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (БЛОХ)

При теоретическом исследовании свойств твердых тел применялись различные модели твердого тела. Согласно одной из них, твердое тело рассматривается как состоящее из отдельных атомов или ионов, которые взаимодействуют друг с другом. С помощью этого метода были произведены количественные расчеты для кристаллов благородных газов [3] и щелочно-галоидных соединений (см. гл. I). Применение этой модели к металлам принципиально возможно при условии, что взаимодействующие атомы металла предполагаются частично ионизованными. Вследствие математи-

ческих трудностей, каких-либо конкретных результатов для электронов проводимости таким путем получено не было, хотя Гейзенберг и Блох использовали этот метод для описания состояния внутренних d-электронов в ферромагнитных материалах [1]. Этот метод аналогичен методу Гейтлера — Лондона [4], применяемому в теории молекул.

Второй метод впервые был предложен Блохом; мы будем называть его методом объединенных электронов (следуя Стонеру, [5]). В этой модели предполагается, что электроны внешних оболочек атомов не связаны с отдельными атомами, а движутся свободно в решетке кристалла, как это описано в разд. 1. Поле, в котором движутся электроны, есть поле ионов и среднее поле, создаваемое всеми остальными электронами. Это поле является периодическим и обладает периодом решетки кристалла. Наиболее успешно этот метод был применен к металлам, в частности, Вигнером и Зейтцем [1]; он применялся также и к изоляторам, например к алмазу [6], и к кристаллам водородо- и щелочно-галоидных соединений [7,8]. Этот метод аналогичен методу орбит [9], применяемому в теории молекул.

Недостаток метода объединенных электронов в его обычной форме заключается в том, что он не учитывает тенденции электронов оставаться поодаль друг от друга. В металлах, как это показано в работе Вигнера [10], каждый электрон как бы окружен некоторой сферой, в которую остальные электроны практически не проникают. Вигнер учел этот эффект при вычислении энергии металла. В изоляторах он может играть даже еще более существенную роль, чем в металлах; очевидно, например, что в кристалле благородного газа электрон, принадлежащий внешней оболочке одного из атомов, может проникнуть в глубь соседнего атома только в том случае, если один из электронов этого атома освободит для него место. При рассмотрении оптического поглощения в изоляторах мы придем к заключению, что результаты, получаемые с помощью метода объединенных электронов, в этом случае неверны и с качественной точки зрения (см. разд. 6).

Существенным достижением метода объединенных электронов является то, что он дает возможность простого объяснения различия между проводниками и изоляторами [1]. Как это было указано в разд. 1, возможные значения энергии электрона, движущегося в периодическом поле, подразделяются на зоны, отделенные друг от друга областями запрещенной энергии. Число электронных состояний в каждой дозволенной зоне ограничено, и, согласно принципу Паули, каждое состояние может быть занято не более чем одним электроном. Если все состояния данной зоны заняты, то электроны этой зоны не могут принимать участия в переносе элек-

[1] Впервые это объяснение было дано Вильсоном [11].

трического тока. Следовательно, кристалл является изолятором, если каждая его зона либо полностью заполнена, либо совершенно свободна [1]. Электрический ток может итти лишь в том случае, если в свободной зоне имеются электроны, попавшие в нее либо извне кристалла, либо с нижних энергетических уровней.

В качестве примера можно упомянуть о кристалле твердого аргона. В атоме аргона уровни $3p$ полностью заполнены шестью электронами, а уровень $4s$ остается свободным. Для кристалла, содержащего N атомов, мы должны рассмотреть зону с $6N$ энергетическими состояниями, отвечающими $3p$-состояниям атома, и следующую зону, соответствующую уровню $4s$. В невозбужденном кристалле при низких температурах все уровни зоны $3p$ заняты, а все уровни зоны $4s$ свободны. Поэтому, если к такому кристаллу приложить напряжение, то электрический ток не пойдет. Если же, однако, в зоне $4s$ имеется электрон, попавший в нее извне кристалла или же из заполненной зоны $3p$, то этот электрон может двигаться, обусловливая электрический ток (см. разд. 11).

При количественном исследовании неметаллических кристаллов с точки зрения метода объединенных электронов существенно помнить, что в приведенном выше примере возбужденный электрон в зоне $4s$ будет двигаться в ином поле, нежели $3p$-электроны. Действительно, электрон, находящийся в зоне $3p$, движется в решетке, состоящей из нейтральных атомов. С другой стороны, электрон $3p$ может попасть в атом только в том случае, если другой $3p$-электрон освободит для него место; поэтому поле, в котором $3p$-электрон движется вблизи любого из узлов решетки, есть поле положительно заряженного *иона*.

При рассмотрении тех вопросов, которые будут интересовать нас в этой книге, метод объединенных электронов не пригоден для описания состояния *невозбужденных* электронов в непроводящих кристаллах. При количественных расчетах лучше рассматривать кристалл как состоящий из отдельных атомов или ионов, подобно тому как это предполагалось в гл. I, хотя структура ионов, возможно, в значительной степени искажена под влиянием поля соседних ионов. Конечно, если в кристалл введен *избыточный* электрон (например, в зону аргона), то волновая функция этого электрона для всей области пространства, занятой кристаллом, должна быть выбрана в форме (1) (см. разд. 1). Такой электрон может двигаться в кристалле совершенно свободно, и возможные значения его энергии образуют зону, которую мы будем называть „зоной проводимости“. Наше теоретическое заключение о существовании (обычно пустой) зоны проводимости не связано с применением

[1] Рассмотрение свойств некоторых полупроводников, например таких, как NiO (см. гл. V, разд. 4), показывает, что эта картина слишком упрощена.

той или иной специальной модели твердого тела, например модели объединенных электронов.

У большинства изоляторов первая *свободная* зона, повидимому, перекрывается со следующими свободными зонами, так что мы имеем фактически непрерывный ряд дозволенных значений энергии, начинающийся с некоторой наименьшей возможной энергии. При измерении этих энергий обычно за нуль отсчета принимается энергия электрона, покоящегося в некоторой точке пространства вдали от кристалла. Энергия, отвечающая первому дозволенному состоянию, есть минимальная энергия, необходимая для введения в кристалл дополнительного электрона; в этой книге мы будем обозначать ее через $-\chi$. Величина χ может быть названа „электронным сродством" кристалла. Для электронов, находящихся в энергетических состояниях вблизи дна зоны, ускорение, приобретаемое ими во внешнем электрическом поле, может быть, как и в случае свободных электронов, определено с помощью уравнения (2). При больших значениях энергии (несколько электрон-вольт) эффективная масса электрона уже не остается постоянной; при рассмотрении большинства интересующих нас в этой книге вопросов этот случай, однако, практически осуществляться не будет, так как в полупроводниках и фотопроводящих материалах энергии электронов обычно имеют порядок kT (см. гл. V, разд. 2 и 10).

Положительные дырки

Если из заполненной энергетической зоны изолятора удален один из электронов, то остальные электроны этой зоны могут принимать участие в переносе электрического тока. С точки зрения модели объединенных электронов это совершенно очевидно. Электроны заполненной зоны не создают тока, потому что, согласно принципу Паули, в случае заполненной зоны каждому электрону, движущемуся в данном направлении, отвечает другой электрон, движущийся с такой же скоростью в диаметрально противоположном направлении. Если зона не заполнена, то это уже не так.

Заключение о том, что в изоляторе может течь ток, если из него удален электрон, не связано, однако, с применением метода объединенных электронов, точно так же, как не связано с этим методом и наше заключение о поведении введенного в кристалл избыточного электрона. Для примера вернемся к упомянутому выше случаю твердого аргона. Предположим, что из внешней оболочки одного из атомов аргона удален электрон. Ясно, что его место может занять другой электрон, перешедший из соседнего атома, причем для такого перехода не требуется какой-либо дополнительной энергии; узкий „потенциальный барьер", разделяющий два атома, будет в этом случае совершенно прозрачным для электрона. Этот процесс может повторяться, в результате чего область, в которой нехватает электрона, будет свободно перемещаться по кристаллу.

Область, в которой недостает электрона, мы будем называть в этой книге „положительной дыркой". Положительные дырки будут вести себя подобно положительным носителям электричества; во многих кристаллах движение дырок играет столь же существенную роль, как и движение электронов (например, в Cu_2O, см. гл. V, разд. 4).

Движение положительных дырок может быть описано с помощью модели Гейтлера — Лондона. Пусть индекс n характеризует положение узла решетки в кристалле, $\psi_n(x)$ — волновая функция атома в точке $\mathbf{r}_n$, x — координаты, в том числе и спиновые, всех Z-электронов. Далее, пусть $\varphi_n(x')$ — волновая функция положительного иона в точке $\mathbf{r}_n$, x' — координаты $(Z-1)$-электронов. Волновая функция, описывающая кристалл, в котором у атома в узле номер n нехватает электрона, имеет вид

$$\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\ldots\psi_{n-1}(x_{n-1})\varphi_n(x_n')\psi_{n+1}(x_{n+1})\ldots$$

Эта волновая функция не антисимметрична по отношению к координатам электронов; антисимметричный определитель может быть в этом случае построен обычным образом; мы обозначим его через $\Psi_n(X)$, где X — совокупность координат всех электронов.

$\Psi_n(X)$ не отвечает, однако, стационарному состоянию электрона, так как положительная дырка не будет оставаться связанной с данным атомом, но будет перемещаться по кристаллу. Можно показать, что волновая функция, отвечающая стационарным состояниям, имеет в этом случае вид

$$\sum_n e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}_n}\,\Psi_n(X).$$

Эта волновая функция описывает состояние кристалла, содержащего движущуюся положительную дырку; при этом дырка обладает волновым числом $\mathbf{k}$. Энергия кристалла зависит от $\mathbf{k}$; в случае простого кубического кристалла эта энергия имеет вид

$$E(\mathbf{k}) = -A(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \qquad (3)$$

Параметр A мал, если силы отталкивания (силы перекрытия) между атомами малы.

3. ЭЛЕКТРОНЫ В ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Теория, изложенная в предыдущих разделах, применима как к изоляторам, состоящим из одного элемента, таким, например, как алмаз, так и к различного рода соединениям. Во всех следующих главах этой книги нас будет интересовать вопрос о поведении электронов в полярных кристаллах. При этом мы ограничимся в основном рассмотрением бинарных соединений, содержащих одну металлическую и одну неметаллическую компоненту, т. е. галоидов,

окислов, сульфидов и т. д. В таких кристаллах, как кристаллы алмаза или благородного газа, где каждый атом ничем не отличается от любого другого атома, электроны распределены в решетке с равномерной плотностью, в результате чего каждый атом оказывается электрически нейтральным. В случае кристаллов, содержащих два сорта атомов, нет никаких причин для равномерного распределения электронной плотности, и обычно она и не является равномерной. Атомы обеих компонент кристалла могут в этом случае оказаться до некоторой степени уже не нейтральными. Чисто *ионным* является такой кристалл, в котором ионы обладают зарядами, целыми кратными $\pm e$, $\pm 2e$ и т. д., как если бы они находились в вакууме. В полуполярном кристалле заряд одновалентного иона металла может быть меньше, нежели $+e$, для двухвалентных ионов он может лежать в интервале между e и $2e$ и т. д.

Важный класс ионных кристаллов составляют такие соединения, у которых ионы металла обладают замкнутыми электронными оболочками со структурой благородного газа. В этом случае даже наиболее слабо связанные электроны из числа тех, которые остались в ионах металла, будут находиться на столь глубоких энергетических уровнях, что не смогут принимать участия ни в каких процессах, исключая те, которые связаны с возникновением рентгеновских лучей. Поэтому в случае таких кристаллов нас будут интересовать только электроны, доставляемые отрицательными ионами или же примесями, присутствующими в кристалле. В этом случае уровни интересующей нас заполненной энергетической зоны заняты электронами отрицательных ионов. Перемещение положительной дырки в этой зоне происходит путем повторного перехода электрона от отрицательного иона к смежному нейтральному атому, причем положительные ионы в этом процессе участия не принимают. С другой стороны, перемещение электрона в зоне проводимости можно рассматривать как быстрый переход этого электрона от одного из положительных ионов к следующему; отрицательные ионы, как это видно из рассмотрения волновых функций, приведенных ниже на фиг. 24, при этом практически никакой роли не играют.

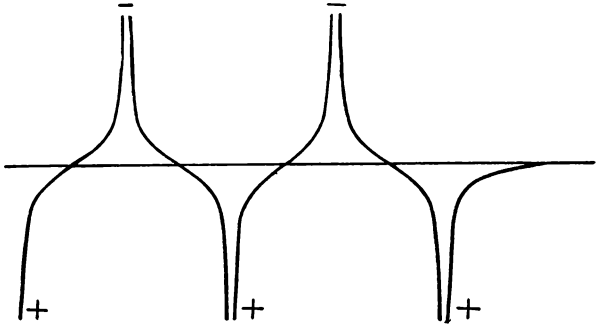
Здесь следует подчеркнуть, что электроны, находящиеся в зоне проводимости и обладающие малыми (например, тепловыми) энергиями, способны одинаково легко перемещаться в любом направлении. Для кристаллов с кубической решеткой при малых значениях $\mathbf{k}$ эффективная масса электрона $m_{эфф.}$ не может зависеть от направления. Таким образом, медленный электрон не имеет особой тенденции двигаться в направлении (110) (см. гл. V, разд. 13).

Рассмотрим теперь поле, существующее в полярном кристалле. Определим сперва электростатическое поле, создаваемое точечными зарядами $\pm e$, образующими простую кубическую решетку. Вместо электростатического потенциала φ, удобно ввести в рассмотрение

потенциальную энергию электрона $V = -e\varphi$. Мы видели (гл. I, разд. 2), что потенциальная энергия электрона в любом узле решетки, обусловленная всеми зарядами, за исключением заряда данного электрона, равна $\pm\alpha e^2/r_0$, где $\alpha = 1{,}74$ и r_0 — междуатомное расстояние. Таким образом, вблизи узла решетки потенциальная энергия электрона принимает вид

$$\pm\frac{\alpha e^2}{r_0} \mp \frac{e^2}{r}.$$

Ясно далее, что в плоскости, лежащей посередине между двумя плоскостями (100), потенциал должен обращаться в нуль. В результате ход потенциала вдоль линии (100), проходящей через узлы решетки, изобразится кривой, приведенной на фиг. 23.



Фиг. 23. Потенциальная энергия электрона в решетке, образованной точечными зарядами, с учетом краевого эффекта.

Поле вблизи границы кристалла было вычислено Леннард-Джонсом и Дентом [12]. Ход потенциала у границы кристалла также показан на фиг. 23; как мы видим, вне кристалла поле спадает очень быстро.

Удобно ввести в рассмотрение коэфициент α', определив его таким образом, чтобы величина $\pm\alpha' e^2/r_0$ представляла собой потенциальную энергию электрона в узле решетки, расположенном на поверхности кристалла. Для кристаллов с решеткой каменной соли [13] $\alpha' = 1{,}681$.

Вернемся теперь к рассмотрению энергии электрона в зоне проводимости. Для определенности рассмотрим, например, кристалл щелочно-галоидного соединения и предположим, что в этот кристалл введен избыточный электрон, находившийся ранее вне кристалла в бесконечно удаленной точке пространства. Энергия такого электрона будет, очевидно, лежать в зоне проводимости. Предположим, что эта энергия имеет наименьшее возможное значение.

Обозначим (см. разд. 2) через $-\chi$ работу, необходимую для перевода электрона из бесконечно удаленной точки в рассматриваемое энергетическое состояние. Наша задача будет заключаться в вычислении χ. Величина χ может быть названа „электронным сродством" кристалла.

Представим себе, что наш избыточный электрон образовал атом металла с одним из металлических ионов кристалла. Этот электрон не будет, конечно, оставаться связанным в одном и том же атоме, но будет свободно переходить от атома к атому. Эти представления дают нам возможность оценить величину χ. Если бы междуатомное расстояние было велико по сравнению с нормальным радиусом атома щелочного элемента, то работа χ могла бы быть вычислена с помощью следующего цикла:

1. Удаление иона щелочного элемента из кристалла; необходимая для этого работа равна $\alpha e^2/r_0$.

2. Перевод электрона из бесконечно удаленной точки пространства в нормальное состояние в этом ионе; при этом образуется атом щелочного элемента. Соответствующая работа равна $-I$, где I — ионизационный потенциал атома.

3. Возвращение образовавшегося атома в узел решетки, освобожденный ионом щелочного элемента.

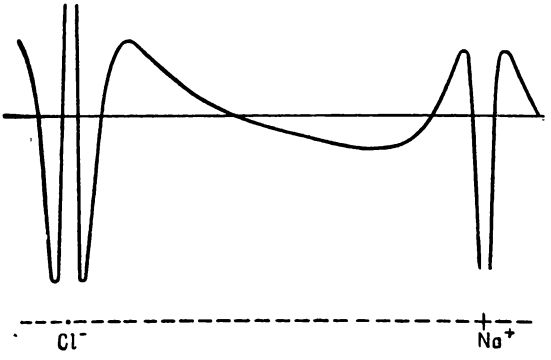
Суммарная работа, необходимая для введения в кристалл избыточного электрона, равна, таким образом,

$$-\chi = \frac{\alpha e^2}{r_0} - I. \tag{4}$$

При этом мы всегда получаем отрицательные значения χ; например, для NaCl: $\frac{\alpha e^2}{r_0} = 8{,}8$ eV, $I = 5{,}12$ eV, так что $\chi = -3{,}7$ eV.

В действительности, однако, радиус атома щелочного элемента ни в коем случае не может считаться малым по сравнению с междуатомным расстоянием. Мы должны поэтому принять во внимание то обстоятельство, что в области, занятой щелочным атомом, потенциал не остается постоянным, как это предполагалось нами при выводе соотношения (4). В действительности электронные орбиты будут перекрываться с окружающими ионами. Кроме того, следует добавить энергию, обусловленную квантовомеханическим „обменным" эффектом, т. е. тем обстоятельством, что электрон может переходить от иона к иону и перемещаться таким образом по кристаллу. Эта энергия слишком велика для того, чтобы ее можно было рассматривать как простую поправку к выражению (4); лучше всего, конечно, вычислить заново энергию электронного состояния такого типа, о котором речь шла выше, в разд. 1 данной главы, введя при этом в рассмотрение волновую функцию, описывающую поведение электрона во всей области пространства, занятой кристаллом.

Точное осуществление этой программы несколько затруднительно. Попытка провести такие расчеты была тем не менее предпринята Тиббсом [14]; полученная им волновая функция иллюстрируется фиг. 24, на которой изображен ее ход вдоль направления (100) в кристалле. Следует отметить, что амплитуды волновых функций в этом случае одного и того же порядка величины в обоих атомах; это значит, что электрон без труда может перейти от одного из ионов Na^+ к следующему иону Na^+ через ион хлора Cl^-. Отсюда следует, что эффективная масса электрона в зоне проводимости того же порядка, что и масса свободного электрона.



Фиг. 24. Волновая функция „добавочного" электрона, введенного в зону проводимости NaCl; функция относится к основному состоянию.

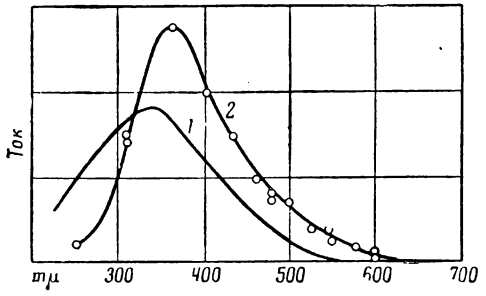
Произведенная при этом оценка энергии показала, что работа — χ, необходимая для перевода электрона из некоторой точки пространства вне кристалла в нижнее состояние зоны проводимости, близка к нулю; эти вычисления не были настолько точными, чтобы можно было выяснить, имеем ли мы при этом дело с положительным или отрицательным значением величины χ. Выражение для энергии электрона в зоне проводимости содержало в этих расчетах значительный отрицательный член, обусловленный поляризацией окружающих ионов.

Для других кристаллов, например кристаллов галогенидов серебра, подобного рода вычисления произведены не были. Можно ожидать, что в этом случае зона проводимости будет расположена ниже и соответственно χ будет иметь большее значение, так как:

1) потенциал ионизации атома такого металла, как серебро, выше потенциалов ионизации атомов щелочных элементов;

2) диэлектрическая постоянная в этом случае больше и, следовательно, поляризационный член должен играть более существенную роль.

Мы видим, таким образом, что эти теоретические вычисления энергии χ, необходимой для удаления электрона из нижнего состояния зоны проводимости в бесконечно удаленную от кристалла точку, не являются достаточно точными. Возможна, однако, экспериментальная оценка [16] величины χ, основанная на измерениях фотоэлектрического тока в кристаллах щелочно-галоидных соединений, окрашенных благодаря присутствию в них частиц коллоидного металла. На фиг. 25 приведены результаты, полученные Джулаем [17] при изучении фотопроводимости кристаллов каменной соли синей окраски, т. е. кристаллов каменной соли, содержащих коллоидные частицы металлического натрия. Кривая *2* дает зависимость величины получаемого при этом фототока от длины волны. В длинноволновой области она сходна с кривой *1*, получаемой для фототока в случае чистой поверхности металлического натрия [15], но смещена, однако, на 0,5 eV в сторону малых значений энергии. Таким образом, энергия светового кванта, необходимая для перевода электрона из кристалла металлического натрия в зону проводимости NaCl, на 0,5 eV меньше работы φ перевода электрона из металлического натрия в вакуум.



Фиг. 25. *1* — фотоэмиссия с чистой поверхности металлического натрия [15]; *2* — фототок в кристаллах NaCl синей окраски, содержащих коллоидные частицы металлического натрия.

Эти опыты могут быть истолкованы с помощью фиг. 67 (см. гл. V), где приводится схема энергетических уровней металла при контакте его с изолятором. Если предполагать этот контакт столь тесным, что электроны проходят совершенно свободно через узкий потенциальный барьер между кристаллом металла и кристаллом соли, то ясно, что работа, необходимая для перевода электрона из металла в зону проводимости, равна $\varphi - \chi$. Таким образом, для NaCl

$$\chi \sim 0{,}5\ \text{eV}.$$

В гл. V и VII мы приводим аналогичные данные о величине χ для кристаллов Cu_2O и AgBr.

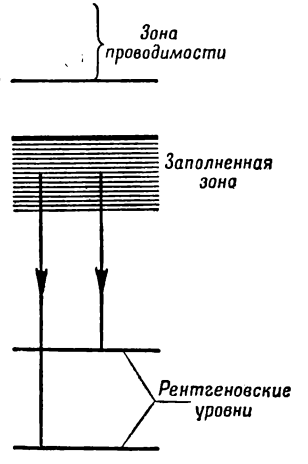
Контактные явления на границе металл — изолятор будут рассмотрены нами подробно в гл. V. Вопрос о степени искажения поверхностных слоев металла и соли и образования в них электрического двойного слоя остается при этом открытым. Двойной слой может возникнуть благодаря непосредственному контакту, существующему при фотохимическом образовании металла из соли. В разд. 7 мы

познакомимся, однако, с иным методом вычисления χ, который в случае NaCl приводит к хорошему согласию с полученным нами здесь результатом.

4. ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ ДЫРКИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

С точки зрения метода объединенных электронов, верхняя заполненная зона щелочно-галоидных кристаллов соответствует внешним p-электронам ионов галоида. Аналогично, в окислах последняя заполненная зона отвечает p-электронам иона кислорода O^{--}. Возникает вопрос о ширине и форме такой заполненной энергетической зоны.

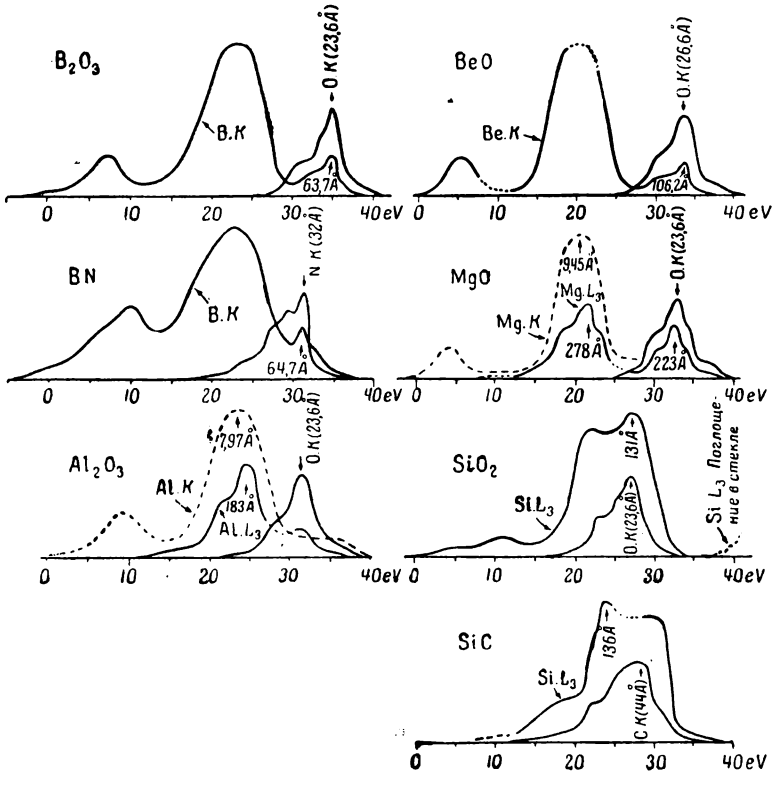
Ответ на этот вопрос, как и в случае металлов [18], может быть получен путем изучения длинноволновой области рентгеновских спектров, возникающих при бомбардировке кристаллов электронами соответствующих энергий. При такой бомбардировке электроны срываются с одного (или большего числа) из внутренних рентгеновских уровней ионов кристалла, а освобождающиеся уровни заполняются затем электронами, переходящими с одного из уровней верхней заполненной зоны при одновременном испускании кванта рентгеновского излучения. Из схемы, приведенной на фиг. 26, ясно, что при переходах электронов из внешних оболочек на внутренний рентгеновский уровень следует ожидать возникновения целой области значений испускаемых квантов энергии; действительно, возможен переход электрона из любого из энергетических состояний, лежащих внутри широкой заполненной энергетической зоны. Найдено, что размеры этой зоны могут быть определены наиболее точным образом путем исследования спектров в области мягких рентгеновских лучей, начиная примерно с 10Å.



Фиг. 26. Схема образования рентгеновских полос испускания изолятора.

В результате процесса испускания в заполненной зоне остается положительная дырка; ширина зоны определяет энергетический спектр этой дырки (см. разд. 2). Эти представления никак не связаны с применимостью или неприменимостью метода объединенных электронов. Ширина зоны представляет особый интерес для оценки „эффективной массы“ (см. разд. 1) положительной дырки. В случае широкой зоны (порядка 10 eV) следует ожидать, что эффективная

масса дырки будет порядка массы свободного электрона или даже значительно меньше; если, однако, мы имеем дело с узкой зоной (шириной ~ 1 eV или меньше), то эффективная масса дырки должна быть значительно больше массы свободного электрона.



Фиг. 27. Рентгеновские полосы испускания некоторых окислов, а также BN и SiC.

Полосы, отмеченные *C. K.*, *O. K.* и *N. K.* являются соответственно *K*-полосами испускания ионов углерода, кислорода и азота. В каждом отдельном случае приведены длины волн (в Å), отвечающие характеристическим точкам полос. Для соединений бора и бериллия приведены *K*-полосы испускания металлических ионов, а для MgO и Al_2O_3 — *K* - [20] и L_3-полосы. Эти полосы, отвечающие положительным ионам, расположены таким образом, чтобы часть первой полосы, обусловленная, по нашему мнению, 2*p*-электронами кислорода, оказалась под *K*-полосой кислорода.

Фиг. 27 иллюстрирует рентгеновские полосы испускания, полученные О'Брайаном и Скиннером [19] для некоторых окислов, а также для BN и SiC. Бомбардировка кристалла электронами приводит к удалению электронов с рентгеновских уровней как ионов кислорода, так и металлических ионов; получаемые при этом по-

лосы испускания соответствуют двум типам переходов, как это показано на фиг. 26. Во всех случаях освобожденные уровни заполняются электронами, переходящими с энергетических уровней, отвечающих ионам кислорода; рентгеновские уровни при этом можно считать резкими. На фиг. 27 для каждого из пяти исследованных окислов резко выраженный максимум, наблюдающийся в правой части спектра, есть K-спектр кислорода, представляющий собой отдельную полосу, ширина которой порядка 10 eV. Он обладает совершенно определенной структурой; из кривых, приведенных на фиг. 27, следует, что, несмотря на некоторое различие деталей, имеет место заметное сходство формы спектров всех этих окислов, обладающих гексагональной кристаллической решеткой. Кристаллы окислов, обладающих кубической решеткой, дают, как это показали О'Брайан и Скиннер, полосы испускания совершенно иной характерной формы. Естественно предположить, что все эти полосы соответствуют уровням шести $2p$-электронов иона кислорода, так как для двух $2s$-электронов вероятности переходов к K-уровню очень малы. Приведем численные значения ширины полос испускания для некоторых окислов с кубической решеткой.

	Li_2O	CaO	SrO	BaO
Ширина полосы (eV) . . .	12,8	10,8	9,2	8,4

На фиг. 27 приведены также K- и L_3-спектры испускания металлических ионов в рассматриваемых окислах. Эти спектры обладают очень сложной структурой, и интерпретация их значительно более затруднительна. Для ковалентных соединений, таких, например, как SiC, они сходны со спектрами испускания, получаемыми для кристаллов, содержащих атомы одного какого-либо элемента. У окислов BeO и MgO ионный характер связи выражен, повидимому, наиболее явно; в остальных случаях мы имеем дело с промежуточным типом связи. У окислов с наиболее четко выраженным ионным типом связи можно отметить две характерные особенности спектров испускания металлических ионов:

1. В случае L_3-спектра иона Mg в MgO наблюдается сходство между высокочастотной областью спектра металлического иона и K-спектром кислорода, получаемым для этого окисла; аналогичный более или менее тесный параллелизм между соответствующими областями спектров наблюдается и в других случаях, в частности, у B_2O_3 и BeO. По этой причине спектры металлических ионов расположены на диаграмме таким образом, чтобы соответствующие полосы оказались под K-полосой спектра кислорода.

2. Во многих случаях наблюдается тенденция к удвоению отдельных полос спектра, например, в случае MgO как сложный L_3-спектр Mg, так и сглаженный K-спектр Mg оказываются двойными с интервалом энергии от 10 до 15 eV.

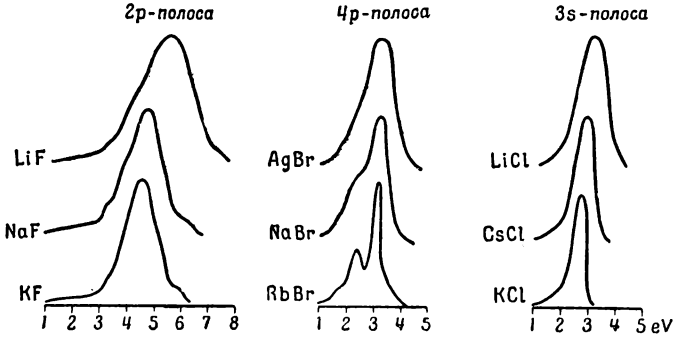
О'Брайан и Скиннер полагают, что широкие размытые полосы, например центральная полоса в спектре BeO, соответствуют $2s$-электронам кислородного иона, которые не могут перейти на K-уровень кислорода, но могут совершить переход в K-оболочку положительного иона, поскольку такой переход обычным правилам отбора не подчиняется. Энергетический интервал между этой полосой и полосой, отвечающей наибольшей энергии, которая почти наверняка соответствует переходам $2p$-электронов кислорода во внутреннюю оболочку иона металла, составляет примерно 10 V; примерно такое же значение имеет и расстояние $2p - 2s$ для свободного иона кислорода. При этом предполагается, что уровни $2s$ обладают конечной шириной, независимо от влияния решетки; в обсуждение механизма этого явления мы здесь вдаваться не будем. Большое наблюдаемое значение интенсивности $2s$-полосы в K-спектре вызывает некоторое удивление. Это, повидимому, означает, что волновые функции, описывающие состояние $2s$, перекрывают области, занятые положительными ионами, в значительно большей степени, нежели волновые функции, отвечающие $2p$-состояниям, несмотря на то, что первым соответствуют меньшие значения энергии; мы имеем здесь дело со своего рода резонансным явлением. В L_3-спектре металлического иона уровни $2s$ выражены слабо.

Мы приходим, таким образом, к заключению, что две части полосы, отвечающей наиболее высокому значению энергии, например в случае BeO, представляют собой несколько искаженные полосы $2p$ и $2s$ отрицательных ионов; первая из них почти точно совпадает с K-спектром кислорода. Остается теперь объяснить повторяемость характерных особенностей формы наблюдаемых полос. О'Брайан и Скиннер полагают, что она обусловлена следующим явлением, сходным с явлением, имеющим место при испускании металлами мягких рентгеновских лучей.

После испускания кванта излучения решетка (помимо дырки, находящейся в зоне валентных уровней) не всегда остается в состоянии с наименьшей возможной энергией: она может при этом остаться в некотором *дискретном* возбужденном состоянии, возникшем в результате вторичного перехода электрона от иона кислорода к соседнему положительному иону. Таким образом, повторение в спектре тех характерных особенностей, которые наблюдаются у полосы с наименьшей энергией, может быть объяснено, если энергия возбужденного состояния кристалла на 10—15 eV превышает энергию его основного состояния. Наличием такого возбужденного состояния решетки объясняют, как мы увидим дальше, возникновение первой ультрафиолетовой полосы поглощения кристалла. Если приведенное выше объяснение правильно, то отсюда следует, что в случае окислов эта полоса поглощения должна отвечать энергии порядка 10—15 eV, т. е. длине волны порядка 1000 Å.

У таких соединений, как Al_2O_3 и SiC, являющихся, повидимому, значительно менее полярными, анализ полос испускания металлических компонент показывает, что $2s$- и $2p$-полосы здесь взаимно перекрываются и сходство спектра со спектром отрицательного иона утрачивается.

Каково бы ни было окончательное объяснение сложной структуры спектров положительных ионов, едва ли можно сомневаться в том, что системе $2p$-уровней отрицательных ионов отвечает K-спектр кислорода. Следует отметить наличие высокочастотной области в полосе испускания кислорода. Такая форма полосы свидетельствует о малости эффективной массы положительной дырки вблизи верхнего края зоны, т. е. в том состоянии, в котором дырка обладает наименьшей энергией; в этом случае эффективная масса дырки должна быть значительно меньше массы свободного электрона [1]. В гл. V, разд. 5, мы приведем некоторые данные, подтверждающие справедливость этого заключения.



Фиг. 28. Полосы испускания для занятых состояний галогенидов металлов, полученные по рентгеновским спектрам испускания (по данным О' Брайана и Скиннера).

На фиг. 28 приведены аналогичные $2p$-полосы испускания некоторых щелочно-галоидных соединений, полученные по соответствующим спектрам испускания. Часть излучения, даваемого отрицательным ионом, О'Брайан и Скиннер приписывают эффекту вторичной ионизации, поэтому соответствующие области спектров на диаграмме опущены. Для фторидов щелочных элементов полосы получены по K-спектрам испускания, а для бромидов — в результате изучения переходов к d-уровню; эти полосы обусловлены, следовательно, шестью p-электронами иона галоида. Для хлоридов

[1] Это связано с тем, что у верхнего края зоны плотность состояний пропорциональна $m^{3/2}$.

полосы определены по $L_{2,3}$-спектру испускания и отвечают, таким образом, двум $3s$-электронам.

Следует отметить, что ширина всех этих полос значительно меньше ширины соответствующих полос испускания, получаемых для окислов. Это значит, что в галоидных соединениях отрицательные ионы, как и следовало ожидать, взаимно перекрываются в значительно меньшей степени, чем в окислах. Из фиг. 28 следует также, то по мере возрастания атомного номера *металлического* иона ширина зоны уменьшается. Это объясняется, повидимому, тем, что чем тяжелее он металла, тем больше его радиус (см. гл. I, разд. 2); следовательно, по мере увеличения атомного номера металлического иона, ионы галоида оказываются все дальше и дальше друг от друга, и поэтому их взаимное перекрытие уменьшается. Аналогичным образом можно объяснить и изменение ширины полос испускания, наблюдаемое у окислов. $2p$-полосы фторидов по характерным особенностям своей формы сходны с полосами испускания окислов. Полосы испускания бромидов щелочных элементов обладают дублетной структурой; она соответствует дублетной структуре спектра атома брома (см. разд. 7).

У RbBr взаимодействие между ионами брома оказывается явно недостаточным для того, чтобы нарушить обычную орбитально-спиновую связь.

В табл. 19 мы приводим наблюдаемые значения ширины p-полосы для некоторых соединений фтора и брома, а также для CsI. В отличие от цифр, приведенных выше для окислов, они представляют собой „полуширину“ полосы. В случае дублетных полос эти данные относятся только к одной компоненте полосы.

Таблица 19

Соединение	LiF	NaF	KF	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	AgBr	CsI
Ширина p-полос, eV	2,1	1,7	1,5	1,2	0,75	0,55	0,45	1,1	0,7

Переходя к теории вопроса, упомянем прежде всего о том, что Слейтер с сотрудниками [21, 22] вычислили волновые функции электронов в заполненной зоне NaCl ($3p$-зоне иона Cl^-). При этом они получили ширину зоны порядка 4,5 eV [1]. В этих расчетах каждый электрон рассматривается как движущийся в некотором электростатическом поле; следует, однако, помнить, что представление о том, что электрон в заполненной или частично заполненной зоне твердого тела находится как бы в электростатическом поле,

[1] См. [22], фиг. 2.

связано с определенным приближением, поскольку взаимодействие данного электрона с остальными электронами не эквивалентно наличию электростатического поля. Сопоставляя этот результат с приведенными выше данными О'Брайана и Скиннера, следует думать, что теоретическая оценка ширины зоны привела к завышенному ее значению. Эвинг и Зейтц [8] произвели аналогичные вычисления ширины $2p$-полосы иона фтора в LiF и получили при этом значение 2,3 eV, что находится в хорошем согласии с опытом.

Опыт показывает, что в случае щелочно-галоидных соединений мы имеем дело с зонами сравнительно малой ширины. В случае узкой зоны, пренебрегая взаимодействием между отрицательными ионами, можно определить положение центра зоны с помощью следующего цикла:

1. Удаление отрицательного иона из кристалла при условии, что окружающие ионы остаются закрепленными в своих равновесных положениях. Необходимая для этого работа равна

$$\frac{\alpha e^2}{r_0} - 6w(r_0) - \frac{1}{2}e\varphi.$$

Здесь α — постоянная Маделунга, r_0 — расстояние между ионами, $w(r_0)$ — энергия отталкивания между ионами и его шестью ближайшими соседями; первые два члена этого выражения представляют собой энергию решетки кристалла W_L, приходящуюся на одну пару ионов; φ — электростатический потенциал в узле решетки удаляемого иона, обусловленный диполями, индуцированными на окружающих ионах. Величина этого потенциала вычислена Моттом и Литтльтоном [23] (см. гл. II, разд. 7).

2. Удаление электрона из отрицательного иона, приводящее к образованию атома галоида; соответствующая работа есть E — электронное сродство атома.

3. Замена одного из атомов галоида в кристалле вновь образовавшимся атомом. Необходимую для этого работу можно считать равной нулю.

Суммируя соответствующие значения энергии, получаем работу

$$\psi = W_L - \frac{1}{2}e\varphi + E, \tag{5}$$

необходимую для удаления электрона из верхней заполненной зоны в некоторую точку вне кристалла. Значения отдельных членов выражения (5), а также получаемые значения ψ приведены в табл. 20.

Если зона столь узка, что шириной ее можно пренебречь, то отношение ψ/h представляет собой низкочастотную границу фотоэффекта с поверхности кристалла.

Таблица 20

ЭНЕРГИЯ ψ, НЕОБХОДИМАЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНА ИЗ ЗАПОЛНЕННОЙ ЗОНЫ В НЕКОТОРУЮ ТОЧКУ ВНЕ КРИСТАЛЛА
(в eV)

Кристалл	W_L	$\frac{1}{2} e\varphi$	E	ψ
NaCl	7,94	$1{,}52_5$	3,75	10,17
KCl	7,18	1,44	3,75	9,49
KBr	6,91	1,43	3,52	9,00

5. ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

А. Захват электронов дефектами решетки

До сих пор речь шла о кристаллах, в которых электростатическое поле есть периодическое поле, создаваемое ионами решетки. Для электрона в зоне проводимости свободное движение по всему объему такого кристалла возможно благодаря тому обстоятельству, что каждой области, занятой любым из положительных ионов, отвечает состояние электрона с совершенно одинаковой минимальной энергией; аналогичным образом, для положительной дырки все отрицательные ионы также отвечают положениям с совершенно одинаковой энергией.

Наличие в кристалле любого рода нарушений, например постороннего атома в твердом растворе, вакантного узла решетки или же трещины, будет приводить к изменению поля внутри кристалла. При обсуждении многих вопросов, рассматриваемых в этой книге, важно знать, может ли электрон оказаться „захваченным“ одним из этих искажений; иными словами, приводит ли такое изменение поля в кристалле к существованию одного или большего числа дискретных энергетических уровней, расположенных *ниже* основного состояния зоны проводимости.

Мы выясним сперва вопрос о числе дискретных стационарных состояний для электронов, находящихся в „потенциальной яме“, рассматривая при этом кристалл как сплошную среду, для которой поле стремится к нулю вне „ямы“. Переход от этого случая к случаю электрона в периодической кристаллической решетке будет рассмотрен нами позднее. Если $V(r)$ — потенциальная энергия электрона в „яме“, то следует выяснить, при каких условиях уравнение Шредингера

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \qquad (6)$$

имеет решения с дискретными значениями энергии, соответствующими связанному электрону.

Легко доказать следующие теоремы:

I. *Если $V(r)$ стремится к нулю быстрее, чем $1/r$, то число состояний конечно и может оказаться равным нулю.* Например, если

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}\exp(-qr), \tag{7}$$

или если

$$V(r) = -D \qquad (r < a)$$
$$= 0 \qquad (r > a),$$

то число состояний конечно и обращается в нуль, когда q велико или a мало.

Поле, в котором электрон движется в области отрицательного иона, имеет форму (7); для неустойчивых ионов (например, иона A^-) стационарных состояний при этом не существует.

II. *В одномерном случае при*

$$V(x) = -D \qquad (-a < x < a)$$
$$= 0 \text{ (для всех остальных значений } x)$$

всегда существует по крайней мере одно стационарное состояние, как бы малы ни были значения D и a.

III. *Если при больших r, $V(r) \sim -e^2/\varkappa r$, где $\varkappa$ — любая положительная константа, то число стационарных состояний бесконечно, независимо от поведения $V(r)$ при малых r* (подобно тому как это имеет место для электрона в атоме). При больших значениях азимутального квантового числа энергия определяется несколько видоизмененной формулой Бора

$$E = \frac{-e^4 m}{2\hbar^2 n^2 \varkappa^2}.$$

Теоремы I и II элементарны и легко могут быть доказаны. Мы приведем здесь доказательство теоремы III, которая весьма существенна для решения некоторых вопросов, рассматриваемых в этой книге. При этом мы ограничимся исследованием случая сферической симметрии. В этом случае уравнение Шредингера (6) приобретает вид

$$\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)r\psi = 0 \tag{8}$$

и мы ищем такое его решение, при котором $r\psi$ обращается в нуль в начале координат и в бесконечности.

Рассмотрим некоторое отрицательное значение энергии E и соответствующее решение уравнения $r\psi$, обращающееся в нуль в начале координат. При достаточно больших значениях r можно заменить $V(r)$ выражением $-e^2/\varkappa r$. Выберем $|E|$ столь малым,

чтобы разность $E - V$ была положительной для той области значений r, где эта замена может быть осуществлена. Пусть r_0 — расстояние, на котором

$$V(r_0) = -E.$$

Рассмотрим два значения r: αr_0 и βr_0, причем

$$\alpha < \beta < 1. \tag{9}$$

В таком случае для значений r, удовлетворяющих неравенству $\alpha r_0 < r < \beta r_0$,

$$E - V > \frac{e^2}{\varkappa \beta r_0} + E.$$

Отсюда следует, что расстояние между двумя соседними корнями функции $r\psi$ меньше, нежели

$$\frac{1}{2}\left\{\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{\varkappa\beta r_0} + E\right)\right\}^{-1/2}.$$

Таким образом, области значений r, определяемой неравенством $\alpha r_0 < r < \beta r_0$, отвечает по крайней мере n корней функции $r\psi$, если только при этом

$$\frac{1}{2}\left\{\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{\varkappa\beta r_0} + E\right)\right\}^{-1/2} < \frac{(\beta - \alpha) r_0}{n}$$

или же если (подставляем значение E)

$$\sqrt{\left\{\frac{\hbar^2\varkappa}{2me^2}\Big/\left(\frac{1}{\beta} - 1\right)\right\}} < \frac{\beta - \alpha}{n} r_0^{1/2}. \tag{10}$$

Значения α и β, согласно (9), могут быть выбраны произвольным образом. Отсюда следует, что при данном значении n неравенство (10) всегда может быть удовлетворено, если только r_0 выбрано достаточно большим, т. е. $|E|$ взято достаточно малым.

Таким образом, при сколь угодно большом значении n всегда может быть найдено решение ψ уравнения (8), ограниченное в начале координат и имеющее n корней. Исследуем теперь решение с n корнями; по мере увеличения энергии решение, ограниченное в бесконечности, должно встретиться раньше, чем появится $(n+1)$-й корень функции. Отсюда следует, что существует бесконечный ряд решений, ограниченных в начале координат и в бесконечности.

Эта теорема может быть обобщена на случай электронов, движущихся в кристаллической решетке, если под $V(r)$ подразумевать *разность* между истинным потенциалом решетки и периодическим потенциалом идеальной решетки. Пусть $U(r)$ — потенциальная энергия электрона в идеальной решетке и, как и прежде,

$$V(r) \sim -\frac{e^2}{\varkappa r}.$$

Мы должны в таком случае показать, что уравнение

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V - U)\psi = 0$$

имеет бесконечный ряд решений, соответствующих связанным состояниям электрона с энергиями, лежащими ниже дозволенной энергетической зоны идеальной решетки.

Пусть E_0 — первый энергетический уровень в одной из возможных энергетических зон. Соответствующее решение $u_0(x, y, z)$ является периодическим с периодом кристаллической решетки. Решение ψ, отвечающее любой другой энергии E в дозволенной зоне, имеет вид

$$\psi = Ae^{i(\mathbf{kr})}u_k(x,y,z) + Be^{-i(\mathbf{kr})}u_k^*(x,y,z),$$

где u_k — также периодические функции. Если разность $(E - E_0)$ мала по сравнению с шириной зоны, то k и E связаны соотношением

$$E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

где m^* — „эффективная масса" электрона в рассматриваемой зоне. Эта теорема справедлива и тогда, когда $E - E_0$ мала и отрицательна; k в таком случае мнимо.

Основываясь на этих свойствах волновой функции, можно доказать точно таким же образом, как и выше, что при малых и отрицательных значениях $E - E_0$ всегда можно найти решения уравнения (8), имеющие любое число корней в дополнение к корням функций u_k и стремящиеся экспоненциально к нулю на больших расстояниях. Таким образом, должен существовать ряд связанных уровней, расположенных ниже зоны проводимости. На больших расстояниях, где $V(r)$ мало, электрон будет вести себя точно так же, как свободный электрон, обладающий массой m^*.

Для уровней с большим значением квантового числа (особенно для уровней с большим значением азимутального квантового числа) характер движения электрона при малых r не играет существенной роли и разность $E - E_0$ будет определяться водородоподобной формулой

$$E - E_0 = -\frac{e^4 m^*}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2\varkappa^2} = -\frac{1}{n^2\varkappa^2}\frac{m^*}{m}\cdot 13{,}53\ \text{eV},$$

где n — целое квантовое число. Для зоны проводимости полярных кристаллов отношение m^*/m, повидимому, порядка единицы.

Эти формулы приводят к следующему важному для нас заключению о характере движения электронов в кристаллической решетке: в поле, создаваемом некоторым посторонним зарядом, электрон ведет себя подобно электрону в вакууме, обладающему соответствующей эффективной массой. Поле решетки будет вызывать периоди-

ческие флюктуации волновой функции электрона; электрону, захваченному полем описанного выше типа, будет, однако, соответствовать совершенно определенная волновая функция, сходная с волновой функцией электрона в изолированном атоме; эта волновая функция может простираться в кристалле на большие расстояния, во много раз превышающие постоянную решетки.

В дальнейшем эта теорема будет использована нами при рассмотрении следующих физических вопросов:

1) определение поля, создаваемого положительным ионом в междоузлии;

2) определение поля вакантного узла решетки, в котором недостает отрицательного иона;

3) определение поля, создаваемого „положительной дыркой“ [1].

Согласно доказанной нами теореме, электрон может быть захвачен любым из этих полей, причем в каждом случае существует бесконечный ряд стационарных состояний, заканчивающийся границей серии. „Положительная дырка“ может быть точно таким же образом захвачена полем отрицательного иона в междоузлии или же полем вакантного узла решетки в котором недостает положительного иона.

Во всех этих случаях электрон можно рассматривать приближенно, как движущийся в поле $e/\varkappa r^2$; здесь $\varkappa$ — соответствующее значение диэлектрической постоянной, об определении которого речь будет итти ниже.

Мы видели, что возбужденным состояниям захваченного электрона отвечает система энергетических уровней, сходная с системой уровней электрона в изолированном атоме. Можно, однако, утверждать заранее, что эти системы уровней будут отличаться друг от друга в двух существенных отношениях. Рассмотрим, например, изолированный атом калия; его ионизационный потенциал равен 4,3 eV, тогда как энергия первого возбужденного состояния составляет всего лишь 1,6 eV; иными словами, ряд возбужденных состояний охватывает в этом случае область шириной 2,7 eV. В кристалле, благодаря наличию множителя $1/\varkappa^2$ в приведенной выше формуле для разности энергий $E - E_0$, возбужденным состояниям должна соответствовать гораздо более узкая область значений энергии.

Мы приходим, таким образом, к представлению о том, что если электрон в кристалле уже находится в своем первом возбужденном состоянии, то требуется лишь незначительная дополнительная энергия для того, чтобы он стал совершенно свободным; эта дополнительная энергия часто может быть получена за счет тепловых колебаний решетки (см. гл. IV, разд. 6).

[1] В идеальном кристалле сочетание электрона и положительной дырки может перемещаться по кристаллу как единое целое. Такое сочетание электрона и дырки называется „экситоном“. К вопросу об экситонах мы вернемся в разд. 6.

Возбужденные состояния электрона в кристалле будут отличаться от возбужденных состояний электрона в изолированном атоме также и в том отношении, что в первом случае радиус орбиты электрона может быть значительно больше. Благодаря тому что силы связи в кристалле слабее, чем в атоме, волновые функции будут в этом случае иметь отличное от нуля значение в гораздо большей области пространства (см. гл. V, разд. 4).

Следует подчеркнуть далее то обстоятельство, что поле $V(r)$ в свою очередь зависит от волновой функции электрона. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим поле вокруг положительного иона, находящегося в междоузлии и обладающего зарядом $+e$, или же поле вокруг вакантного узла решетки, из которого удален отрицательный ион с зарядом $-e$. И в том и в другом случае интенсивность поля равна $e/\varkappa r^2$, где $\varkappa$ — значение диэлектрической постоянной в статических полях. Если электрон захвачен таким полем, то система в целом нейтральна и поле на больших расстояниях отсутствует. Если бы электрон был переведен мгновенно из такого состояния в некоторую удаленную точку на расстоянии r, то он стал бы в результате двигаться в поле $e/\varkappa_0 r^2$, где $\varkappa_0$ — диэлектрическая постоянная, вычисленная в предположении, что ионы остаются в своих нормальных положениях равновесия. Для определения напряженности поля на меньших расстояниях нужно было бы знать волновую функцию электрона. На больших расстояниях от рассматриваемого источника поля среда остается неполяризованной и напряженность поля равна $e/\varkappa_0 r^2$; на малых расстояниях напряженность поля равна $e/\varkappa r^2$; на промежуточных расстояниях поле равно

$$\frac{e}{\varkappa r^2}[1-p(r)]+\frac{e}{\varkappa_0 r^2}p(r),$$

где $p(r)$ — заряд электрона, сосредоточенный в области радиуса r, и потенциал $V(r)$ есть потенциал этого поля. Если ψ — волновая функция электрона, то

$$p(r)=\int_0^r |\psi|^2 4\pi r^2\,dr;$$

поскольку ψ и V связаны друг с другом уравнением Шредингера, они могли бы быть вычислены только с помощью метода самосогласованного поля. Вычисления такого рода до сих пор произведены не были.

Из этих соображений следует, что если электрон совершает оптический переход из одного состояния в другое, то волновая функция конечного состояния определяется потенциалом $V(r)$, отвечающим начальному состоянию. Окружающие ионы будут переходить в новые положения равновесия после акта поглощения. Таким образом, после акта поглощения положение уровней изменится. Этот вопрос рассмотрен подробнее в гл. V, разд. 3.

Б. Поверхностные уровни

Тамм [24, 25, 26] указал впервые, что если идеально периодическое поле обрывается вдоль некоторой поверхности, то этой поверхности будут отвечать связанные уровни, находясь на которых, электрон уже не может двигаться свободно по кристаллу. В нашем случае, если пренебречь квантовомеханическим обменным эффектом, то работа, необходимая для перевода электрона из бесконечно удаленной точки пространства в ион металла, находящийся на поверхности кристалла, равна

$$\frac{\alpha' e^2}{r_0} - I \qquad (\alpha' = 1{,}681), \tag{11}$$

т. е. она *меньше* работы, требуемой для перевода электрона из бесконечности внутрь кристалла. Аналогичным образом, работа, необходимая для удаления электрона из иона галоида на поверхность кристалла, равна

$$\frac{\alpha' e^2}{r_0} + E.$$

Как положительная дырка, так и электрон могут свободно переходить от атома к атому вдоль поверхности кристалла; перемещаться внутри кристалла они смогут, однако, только в том случае, если приобретут дополнительную энергию $(\alpha - \alpha')\, e^2/r_0$. В действительности поверхностные уровни могут лежать значительно ниже, чем это следует из (11). Формула (11) дает то значение энергии, которое имело бы место, если бы электрон был локализован в рассматриваемом узле решетки; в действительности волновая функция электрона простирается за пределы кристалла, где, как это показано на фиг. 23, потенциальная энергия электрона падает ниже того значения, которое она имела бы, если бы ион находился в объеме кристалла.

Нам неизвестны какие-либо вполне определенные экспериментальные данные, подтверждающие существование уровней Тамма; см., однако, гл. VI, разд. 2.

В. Захват электронов идеальной кристаллической решеткой по Ландау

Мы убедились в том, что электрон, будучи введен извне в решетку полярного кристалла, может совершенно свободно переходить от иона к иону и будет вести себя при этом подобно свободному электрону, если только ионы решетки остаются закрепленными в своих положениях равновесия. Если, однако, мы примем во внимание тот факт, что под влиянием электрического поля ионы могут смещаться, то положение дела окажется несколько иным.

Представим себе, что электрон мог бы оставаться связанным с одним и тем же металлическим ионом на протяжении промежутка

времени, большого по сравнению с периодом колебаний иона, равным примерно 10^{-12} сек. В таком случае область кристалла вокруг этого электрона оказалась бы поляризованной; на больших расстояниях от электрона, где атомной структурой кристалла можно пренебречь, сила, приходящаяся на один электрон, равнялась бы

$$\frac{e^2}{\varkappa r^2},$$

где $\varkappa$ — диэлектрическая постоянная. Мы видели (гл. I, разд. 5), что поляризация полярной среды частично обусловлена смещением самих ионов. Если бы ионы оставались неподвижными, то напряженность поля равнялась бы

$$\frac{e^2}{\varkappa_0 r^2}.$$

Следовательно, благодаря смещению ионов, на электрон в кристалле действует сила

$$-\frac{e^2}{r^2}\left(\frac{1}{\varkappa_0}-\frac{1}{\varkappa}\right).$$

Смещение ионов приводит, таким образом, к созданию в кристалле поля, которое стремится удержать электрон в соответствующей области пространства.

Представим себе, что ионы остаются закрепленными в своих смещенных положениях равновесия, тогда как электрон удален из кристалла. В таком случае в кристалле, помимо периодического поля невозмущенной решетки, будет существовать поле, в котором потенциальной энергии отрицательного заряда будет отвечать потенциальная яма рассмотренного нами в п. А разд. 5 типа. Поскольку потенциал этого поля ведет себя в бесконечности как $-1/r$, электрон может оказаться захваченным этой потенциальной ямой; при этом будет существовать целый ряд энергетических уровней, отвечающих связанным состояниям электрона в области ямы.

Если теперь электрон введен в эту потенциальную яму и его энергия принимает одно из квантованных значений, то смещенные положения соседних ионов становятся устойчивыми. Мы получаем, таким образом, устойчивую систему, состоящую из электрона, окруженного поляризованной средой. Такой электрон мы будем называть „электроном, захваченным своей собственной потенциальной ямой". Эти представления впервые были высказаны Ландау [27]; они были затем рассмотрены Гиппелем [28], Герни и Моттом [29], а также другими авторами. Если электрон перемещается по кристаллу, переходя от атома к атому, то *в то же время* и окружающие его ионы должны переходить в новые смещенные положения равновесия. Благодаря большой массе ионов, при низких температурах подобные состояния будут осуществляться очень редко. Отсюда следует, что

подвижность такого электрона должна быть значительно меньше подвижности электрона в зоне проводимости.

Следует подчеркнуть, что если электрон попал в зону проводимости, то, прежде чем он поляризует окружающую среду и окажется в результате захваченным, он будет некоторое время двигаться свободно, так как, вообще говоря, электрон переходит от атома к атому за время, меньшее, нежели 10^{-12} сек., т. е. меньшее, нежели то время, которое требуется для перехода ионов в новые положения равновесия.

Интересно отметить, что такого рода захват электронов должен быть возможным во всех полярных кристаллах, так как потенциал поля, создаваемого смещенными ионами, убывает, как $1/r$. В кристаллах одноатомных веществ это, однако, уже не так. Точечный заряд, находящийся на расстоянии r от нейтрального атома, будет действовать на него с силой, пропорциональной $1/r^4$, так что смещение атомов из их средних положений равновесия также пропорционально $1/r^4$. Поскольку атомы нейтральны, изменение потенциала, вызванное смещением атомов, в свою очередь пропорционально $1/r^4$; из соображений, изложенных в п. А разд. 5, следует, что число стационарных состояний в потенциальной яме в этом случае конечно и может даже оказаться равным нулю.

В литературе часто высказывалось предположение [28, 29], что так называемые „F-центры", исследованные Полем и другими авторами, представляют собой не что иное, как электроны, захваченные идеальной решеткой, как это описано выше. В гл. IV мы покажем, однако, что эта гипотеза неверна и что F-центр, повидимому, представляет собой электрон, захваченный вакантным узлом решетки, в котором недостает отрицательного иона.

Мы не знаем каких-либо определенных экспериментальных доказательств того, что захват электронов идеальной решеткой описанного выше типа может иметь место в действительности. Опыты по изучению фотопроводимости щелочно-галоидных соединений свидетельствуют как будто о том, что электрон, попавший в результате поглощения кванта света в зону проводимости, может быть захвачен тем узлом решетки, в котором уже имеется F-центр (см. гл. IV, разд. 5). Если это так, то это значит, что вероятность захвата электрона одним из сравнительно малочисленных вакантных узлов решетки, в которых недостает отрицательных ионов, значительно превышает вероятность его захвата одним из нормальных узлов решетки.

Тем не менее мы убеждены в том, что теоретические соображения, из которых вытекает необходимость существования процессов захвата электронов идеальной решеткой, правильны; отсутствие подтверждающих их экспериментальных данных вызывает удивление.

Положительные дырки, конечно, также могут захватываться решеткой, как описано выше. В щелочно-галоидных кристаллах и

в галогенидах серебра благодаря большой эффективной массе положительной дырки такого рода процессы должны осуществляться легче, нежели в других случаях.

6. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА НЕМЕТАЛЛАМИ

Спектр поглощения твердого изолятора существенным образом отличается от спектра поглощения свободной молекулы, с одной стороны, и спектра поглощения металла, с другой стороны. Мы можем рассматривать наш кристалл как одну гигантскую молекулу и вычислить энергии его возбужденных состояний, а также вероятности переходов между этими состояниями. Как и в случае молекул, вычисление распадается при этом на два этапа: сперва мы определяем энергию, которой электроны обладали бы в том случае, если бы ядра атомов покоились неподвижно в своих средних положениях равновесия, а затем учитываем колебания ядер. Мы рассмотрим сперва возбужденные состояния, которыми кристалл обладал бы в том случае, если бы ядра покоились в своих старых положениях равновесия, отвечавших им до возбуждения кристалла.

В этом разделе мы ограничимся рассмотрением спектров поглощения чистых кристаллов; для тех длин волн, при которых поглощение является максимальным, коэфициент поглощения очень велик — порядка 10^5 $см^{-1}$. Соответствующие экспериментальные значения коэфициентов поглощения определяются обычно путем изучения явлений поглощения в тонких слоях.

Пайерлс [30, 31, 32] показал впервые, что оптический спектр поглощения идеального непроводящего кристалла, атомы которого предполагаются закрепленными в своих средних положениях равновесия, сходен со спектром поглощения одноатомного газа. Этот спектр состоит из ряда резких линий, заканчивающегося границей серии, за которой лежит область непрерывного поглощения. В этом отношении спектр поглощения неметаллического кристалла резко отличается от спектра поглощения металла, состоящего лишь из одних сплошных полос поглощения.

Наличие отдельных линий в спектрах поглощения неметаллических кристаллов может быть, повидимому, объяснено следующим образом. Для того чтобы произошло поглощение кванта света, необходимо, чтобы электрон мог перейти из заполненной энергетической зоны в свободную зону проводимости. Если световой квант обладает достаточной для этого энергией, то в результате акта поглощения в кристалле появятся свободная положительная дырка и свободный электрон, которые могут двигаться в решетке независимо друг от друга. При этом, однако, вовсе не необходимо, чтобы энергия светового кванта оказалась достаточной для разделения электрона и положительной дырки.

Как мы видели, в поле любого положительного заряда электрону всегда будет отвечать ряд связанных стационарных состояний,

заканчивающийся границей серии. Ряд состояний такого типа должен существовать и в поле, создаваемом положительной дыркой. Или, точнее, поскольку и электрон и положительная дырка обладают эффективной массой одного и того же порядка величины, то системе электрон — дырка будет отвечать ряд стационарных состояний, в которых электрон и дырка движутся вокруг своего центра тяжести. Электрон и положительная дырка могут перемещаться по кристаллу как единое целое или же могут оставаться неподвижными. При данной скорости движения центра тяжести этой системы мы будем иметь, таким образом, ряд стационарных состояний, заканчивающийся границей серии.

Такое соединение электрона с положительной дыркой Френкель назвал „экситоном". Экситон, находящийся в данном возбужденном состоянии, может, как мы видели, либо оставаться неподвижным, либо двигаться по кристаллу, как целое. В последнем случае его импульс будет определяться волновым вектором $\mathbf{k}$, который может принимать все значения между $-\pi/a$ и $+\pi/a$, где a — постоянная решетки. Таким образом, каждому возбужденному состоянию экситона будет отвечать некоторая полоса энергетических уровней кристалла в целом. В случае невозбужденного кристалла возможны, однако, только переходы в одно определенное состояние каждой из этих полос, а именно в то состояние, волновой вектор $\mathbf{k}$ которого равен волновому вектору $\mathbf{q}$ поглощенного кванта. Доказательство этого утверждения будет дано нами ниже.

Мы видим, таким образом, что спектр поглощения неметалла должен состоять из ряда резких линий, заканчивающегося границей серии, за которой начинается область сплошного поглощения. Можно, однако, ожидать, что непрерывный спектр поглощения кристалла, в отличие от спектра поглощения газа, будет обладать определенной структурой по тем же причинам, которыми вызвано наличие определенной структуры коротковолнового края рентгеновского спектра поглощения металлов [1, 33], а именно вследствие эффекта перекрытия энергетических зон электрона, движущегося в кристаллической решетке (см. фиг. 29, *б*).

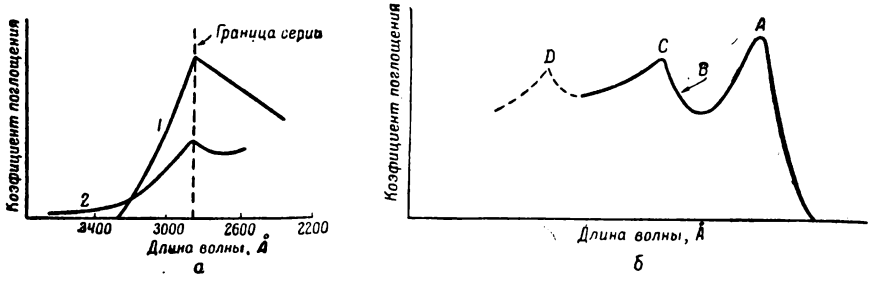
Колебания решетки приводят к расширению линий поглощения и превращению их в полосы поглощения. Даже при абсолютном нуле температуры линии поглощения должны обладать конечной шириной, вызванной наличием нулевых колебаний. По мере повышения температуры, ширина линий поглощения увеличивается.

Фиг. 29, *а* иллюстрирует спектр поглощения паров металла. На фиг. 29, *б* изображен схематически теоретический спектр поглощения неметаллического кристалла; спектры поглощения кристаллов некоторых щелочно-галоидных соединений приведены на фиг. 31.

Во всех приведенных выше рассуждениях мы подходили к рассмотрению вопроса о поглощении света с точки зрения метода объединенных электронов. К этому вопросу можно подойти, однако,

также с иной точки зрения, рассматривая кристалл как состоящий из атомов, лишь слабо взаимодействующих со своими соседями [1].

Обозначим через $\psi_n(x)$ волновую функцию невозбужденного атома, находящегося в n-м узле решетки, а через $\psi'_n(x)$ волновую функцию возбужденного атома. Представим себе теперь, что



Фиг. 29. Спектр поглощения паров металла [2] и неметалла:

а — коэфициент поглощения паров калия: *1* — теоретическая кривая (по Оппенгеймеру [35]); *2* — экспериментальная кривая (по данным Дитборна [36]); *б* — теоретический спектр поглощения изолятора: *А* — линия (или несколько линий) поглощения; расширение линий вызвано колебаниями решетки; *В* — неразрешенные линии, примыкающие к границе серии; *С* — граница серии; слева от *С* сплошной спектр поглощения, структура которого (см. *D*) зависит от поля решетки.

кристалл состоит из $(N-1)$ невозбужденного атома и одного возбужденного. Если возбужденный атом находится в n-м узле решетки, то волновая функция системы приобретает вид [3]

$$\Psi_n(x_1, \ldots, x_N) = \psi_1(x_1) \ \ldots \ \psi'_n(x_n) \ \ldots \ \psi_N(x_N).$$

---

[1] Такая постановка вопроса принадлежит Пайерлсу [30].

[2] Следует отметить, что как для свободных атомов, так и для изоляторов коэфициент поглощения остается конечным на границе серии, хотя плотность электронных состояний меняется пропорционально $\sqrt{E}$, где E — значение энергии электрона после акта поглощения. Вероятность перехода определяется квадратом интеграла

$$\int \psi_0 x \psi_f \, d\tau,$$

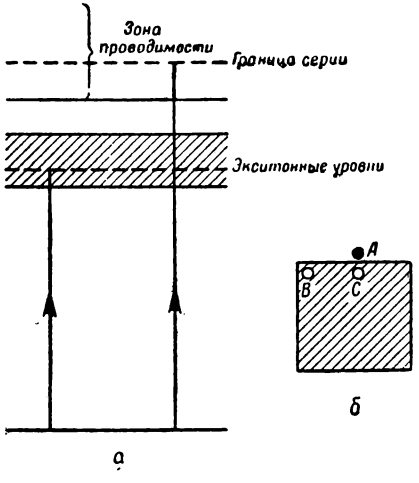
где ψ_0 — волновая функция исходного состояния, ψ_f — волновая функция конечного состояния. Функция ψ_f при этом нормирована таким образом, что в бесконечности она представляет собой плоскую волну e^{ikz}; в начале координат она принимает значение $e^{\pi\alpha/2}\Gamma(1-i\alpha)$ [34]. Здесь $\alpha = e^2/\hbar v$, причем $mv^2/2 = E$. Отсюда

$$\psi^2 = 2\pi\alpha/(1-e^{-2\pi\alpha}) \text{ и } \sim 2\pi\alpha \text{ при } \alpha \to \infty.$$

Таким образом, хотя плотность состояний стремится к нулю, как $E^{1/2}$, вероятность перехода стремится к бесконечности, как $1/E^{1/2}$, так что коэфициент поглощения остается конечным.

[3] Строго говоря, следовало бы записать волновую функцию, антисимметричную по отношению к координатам электронов, но при рассмотрении интересующего нас вопроса это существенной роли не играет.

Эта волновая функция описывает состояние кристалла, в котором возбужден n-й атом. Возбужденный атом может, однако, обменяться своей энергией с одним из соседних атомов, так что в результате, например, $(n+1)$-й атом станет возбужденным, а n-й — невозбужденным. Область возбуждения может, таким образом, перемещаться по кристаллу, не вызывая при этом смещения самих атомов. Перемещающаяся область возбуждения такого рода называется, как мы знаем, „экситоном". Очевидно, что движение экситона не сопровождается возникновением электрического тока.



Фиг. 30. Энергетические уровни кристалла; вертикальными линиями отмечены разрешенные переходы.

Можно показать, что волновые функции, описывающие движение экситонов в кристалле, имеют вид

$$\Psi_k = \sum_n e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}_n)} \Psi_n(x_1, \ldots, x_N),$$

где $\mathbf{r}_n$ определяет положение n-го узла решетки кристалла, $\mathbf{k}$ — волновое число, характеризующее скорость движения экситона. Энергия экситона $W(\mathbf{k})$ зависит от $\mathbf{k}$ и меняется от некоторого максимального до некоторого минимального значения. Зависимость энергии от $\mathbf{k}$ определяется при этом формулой (3) (стр. 85).

Энергетический спектр непроводящего кристалла, содержащего один возбужденный электрон, изображен схематически на фиг. 30, *а*. Он состоит из ряда полос непроводящих уровней (которые могут перекрываться); над ними расположена зона проводимости кристалла.

Исследуем теперь правила отбора, которым подчиняются переходы электронов, происходящие под воздействием света. Если длина световой волны равна $2\pi/q$, то вероятность перехода пропорциональна квадрату интеграла

$$\int \Psi_0(x) \sum_n e^{i(\mathbf{q}\mathbf{x}_n)} \frac{\partial}{\partial x_n} \Psi_k(x)\, dx,$$

где Ψ_0 — волновая функция невозбужденного кристалла, а x — совокупность всех координат. Ясно, что этот интеграл отличен от нуля только при условии

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = 0,$$

которое и представляет собой искомое правило отбора. Так как q мало по сравнению с $1/a$, где a — постоянная решетки, это дает приближенно

$$\mathbf{k} \sim 0.$$

Оптические переходы возможны, таким образом, только в одно определенное состояние каждой из полос. Отсюда следует, что (колебаниями ядер пренебрегаем) спектр поглощения твердого изолятора должен состоять из ряда резких линий, заканчивающегося непрерывной полосой поглощения. Отсюда следует также, что спектр поглощения изолятора сходен со спектром поглощения свободного атома и заметно отличается от спектра поглощения металла, который состоит, повидимому, только из сплошных полос поглощения (см. ниже). Опытные данные, относящиеся к поглощению света изоляторами, будут рассмотрены нами в разд. 7 и 8.

Граница серии в общем случае не отвечает энергии первого уровня зоны проводимости, так как переход из основного состояния является запрещенным. Это ясно из фиг. 30, *б*, на которой показана бриллюэнова зона в k-пространстве для изолятора, обладающего простой кубической решеткой [1]. Первая зона в этом случае обычно занята электронами, а остальные зоны остаются свободными. Если речь идет о первом возможном состоянии в зоне проводимости, то это значит, что в точке B первой зоны находится положительная дырка, а в точке A второй зоны — электрон. Возникновение такого состояния в результате поглощения кванта света отвечает, очевидно, запрещенному переходу; граница серии будет поэтому соответствовать появлению электрона в точке A и дырки в точке C.

Точно таким же образом, экситон с наименьшей возможной энергией должен представлять собой соединение дырки, находящейся в точке B, с электроном в точке A, тогда как первая линия поглощения будет отвечать образованию дырки в точке C, связанной с электроном, находящимся в точке A.

Если энергетический спектр положительных дырок представляет собой полосу шириной в несколько электрон-вольт (как это имеет, например, место у окислов), то в этом случае может существовать широкая полоса экситонных уровней и даже уровней проводимости, лежащая ниже первого оптически разрешенного уровня экситонов. Повидимому, вследствие искажений решетки, а также тепловых колебаний и наличия нулевых колебаний эти переходы не абсолютно запрещены, а лишь маловероятны. Мы попытаемся предположить, что этими переходами обусловлена длинноволновая область спектра поглощения, наблюдаемая у многих изоляторов (см. фиг. 33). Такое предположение объясняет отсутствие соответствующей области в спектре поглощения NaCl (фиг. 33, *г*), так как у щелочно-галоидных соединений ширина заполненной зоны мала (см. разд. 4).

В разд. 4 настоящей главы (см. также гл. V, разд. 5) мы отмечали, что вблизи верхнего края заполненной зоны положительная дырка обладает очень малой эффективной массой. Из формул, приведенных в п. А разд. 5, следует, что энергия диссоциации $E - E_0$ должна быть в таком случае очень малой. Этим можно объяснить отсутствие какой бы то ни было линейчатой структуры длинноволновой области спектра (см. также гл. IV, разд. 6, п. Б).

О характере различия явлений поглощения в металлах и изоляторах нельзя еще пока сделать каких-либо определенных заключений. Приведенные выше результаты вычислений достаточно надежны, если только справедливы следующие сделанные нами допущения:

1. Основное состояние атома или иона не вырождено.

2. Энергия „обменного" взаимодействия между смежными атомами или ионами мала по сравнению с потенциалом возбуждения.

Для металлов с нечетным числом валентных электронов условие (1) места не имеет; условие (2) для металлов вообще не выполняется. Мы уже отмечали в разд. 2, что применение метода Гейтлера — Лондона к металлам весьма затруднительно и что метод объединенных электронов оказался в этом случае гораздо более плодотворным.

Рассмотрим поэтому вопрос о поглощении света металлом с точки зрения последнего метода. Предположим, что в результате поглощения света электрон переходит в одно из незанятых состояний зоны проводимости. Точно так же как и в изоляторе, при этом образуется положительная дырка. Различие между металлом и изолятором заключается в том, что в то время как в изоляторе потенциальная энергия электрона в поле дырки имеет вид $-e^2/\varkappa r$, в металле она определяется выражением вида $-e^2/r \exp(-qr)$, где q — постоянная экранирования [1, 37]. Ответ на вопрос, существуют ли вообще стационарные состояния в поле такого типа, мог бы быть получен лишь в результате подробных вычислений.

На основании изучения оптического поглощения металлов трудно сделать вполне определенное заключение об отсутствии линейчатой структуры спектра поглощения, так как оптические свойства металлов определяются, в основном, не явлениями поглощения, а явлениями отражения. Наиболее непосредственные данные по этому вопросу могли бы быть получены в результате изучения тонкой структуры края полосы рентгеновского спектра поглощения таких металлов, как, например, литий; никаких признаков наличия линий поглощения таким путем, однако, обнаружено не было [38].

7. ПОГЛОЩЕНИЕ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

Необходимо подчеркнуть, что в области собственного характеристического поглощения, где поглощает каждый из атомов кристалла, коэфициент поглощения очень велик — порядка 10^5—10^6 $см^{-1}$.

Измерения коэфициента поглощения в этой области следует поэтому производить на очень тонких пленках.

Ультрафиолетовый спектр поглощения кристаллов щелочно-галоидных соединений был исследован Хильшем и Полем с сотрудниками [39, 40], а также Шнейдером и О'Брайаном [41]. Результаты, полученные Шнейдером и О'Брайаном, приведены на фиг. 31; фиг. 32 иллюстрирует некоторые результаты, полученные другими авторами.

Рассмотрим сначала спектры поглощения фторидов и хлоридов. В связи с соображениями, изложенными в предыдущих разделах, можно утверждать, что второй максимум, наблюдаемый на фиг. 31 в спектрах хлоридов (третий максимум у CsCl), представляет собой границу серии [16].

Для понимания специфических особенностей спектров поглощения бромидов и иодидов необходимо рассмотреть более подробно самый механизм поглощения. В результате поглощения отрицательный ион галоида теряет электрон, превращаясь тем самым в нейтральный атом галоида. Основное состояние атома галоида является, однако, дублетным, причем расстояния между компонентами дублета соответственно равны (в eV):

F	Cl	Br	I
0,03	0,11	0,44	0,94

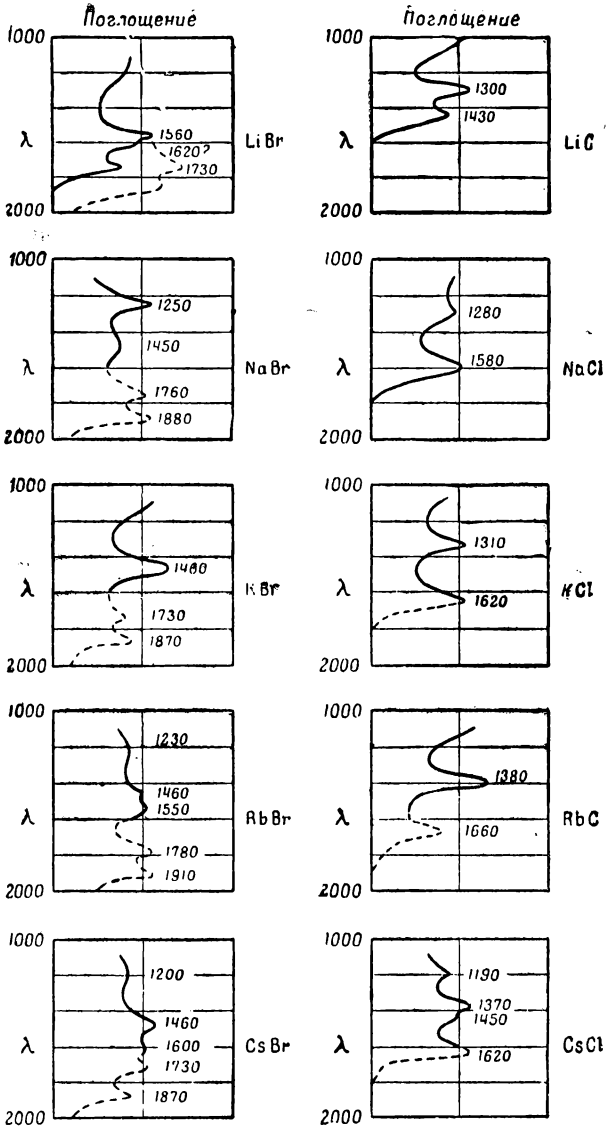
В случае фтора и хлора эти расстояния лежат ниже предела разрешающей способности приборов, с которой мы имеем обычно дело в опытах по изучению явлений поглощения; в случае бромидов и иодидов каждая линия расщепляется на две, как это ясно видно, например, на кривых, приведенных на фиг. 31 для бромидов [1].

Первый максимум во всех этих случаях является дублетным: у RbBr и CsBr дублетной структурой обладает также и второй максимум. У NaBr и KBr второй дублет остается, повидимому, неразрешенным; так как квантовое число j принимает значение $^3/_2$ для нижнего состояния дублета и $^1/_2$ для верхнего состояния, интенсивность первой линии дублета вдвое больше интенсивности второй линии, и граница серии должна была бы лежать, таким образом, на $^1/_3 \times 0{,}44$ eV ниже наблюдаемого максимума.

Предположение о том, что второй максимум, наблюдающийся в спектрах поглощения, отвечает границе серии, было использовано для оценки величины $-\chi$, представляющей собой наименьшее возможное значение энергии электрона в зоне проводимости (см. разд. 3). При вычислениях предполагалось, что ширина заполненной зоны (см. фиг. 28) столь мала, что ею можно пренебречь.

---

[1] Аналогичные дублеты наблюдаются в спектрах поглощения ионов иода в водных растворах; их происхождение было объяснено Франком и Шейбе [42] точно таким же образом.



Фиг. 31. Спектры поглощения щелочно-галоидных соединений, полученные Шнейдером и О' Брайаном при комнатных температурах.

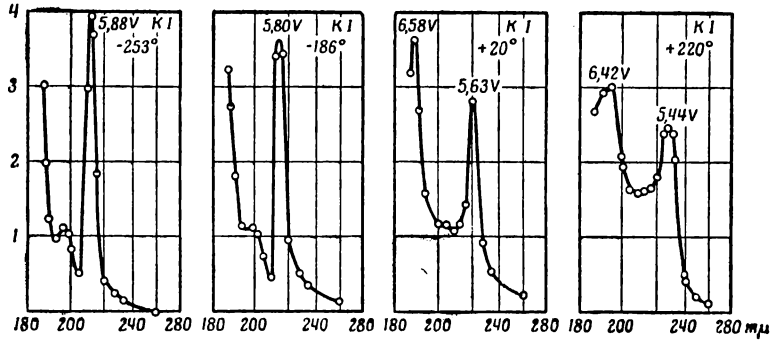
Пунктирные участки кривых построены по опытным данным Хильша и Поля.

Вычисления были произведены с помощью следующего цикла [16]:

1. Удаление электрона из заполненной зоны в некоторую точку вне кристалла при условии, что все ионы остаются при этом в своих обычных положениях равновесия. Мы показали в разд. 4, что необходимая для этого работа равна

$$W_L - \frac{1}{2} e\varphi + E.$$

2. Возвращение электрона в зону проводимости, но в точку пространства, удаленную от „положительной дырки". Соответствую-



Фиг. 32. Спектры поглощения KI; температурная зависимость первой полосы поглощения [40].

щая работа равна $-\chi$. Таким образом, если ν — частота, отвечающая границе серии, то мы получаем

$$h\nu = W_L - \frac{1}{2} e\varphi + E - \chi. \qquad (12)$$

Независимые экспериментальные данные о величине χ имеются только для NaCl; мы определили поэтому с помощью фиг. 31 частоты, отвечающие границам серий, и вычислили по ним значения χ как для NaCl, так и для других соединений. Результаты вычислений приведены в табл. 21. Для NaCl при этом получилось хорошее согласие со значением $\chi = 0{,}5$ eV, приведенным в разд. 3.

Перейдем теперь к вопросу об определении положения первой полосы поглощения. Гиппель [28] и некоторые другие авторы [44, 45] определили положение этой полосы для щелочно-галоидных соединений в предположении, что она обусловлена переходами электронов от ионов галоида к соседним ионам металла. При этом было получено хорошее согласие с опытом. Это свидетельствует, повидимому, о том, что волновая функция электрона, перешедшего в первое возбужденное состояние, заметно отлична от нуля лишь в области

Таблица 21

Кристалл	Положение второго максимума в спектре поглощения		Электронное сродство [43], eV	Энергия решетки [43], eV	$\frac{1}{2}\lvert e\varphi\rvert$ eV	$-\chi$ eV
	Å	eV				
RbF	1 150	10,7	4,15	7,85	...	...
NaCl	1 280	$9{,}6_4$	3,75	7,94	$1{,}52_5$	$-0{,}5_3$
KCl	1 310	$9{,}4_2$	...	7,18	1,44	$-0{,}0_7$
RbCl	1 380	$8{,}9_4$	...	6,97	1,38	$-0{,}4_0$
NaBr	1 450	$8{,}5_1$ $(8{,}3_4)$ *	3,52	7,56	...	...
KBr	1 460	$8{,}4_5$ $(8{,}3_0)$ *	...	6,91	1,43	$-0{,}7_0$
RbBr	1 550	$7{,}9_5$	...	6,66	...	...

* Эти цифры определяют положение границы серии.

кристалла, занятой шестью ближайшими ионами металла. В случае других полярных кристаллов условия могут оказаться, однако, иными, и в общем случае едва ли можно ожидать согласия между опытными данными и теоретическими результатами, полученными таким путем.

Метод вычислений Гиппеля заключается в следующем. Пренебрегая поляризационными эффектами, можно определить работу, необходимую для перехода электрона от иона галоида к соседнему иону металла с помощью следующего цикла:

1. Перевод отрицательного иона из кристалла в бесконечно удаленную точку вне кристалла; необходимая для этого работа равна $\alpha e^2/r_0$.

2. Удаление электрона из этого иона; соответствующая работа есть электронное сродство E.

3. Возвращение в решетку образовавшегося при этом атома галоида; так как последний лишен электрического заряда, то необходимая для этого работа равна нулю.

4. Удаление из кристалла соседнего положительного иона; соответствующая работа равна $(\alpha - 1)\, e^2/r_0$.

5. Добавление электрона к этому положительному иону; работа равна при этом $-I$, где I — потенциал ионизации.

6. Возвращение образовавшегося щелочного атома в кристаллическую решетку.

Суммарная работа равна

$$\frac{(2\alpha - 1)\, e^2}{r_0} + E - I. \qquad (13)$$

Она оказывается при этом несколько большей кванта энергии $h\nu$, отвечающего первой полосе поглощения. Это обстоятельство было приписано наличию взаимодействия между дублетом, образовавшимся при переходе электрона от иона галоида к соседнему щелочному иону, и диполями, индуцированными таким электроном на окружающих ионах. Попытки вычисления этой энергии взаимодействия ψ_{pol} были предприняты Клеммом [45] и Де-Буром [44]. Результаты вычислений приведены в табл. 22; все значения энергии даны в электрон-вольтах.

Таблица 22

Кристалл	$\frac{(2\alpha-1)e^2}{r_0}+E-I$	ψ_{pol}	$h\nu_{вычисл.}$	$h\nu_{набл.}$
NaCl	11,3	1,6	9,7	7,7
KCl	10,9	1,3	9,6	7,6
RbCl	10,5	1,2	9,3	7,4
LiBr	11,1	2,2	8,9	6,67
NaBr	10,4	1,7	8,7	6,50
KBr	10,1	1,4	8,7	6,58
RbBr	9,8	1,4	8,4	6,43
LiI	9,6	2,2	7,4	5,59
NaI	9,2	1,8	7,4	5,39
KI	9,0	1,4	7,6	5,63
RbI	8,8	1,4	7,4	5,55

$h\nu_{вычисл.} = \frac{(2\alpha-1)e^2}{r_0} + E - I - \psi_{pol}$.

$h\nu_{набл.}$ отвечает максимуму первой полосы поглощения.

Наблюдающееся расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями $h\nu$ порядка 2 eV следует связать с наличием взаимодействия между щелочным атомом и окружающими его частицами. Нет ничего удивительного в том, что это взаимодействие может играть существенную роль, поскольку волновая функция щелочного атома отлична от нуля в области пространства, линейные размеры которой превышают расстояния между ионами в решетке кристалла.

Так как ближайшими соседями любого из отрицательных ионов являются шесть положительных ионов и так как энергия электрона, перешедшего из отрицательного иона, будет иметь одно и то же значение в любом из этих шести ионов, то ясно, что электрон не

будет оставаться все время связанным с каким-либо одним из этих ионов. При строго квантовомеханической постановке вопроса следовало бы рассмотреть переходы электрона из его нормального состояния в ионе галоида в такие состояния, в которых он распределен между шестью положительными ионами. Таких состояний имеется шесть; благодаря взаимодействию между атомами всем этим состояниям не будет, конечно, отвечать одно и то же значение энергии. Легко показать, что основное состояние в этом случае невырождено. Волновая функция, описывающая такое состояние, должна иметь отличное от нуля значение в области кристалла, занятой шестью ионами металла, смежными с данным атомом галоида. Эта волновая функция будет обладать симметрией, отвечающей s-состоянию электрона в области, занятой атомом галоида.

Перейдем теперь к рассмотрению полос поглощения, наблюдающихся на фиг. 31 в коротковолновой области спектра. Делались попытки связать наличие этих полос с процессами перехода электронов от ионов галоида к одному из тех металлических ионов, которые являются ближайшими соседями следующего ряда галоидных ионов. Мы не считаем, однако, что специфические особенности спектра поглощения могут быть объяснены столь простым путем, так как нет никаких причин, по которым электрон должен был бы оказаться связанным с одним из этих более удаленных ионов.

Естественнее предполагать, что в таких возбужденных состояниях, которым отвечают большие значения квантовых чисел, электрон и положительная дырка будут двигаться совместно в среде с диэлектрической постоянной $\varkappa_0$ (атомной структурой кристалла мы при этом пренебрегаем). Благодаря тому что переход дырки от иона к иону осуществляется за сравнительно большой промежуток времени, дырка будет обладать значительно большей эффективной массой, нежели электрон, и может считаться практически неподвижной. Расстояния между соответствующими энергетическими уровнями будут при этом определяться точно таким же соотношением, как и в случае водородного атома, с той лишь разницей, что в этом случае формула будет содержать дополнительный множитель $1/\varkappa_0^2$, так как сила взаимодействия между электроном и положительной дыркой равна не e^2/r^2, а $e^2/\varkappa_0 r^2$.

Необходимо отметить, что при вычислениях здесь следует брать значения диэлектрической постоянной $\varkappa_0$, отвечающие излучению с частотами, превышающими частоты остаточных лучей, а не значения статической диэлектрической постоянной, которая, как мы знаем, частично обусловлена смещением ионов. Это заключение связано с принципом Франка—Кондона; за время, отвечающее акту поглощения (примерно 10^{-16} сек), ионы не успевают сместиться. После акта поглощения ионы могут перейти в новые положения равновесия; это обстоятельство не повлияет, однако, на частоту поглощаемого излучения [46].

8. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДРУГИХ ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

На фиг. 33,*а*, *б* и *в* показаны спектры поглощения тонких пленок некоторых галоидных соединений серебра, кадмия и таллия [40], снятые при температуре жидкого воздуха и при комнатной температуре. Эти спектры во многих отношениях отличаются от спектров поглощения кристаллов щелочно-галоидных соединений:

1. Максимумы выражены на них не столь резко, как в случае щелочно-галоидных солей.

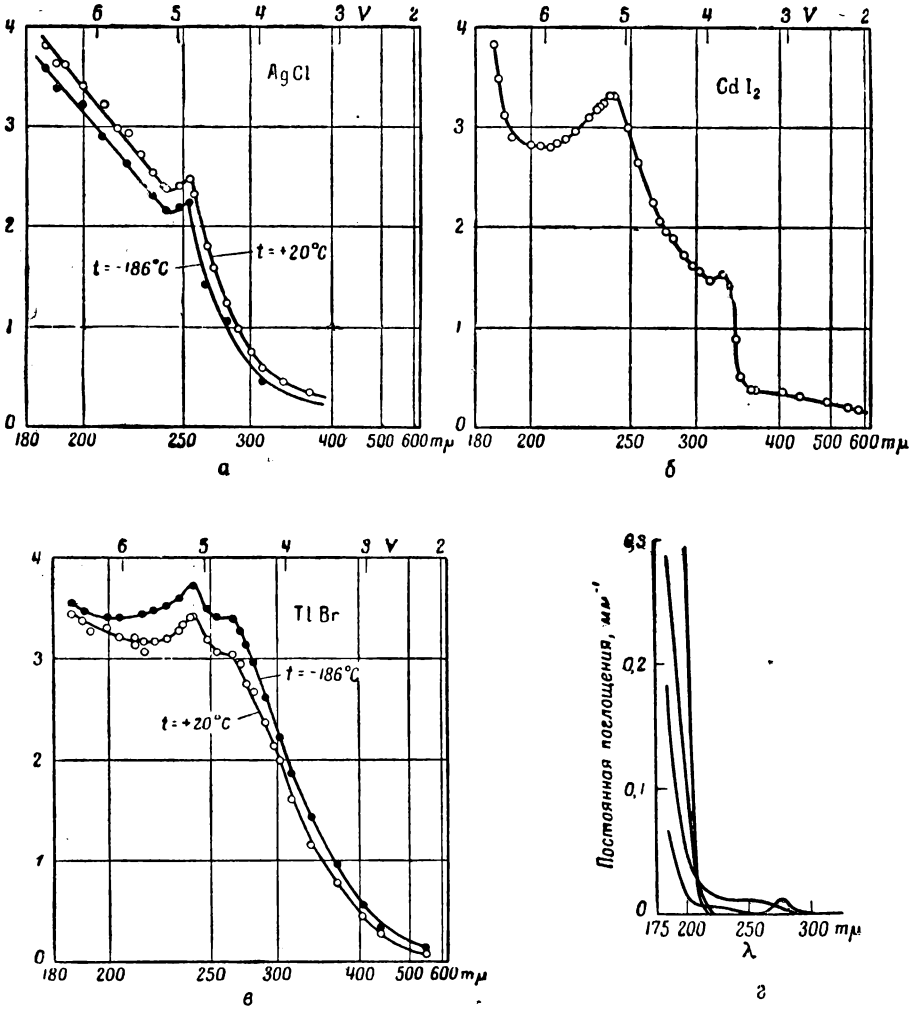
2. В спектрах солей таллия максимумы расположены ближе друг к другу.

3. Спектры поглощения этих веществ обладают значительно более явно выраженной длинноволновой областью, простирающейся в видимую часть спектра. Для сравнения на фиг. 33, *г* показан длинноволновый край ультрафиолетового спектра поглощения для ряда образцов NaCl.

Ко второму замечанию добавим, что кристаллы TlBr обладают более высоким коэфициентом преломления, чем кристаллы щелочно-галоидных соединений, и, следовательно, им отвечают более высокие значения $\varkappa_0$. Из соображений, изложенных в предыдущем разделе, следует, что в этом случае возбужденные состояния должны группироваться у границы серии.

Вопрос о природе длинноволновой области спектра поглощения подвергался неоднократным дискуссиям [47]. Именно эта часть спектра ответственна за активное поглощение, например в фотографических эмульсиях и фосфоресцирующих материалах. Она, повидимому, очень слабо зависит от температуры и поэтому едва ли вызвана тепловыми колебаниями. Возможно, что эта область спектра обусловлена атомами, расположенными на поверхности трещин (см. п. Б разд. 5), или же атомами примеси; существует, однако, иная точка зрения (см. разд. 6), согласно которой часть длинноволновой области спектра поглощения связана с оптически запрещенными переходами; это позволяет объяснить отсутствие такой области у щелочно-галоидных соединений. К вопросу о длинноволновой части спектра поглощения мы еще вернемся в п. Б разд. 6, гл. IV.

О спектрах поглощения окислов известно немногое. В разд. 1 нами были упомянуты некоторые косвенные данные, свидетельствующие о том, что у прозрачных окислов первый максимум ультрафиолетового спектра поглощения отвечает длине волны порядка 1000 Å или же энергии $h\nu$ порядка 10—15 eV. У закиси меди, с другой стороны, согласно соображениям, изложенным в гл. VII, разд. 11, поглощение идеальной решеткой начинается в видимой или близкой ультрафиолетовой части спектра. Это различие может быть объяснено в предположении, что у закиси меди 3*d*-полоса меди лежит



Фиг. 33. Спектры поглощения некоторых полярных кристаллов [40]:
а—AgCl; *б*—CdI_2; *в*—TlBr (постоянная поглощения—в произвольных единицах); *г*—длинноволновый край ультрафиолетового спектра поглощения NaCl.

выше $2p$-полосы кислорода (см. гл. V, разд. 4), так что наименьшая энергия $h\nu$, необходимая для перевода электрона в зону проводимости, в этом случае меньше. Поглощение будет здесь соответствовать переходу иона меди из состояния $(3d)^{10}$ в состояние $(3d)^9(4s)^1$, тогда как в случае прозрачных окислов оно соответствовало бы переходу электрона от иона кислорода к иону металла.

9. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПРИМЕСЯМИ И ЗАХВАТОМ ЭЛЕКТРОНОВ

Любая примесь или дефект решетки будут, вообще говоря, вызывать возникновение новых полос поглощения; однако видимыми эти полосы будут только в том случае, если они лежат в длинноволновой области характеристического спектра поглощения.

Можно различать дефекты решетки следующего типа:

1. *Посторонний отрицательный ион замещает один из отрицательных ионов идеальной решетки.* Если сродство к электрону у такого постороннего иона меньше, чем у ионов идеальной решетки, то это должно привести к возникновению ряда линий (конечной ширины вследствие наличия колебаний решетки), заканчивающихся границей серии. Пример подобного рода рассмотрен в гл. IV, разд. 9, где речь идет о спектре поглощения кристалла KBr, содержащего малые примеси KH. Граница серии может при этом оказаться лежащей в области характеристического поглощения кристалла.

2. *Посторонний положительный ион замещает положительный ион идеальной решетки.* Если ионизационный потенциал постороннего атома металла выше ионизационного потенциала атомов металла, ионы которого образуют данный кристалл, то для перевода электрона из соседнего отрицательного иона в посторонний ион нужно затратить меньшую энергию, чем для перевода его в ближайший ион идеального исходного кристалла [см. уравнение (13)]. При этом в длинноволновой области сплошного спектра поглощения должна появиться новая линия поглощения (см. гл. VI, разд. 4).

3. *Электрон может оказаться захваченным тем узлом решетки кристалла, в котором недостает отрицательного иона.* Это должно привести к появлению спектра того же типа, что и описанные выше; такой случай рассмотрен подробно в гл. IV, разд. 3.

4. *Электрон может быть захвачен полем иона, находящегося в междоузлии.* Это, опять-таки, должно привести к возникновению линейчатого спектра, заканчивающегося границей серии.

5. *Положительная дырка может быть захвачена тем узлом решетки, в котором недостает положительного иона.* У отрицательных ионов, смежных с таким вакантным узлом решетки, будет при этом одним электроном меньше, чем в обычных условиях. Поглощение света переводит электрон из заполненной зоны на имеющийся вакантный уровень; при этом снова возникает линейчатый спектр поглощения, а также спектр сплошного поглощения (см. гл. V, разд. 4).

Следует, однако, отметить, что граница серии всегда может при этом оказаться лежащей в области характеристического поглощения.

6. *Поглощение, вызванное наличием трещин.* Мы видели, что в грубом приближении первая полоса поглощения щелочно-галоидных

кристаллов может быть приписана переходам электрона от иона галоида к соседнему с ним иону металла, и что работа, необходимая для такого перехода [см. уравнение (13)], равна

$$h\nu = \frac{(2\alpha - 1)\, e^2}{r_0} + E - I. \tag{14}$$

Из соображений, изложенных в разд. 3 настоящей главы, следует, что если оба иона находятся на поверхности кристалла, то с той же степенью точности эта работа $h\nu$ равна

$$\frac{(2\alpha' - 1)\, e^2}{r_0} + E - I, \tag{15}$$

т. е. меньше работы (14) на величину

$$\frac{2(\alpha - \alpha')\, e^2}{r_0} \approx 0{,}68 \text{ eV для NaCl.}$$

Аналогичные соображения справедливы и для ионов, расположенных на поверхностях трещин в кристалле. Возможно, что длинноволновая область характеристического спектра поглощения обусловлена поглощением света этими ионами [13].

10. АБСОЛЮТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОЭФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ

Представляет интерес определение абсолютной величины коэфициента поглощения, отвечающего данной концентрации примеси. Предположим, что некоторый примесный центр дает линию поглощения с B-коэфициентом, равным B, и что колебания решетки вызывают расширение линии, причем ширина ее равна $\Delta\nu$. В таком случае, если интенсивность (монохроматического) излучения есть I эрг $\cdot$ см$^{-3}$, то вероятность поглощения кванта за единицу времени равна $IB/\Delta\nu$. Предположим теперь, что на каждый кубический сантиметр кристалла приходится N центров поглощения и что за единицу времени на 1 см^2 поверхности падает n квантов. В таком случае $I = h\nu n/c$ и число квантов, поглощенных в 1 см^3 за 1 сек, равно $IBN/\Delta\nu$. Коэфициент поглощения $\varkappa$ равен, таким образом,

$$\varkappa = \frac{h\nu NB}{c\Delta\nu} \text{ см}^{-1}.$$

Для B мы положим [48]

$$B = \frac{\pi e^2 f}{h\nu m},$$

где f — сила осциллятора для рассматриваемой линии поглощения; в таком случае

$$\varkappa = \frac{\pi N e^2 f}{mc\Delta\nu} \text{ см}^{-1}.$$

Подставляя численные значения e, m, c и полагая $f = {}^1/_2$ и $h\Delta\nu = 0{,}5$ eV, получаем окончательно

$$\varkappa \approx N \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-1}.$$

Сопоставляя этот результат с опытными данными, отметим, что, по данным Поля, кристалл KCl, содержащий 10^{15} центров окрашивания в 1 см^3, обладает коэфициентом поглощения, равным 0,22 см$^{-1}$.

11. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Поглощение кристаллом кванта излучения, частота которого превышает частоту, отвечающую границе серии, приведет к появлению свободного электрона и свободной положительной дырки. Если к кристаллу приложено напряжение, то электрон и дырка должны перемещаться в противоположных направлениях, обусловливая электрический ток. Мы должны поэтому ожидать, что при воздействии излучения соответствующей частоты кристалл будет обладать фотопроводимостью. Опытные данные по фотопроводимости будут рассмотрены нами в гл. IV. Ни в одном из известных случаев наблюдаемое значение фотопроводимости не отвечает предлагаемому здесь простому механизму явления. Для этих длин волн, лежащих в далеком ультрафиолете, коэфициент поглощения очень велик, порядка 10^5—10^6 см$^{-1}$. Излучение проникает поэтому только в поверхностный слой кристалла, и только этот поверхностный слой может быть сделан проводящим. Большая скорость поглощения может лишь частично компенсировать малую толщину проводящего слоя, так как большой скорости поглощения отвечает и большая скорость рекомбинации. Поэтому ожидаемое значение силы тока в этом случае значительно меньше, чем при частотах, которым отвечает меньший коэфициент поглощения, например порядка 1 мм$^{-1}$.

При частотах излучения, лежащих ниже границы серии, электрон и положительная дырка уже не могут быть разделены светом непосредственно. В этом случае не следует ожидать возникновения какой-либо фотопроводимости, во всяком случае при низких температурах. Как мы увидим в гл. IV, разд. 6, в некоторых случаях тепловое движение окружающих атомов оказывается способным разделить электрон и положительную дырку, прежде чем они успеют рекомбинировать.

Смакула [49] освещал щелочно-галоидные кристаллы светом с частотами, отвечающими длинноволновой части полосы поглоще-

ния; как и следовало ожидать, фотопроводимость в этом случае обнаружена не была. При этом наблюдалось, однако, некоторое окрашивание кристалла; это явление будет рассмотрено нами в гл. IV. С другой стороны, кристаллы с большим коэфициентом преломления, такие, например, как AgBr и ZnS, обнаруживают фотопроводимость при воздействии света с частотами, отвечающими длинноволновой области полосы поглощения; причины этого явления будут рассмотрены в гл. IV, разд. 6.

12. СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА ЭЛЕКТРОНА В ИЗОЛЯТОРЕ

В этом разделе мы рассмотрим вопрос о взаимодействии между электроном, находящимся в зоне проводимости неметаллического кристалла, и тепловыми колебаниями решетки. При отсутствии каких-либо особых условий наши результаты будут относиться также и к положительной дырке, образовавшейся в обычно заполненной зоне.

Мы должны рассмотреть здесь два вопроса: определить вероятность того, что электрон, движущийся в данном направлении, окажется отклоненным, и вероятность того, что он приобретет при этом энергию или же потеряет энергию, передав ее решетке. Рассмотрим электрон в зоне проводимости непроводящего кристалла, обладающий энергией E, отсчитанной от дна зоны, и скоростью $u(E)$ [1]. Определим среднее расстояние, которое электрон пройдет в кристалле, прежде чем испытает отклонение, как $l(E)$ — среднюю длину свободного пробега. Если $1/\tau(E)$ есть вероятность отклонения электрона за единицу времени, то $\tau(E)$ может быть названо временем релаксации. τ и l связаны друг с другом соотношением

$$\tau = \frac{l}{u}.$$

Зная τ и l, мы можем определить подвижность $v(E)$ электрона в зоне проводимости (см. разд. 1)

$$v(E) = \frac{e}{m}\tau(E).$$

Если речь идет об электронах, энергии которых распределены по закону Максвелла, как это имеет, например, место в полупроводнике или фотопроводнике, где электроны проводят достаточно

---

[1] Здесь речь идет, конечно, о групповой скорости. Вблизи дна зоны $E = \frac{m^* u^2}{2}$, где m^* — эффективная масса.

много времени в зоне проводимости для того, чтобы успело установиться равновесие, то среднее значение подвижности определится выражением

$$\bar{v} = \int_0^\infty v(E)\, C\sqrt{E} e^{-E/kT}\, dE,$$

где

$$\int C\sqrt{E} e^{-E/kT}\, dE = 1.$$

Что касается скорости потери энергии, то, отклоняясь, электрон всякий раз либо получает от решетки, либо передает ей один квант энергии $h\nu$, где ν — частота колебаний решетки. Величина такого кванта — порядка $^1/_{20}$—$^1/_{40}$ eV. Если p_1 и p_2 обозначают соответственно вероятность получения и вероятность потери электроном кванта энергии при каждом столкновении, то величина

$$h\nu\tau(E)\{p_1 - p_2\}$$

представляет собой скорость потери энергии. Мы можем, таким образом, вычислить скорость, с которой электрон, попавший в зону проводимости с энергией, превышающей $^3/_2\, kT$, будет терять свою энергию.

Теория длины свободного пробега электронов в полярных кристаллах была разработана Фрёлихом [50, 51]. Согласно Фрёлиху, рассеяние электронов в полярном кристалле вызвано в основном их взаимодействием с поляризационными волнами (см. гл. I, разд. 6), т. е. теми колебаниями решетки, при которых положительный и отрицательный ионы движутся в противоположных направлениях, создавая при этом в кристалле поляризационное поле. Это поле обусловливает рассеяние электронов. Так как поляризационное поле определяется спектром колебаний кристалла, то для вычисления средней длины свободного пробега электрона достаточно знать лишь этот спектр колебаний. В этом случае нет необходимости определять поле, действующее внутри ионов.

Для неполярных веществ вычисления такого рода произведены не были. В этом случае следовало бы воспользоваться методами, сходными с методами, применяемыми в теории металлов.

Ниже мы приводим результаты, полученные Фрёлихом в предположении, что кристалл обладает только одной частотой колебания ν.

Время релаксации определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{CE^{1/2}} \begin{cases} 1+2q & (E > h\nu), \\ q & (E < h\nu), \end{cases}$$

где

$$q = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \text{и} \quad \frac{1}{C} = \frac{e^4 m^{1/2}}{2^{1/2}\hbar M \nu a^3}, \qquad \frac{1}{M} = \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-}.$$

M_+ и M_- — массы ионов, a — расстояние между ионами.

Для средней длины свободного пробега мы получаем

$$\frac{1}{l} = \frac{e^4 m}{2E\hbar M a^3 \nu} \begin{cases} 1 + 2q \\ q \end{cases}.$$

Скорость потери энергии равна при этом

$$\frac{h\nu}{C\sqrt{E}}. \tag{16}$$

Относительно этих формул можно заметить следующее:

1. При данном значении энергии E, превышающем $h\nu$, средняя длина свободного пробега электрона не стремится к бесконечности по мере понижения T до нуля. Это связано с наличием нулевых колебаний; электрон всегда может оказаться отклоненным, потеряв при этом квант энергии, даже при наиболее низких температурах [1].

2. При энергиях E порядка нескольких электрон-вольт средняя длина свободного пробега — порядка 10^{-5} и 10^{-6} см, как в металлах; по мере уменьшения энергии средняя длина свободного пробега, однако, убывает, и если T сравнимо с $h\nu/k$, то она достигает значений порядка междуатомного расстояния. При таких коротких свободных пробегах приближенные методы, использованные для получения приведенных выше формул, становятся уже неприменимыми. Однако если $T \ll h\nu/k$, то множитель q очень мал, так что если $E \ll h\nu$, то средняя длина свободного пробега снова приобретает большие значения.

Таким образом, в настоящее время мы можем вычислить подвижность электронов в состоянии теплового равновесия только при условии $T \ll h\nu/k$.

При условии $T < h\nu/k$ для энергий электрона, меньших нежели $h\nu$, Фрёлих и Мотт [51] получили следующую формулу для средней длины свободного пробега:

$$l = \frac{3(\varkappa - \varkappa_0 + 1)}{\varkappa - \varkappa_0} \left(\frac{E}{h\nu}\right)^{1/2} a_0 (e^{h\nu/kT} - 1). \tag{17}$$

[1] В металлах при абсолютном нуле электроны занимают свои наинизшие квантовые состояния; поэтому в металлах рассеяние электронов с потерей энергии при абсолютном нуле невозможно.

Здесь $\varkappa$ и $\varkappa_0$ — значения диэлектрической постоянной в статическом и высокочастотном полях, определенные нами в гл. I, разд. 5, а

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m^* e^2},$$

где m^* — эффективная масса электрона. Если $m^* \sim m$, то

$$a_0 \sim 0{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Среднее значение l для электронов, находящихся в состоянии теплового равновесия, равно, таким образом,

$$\bar{l} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{\varkappa - \varkappa_0 + 1}{\varkappa - \varkappa_0} a_0 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{1/2} (e^{\Theta/T} - 1) \qquad (18)$$

($\Theta = h\nu/k$), а среднее значение подвижности

$$\bar{v} = 2 \sqrt{\frac{3}{\pi m k \Theta}} \frac{\varkappa - \varkappa_0 + 1}{\varkappa - \varkappa_0} e a_0 (e^{\Theta/T} - 1). \qquad (19)$$

При этом под частотой ν следует подразумевать не частоту оптических колебаний ν_t, а частоту продольных колебаний, определяемую соотношением (см. гл. I, разд. 6)

$$\nu^2 = \nu_t^2 + \frac{e^2}{\pi M \Omega},$$

где Ω — объем единичной ячейки. Для солей и окислов Θ лежит обычно в интервале от 300 до 800°.

При $T = \Theta$ мы получаем $\bar{l} \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см; однако при этой температуре формула (18) для точного вычисления средней длины свободного пробега уже непригодна и может быть использована лишь для определения порядка величины $\bar{l}$. По мере уменьшения T, $\bar{l}$ и $\bar{v}$ быстро возрастают как $e^{\Theta/T}$. Зависимость $\bar{l}$ и $\bar{v}$ от T иллюстрируется фиг. 66 (стр. 192). Вычислять $\bar{l}$ при значениях T, превышающих Θ, мы не умеем.

Приведенные здесь теоретические формулы сопоставлены с опытными данными в гл. V, разд. 5 (см. также гл. IV, разд. 5).

Как и в случае металлов, присутствие чужеродных ионов в твердом растворе приводит к уменьшению средней длины свободного пробега электронов; этот вопрос обсуждается подробно в гл. V, разд. 13.

В заключение рассмотрим процессы, при которых электрон, находящийся в зоне проводимости и обладающий тепловой энергией, может оказаться захваченным примесным или каким-либо иным центром, упомянутыми нами выше в п. А и Б разд. 5.

Прежде всего следует заметить, что непосредственный переход электрона из зоны проводимости в любое из состояний в примесном центре, сопровождающееся излучением, маловероятен. В тех случаях, когда наблюдается люминесценция, электрон, повидимому, сперва попадает в возбужденное состояние на примесном центре, а затем уже излучает в результате перехода в основное состояние. При первоначальном захвате электрона в возбужденное состояние энергия передается решетке в форме тепла.

Теория вопросов обмена энергией между электронами и колебаниями решетки, как это будет показано в гл. VI, разд. 3, находится в не вполне удовлетворительном состоянии. Мы можем, тем не менее, с уверенностью предполагать, что электрон чаще теряет энергию порядка $h\nu$ ($\sim {}^1/_{30}$ eV), возбуждая при этом квант колебательной энергии, нежели большие количества энергии. Таким образом, независимо от того, имеет ли место излучение, нормальным процессом захвата электрона является его захват в возбужденное состояние примесного центра с последующим переходом в основное состояние.

Обозначим через σ эффективное сечение для захвата электрона в возбужденное состояние. Пусть, далее, B — вероятность того, что за единицу времени электрон покинет это состояние, и A — вероятность перехода электрона за единицу времени в основное состояние. Если $B \gg A$, то электрон должен в среднем подвергаться процессу захвата B/A раз, прежде чем он, наконец, попадает в основное состояние.

В гл. IV (стр. 154) мы покажем, что σ — порядка 10^{-15} см^2, т. е. того же порядка, что и поперечное сечение атома. В п. А разд. 6 гл. IV будет также рассмотрен вопрос о зависимости вероятности B от температуры для одного из частных случаев. A должно быть порядка 10^8 сек$^{-1}$ для разрешенных переходов и несколько меньше для запрещенных переходов (см. гл. VI, разд. 3). Величина σ не должна обладать резкой температурной зависимостью.

Воспользовавшись законом детального равновесия, мы можем установить соотношение между величинами B и σ. При этом можно ограничиться рассмотрением одного какого-либо состояния захваченных электронов. Предположим, что в кристалле имеется N примесных центров и N электронов, причем n электронов находится в зоне проводимости, а $(N-n)$ — на примесных центрах. В таком случае, в стационарном состоянии

$$n^2\sigma = (N-n)\,uB,$$

где u — средняя скорость электронов. При этом [см. гл. V, уравнение (7)]

$$\frac{n^2}{N-n} = \left\{\frac{2\pi mkT}{h^2}\right\}^{3/2} e^{-E/kT},$$

где E — энергия, необходимая для удаления электрона из примесного центра в зону проводимости. В результате, подставляя $^1/_2 mu^2 = {}^3/_2 kT$, получаем

$$\frac{B}{\sigma} = \frac{2\pi m (kT)^2}{h^3} \sqrt{6\pi}\, e^{-E/kT}.$$

Эта формула будет использована нами в п. А разд. 6, гл. IV. При $\sigma \sim 10^{-15}$ см^2, $B = 1{,}5 \cdot 10^{11} e^{-E/kT}$ сек$^{-1}$.

Дополнение ко второму изданию

Согласно одному из наиболее существенных заключений теории поглощения света в щелочно-галоидных кристаллах, поглощение в области первой ультрафиолетовой полосы должно приводить к образованию экситонов и, следовательно, не должно сопровождаться возникновением фотопроводимости. В то же время поглощение в области второй полосы должно высвобождать электроны и создавать ток. Это предсказание теории было подтверждено опытами Фергюсона [52], который установил, что в случае NaCl фототок возникает примерно при 2800 Å, что, как это следует из табл. 21, отвечает максимуму второй полосы поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.
2. А. Вильсон, Квантовая теория металлов, М. — Л., 1941.
3. R. H. Fowler, Statistical Mechanics, 2-е изд., Cambridge, 1936.
4. W. Heitler und F. London, Zs. f. Phys. **44**, 455 (1927).
5. E. Stoner, Magnetism and Matter, London, 1934.
6. G. E. Kimball, Journ. Chem. Phys. **3**, 560 (1935).
7. W. Shockley, Phys. Rev. **50**, 754 (1936).
8. D. H. Ewing and F. Seitz, Phys. Rev. **50**, 760 (1936).
9. J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc. **25**, 668 (1929).
10. E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
11. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A), **134**, 277 (1932).
12. J. E. Lennard-Jones and B. M. Dent, Trans. Farad. Soc. **24**, 92 (1928).
13. K. F. Herzfeld, Zs. f. phys. Chem. **105**, 320 (1923).
14. S. R. Tibbs, Trans. Farad. Soc. **35**, 1471 (1939).
15. A. L. Hughes and L. A. Du Bridge, Photoelectric Phenomena, New York, 1932.
16. N. F. Mott, Trans. Farad. Soc. **34**, 500 (1938).
17. Z. Gyulai, Zs. f. Phys. **35**, 411 (1926).
18. H. W. B. Skinner, Reports on Progress in Physics **5**, 257 (1938).
19. H. M. O'Bryan and H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. (A).
20. H. Karlsson und M. Siegbahn, Zs. f. Phys. **88**, 76 (1934).
21. J. C. Slater and W. Shockley, Phys. Rev. **50**, 705 (1936).
22. W. Shockley, Phys. Rev. **50**, 754 (1936).
23. N. F. Mott and M. J. Littleton, Trans. Farad. Soc. **34**, 485 (1938).
24. И. Тамм, Zs. f. Phys. **76**, 849 (1932); Phys. Zs. d. Sowjetunion **1**, 733 (1932).
25. E. T. Goodwin, Proc. Cambr. Phil. Soc. **35**, 205 (1939).
26. W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 317 (1939).
27. Л. Ландау, Phys. Zs. d. Sowjetunion **3**, 664 (1933).
28. A. Hippel, Zs. f. Phys. **101**, 680 (1936).

29. R. W. Gurney and N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **49**, 32 (1937); N. F. Mott, Nature **139**, 951 (1937).
30. R. Peierls, Ann. d. Phys. **13**, 905 (1932).
31. Я. Френкель, Phys. Rev. **37**, 17 (1931); Phys. Zs. d. Sowjetunion 8, 185 (1935); **9**, 158 (1936).
32. G. H. Wannier, Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
33. H. Jones and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), **162**, 49 (1937).
34. Н. Мотт и Г. Месси, Теория атомных столкновений, Л. — М., 1936.
35. J. R. Oppenheimer, Zs. f. Phys. **41**, 268 (1927).
36. R. W. Ditchburn, Proc. Roy. Soc. (A), **117**, 486 (1928); Zs. f. Phys. **107**, 719 (1937).
37. N. F. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc. **32**, 281 (1936).
38. H. W. B. Skinner and J. E. Johnston, Proc. Roy. Soc. (A), **161**, 420 (1937).
39. R. Hilsch und R. W. Pohl, Zs. f. Phys. **59**, 812 (1930).
40. H. Fesefeldt, Zs. f. Phys. **64**, 623 (1930).
41. E. G. Schneider and H. M. O'Bryan, Phys. Rev. **51**, 293 (1937).
42. J. Franck und G. Scheibe, Zs. f. phys. Chem. **139**, 22 (1928).
43. М. Борн и М. Гёпперт-Мейер, Теория твердого тела, М. — Л., 1938.
44. J. H. de Boer, Electron and Emission Phenomena, Cambridge, 1935.
45. W. Klemm, Zs. f. Phys. **82**, 529 (1933).
46. R. Landshoff, Phys. Rev. **55**, 631 (1939).
47. F. Seitz, Trans. Farad. Soc. **35**, 98 (1939).
48. Handb. d. Phys. **24**/1, 430 (1933).
49. A. Smakula, Zs. f. Phys. **63**, 762 (1930).
50. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. (A), **160**, 230 (1937).
51. H. Fröhlich and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), **171**, 496 (1939).
52. J. N. Ferguson, Phys. Rev. **66**, 220 (1944).

Глава IV

ЦЕНТРЫ ОКРАШИВАНИЯ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ЯВЛЕНИЯ

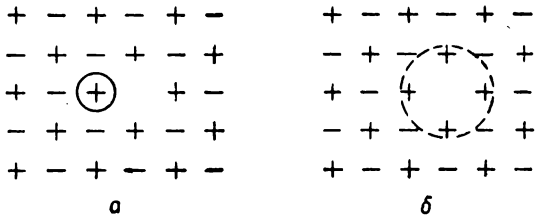
1. КРИСТАЛЛЫ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

В результате нагрева в парах одного из составляющих их элементов многие полярные соли приобретают избыток этого элемента сверх стехиометрии. Например, при нагревании щелочно-галоидного кристалла в парах соответствующего щелочного элемента в кристалле появляется избыток щелочного металла и в то же время он приобретает густую окраску. Следует выяснить в связи с этим, как могут распределяться частицы избытка металла в решетке полярного кристалла. В этом разделе мы ограничимся рассмотрением тех случаев, когда избыточный металл присутствует в решетке в атомном состоянии; свойства кристаллов, содержащих коллоидные частицы металла, рассматриваются нами в гл. VII.

Первая возможность заключается в том, что добавочные атомы металла занимают положения в междоузлиях. На первый взгляд такое предположение может показаться неправдоподобным по тем причинам, что атом, вообще говоря, чересчур велик, чтобы поместиться в междоузлии. Если, однако, междоузлие занято положительным ионом, то, как мы видели в гл. III, разд. 5, электрон может оказаться захваченным полем этого иона. Спектр поглощения такого электрона, а также энергия, необходимая для его удаления из поля, создаваемого ионом, в зону проводимости кристалла, не связаны при этом непосредственно со спектром поглощения и ионизационным потенциалом соответствующего свободного атома. В гл. V, разд. 4, мы убедимся в том, что „орбита“ такого захваченного электрона может во много раз превышать диаметр свободного атома. Правильнее поэтому говорить об ионе в междоузлии и электроне, захваченном этим ионом (или электронах), нежели об атоме в междоузлии.

Второй способ, которым избыток металла может быть введен в решетку ионного кристалла, заключается в следующем. Мы убедились в том, что кристалл стехиометрического состава в тепловом равновесии при любой температуре T всегда содержит некоторое количество вакантных узлов решетки („дефекты по Шоттки“). При этом обычно вакантные узлы противоположного знака присутствуют в равном количестве. Если, однако, число вакантных узлов решетки, в которых недостает отрицательных ионов, превышает число вакантных узлов, в которых отсутствуют положительные

ионы, то кристалл содержит избыток металла. Для соблюдения условия электрической нейтральности кристалла при этом необходимо, чтобы соответствующее число узлов решетки, в которых отсутствуют отрицательные ионы, содержало по добавочному электрону. Как мы уже видели (гл III, разд. 5), вакантные узлы решетки действительно могут захватывать электроны. Орбита такого вакантного узла может охватывать (для решетки каменной соли) область, занятую шестью ближайшими металлическими ионами (фиг. 34, *б*). Удобнее, однако, представлять себе электрон локализованным на одном из металлических ионов, смежных с данным



Фиг. 34. Два способа описания F-центра:

а — атом щелочного элемента занимает узел решетки, смежный с вакантным узлом, в котором недостает отрицательного иона; *б* — электрон связан с шестью ионами металла, смежными с данным вакантным узлом решетки.

вакантным узлом решетки (фиг. 34, *а*). Таким образом, при наличии в кристалле избытка металла металлические ионы, смежные с вакантными узлами решетки, в которых недостает отрицательных ионов, оказываются частично замещенными атомами металла.

Образования такого рода мы будем называть F-центрами, предвосхищая тем самым гипотезу (см. разд. 2) о том, что они могут быть отождествлены с F-центрами, исследованными экспериментально Полем и его сотрудниками.

Вопрос о механизме возникновения F-центров при нагревании кристалла в парах металла мы оставим открытым до разд. 8 настоящей главы.

Отметим, что совершенно аналогичным образом кристаллы солей могут содержать также избыток электроотрицательной компоненты, если в них имеются вакантные узлы решетки, освобожденные положительными ионами, причем у одного из смежных с этими узлами отрицательных ионов недостает электрона [1].

Имеются, таким образом, два возможных способа, которыми атомы избыточного металла или атомы избытка электроотрицательной компоненты могут распределяться в решетке кристалла.

---

[1] В качестве примера можно упомянуть о кристаллах закиси меди, содержащих избыток кислорода, см. гл. V, разд. 4.

При этом энтропия кристалла, содержащего n добавочных атомов, в обоих случаях практически одинакова. Если атомы избыточной компоненты занимают места в междоузлиях, то энтропия равна

$$k \ln \frac{N!}{n!\,(N-n)!},$$

где N — число междоузлий. Во втором случае она равна

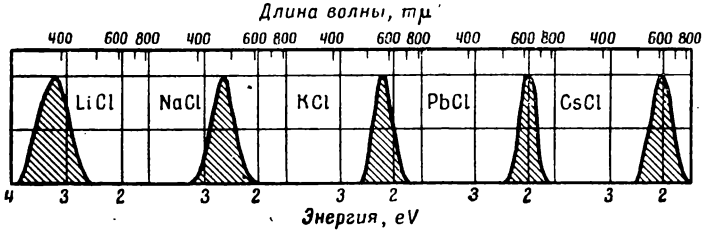
$$k \ln \frac{(N+n)!}{n!\,N!},$$

где N — число пар ионов. Поскольку обычно $n \ll N$, то как в том, так и в другом случае энтропия кристалла равна

$$-Nkc \ln c \quad \left(c = \frac{n}{N}\right).$$

2. МОДЕЛЬ ЦЕНТРОВ ОКРАШИВАНИЯ

Как было упомянуто выше, при нагревании в парах соответствующего щелочного металла щелочно-галоидный кристалл приобретает густую окраску, желтую в случае кристаллов каменной соли, синюю — в случае KCl и т. д. Это окрашивание обусловлено наличием характерной полосы поглощения, максимум которой лежит в видимой части спектра или же очень близко от нее (фиг. 35).



Фиг. 35. Полосы поглощения центров окрашивания при 20° С.

Химические методы анализа показали [1], что такие кристаллы содержат также избыток щелочного металла, доля которого достигает одной десятитысячной.

Свойства этих окрашенных кристаллов были изучены весьма детально Полем и его сотрудниками [2]; полученные ими результаты позволяют создать почти полную теоретическую картину явлений, имеющих при этом место в щелочно-галоидных кристаллах. Мы обсудим здесь эти вопросы подробно, отчасти в связи с тем, что они представляют самостоятельный интерес, отчасти потому, что это поможет нам понять свойства более сложных веществ, имеющих техническое значение (люминесцентные порошки, полупроводники и т. д.).

Полосы поглощения, изображенные на фиг. 35, Поль назвал F-полосами, а соответствующие центры поглощения — F-центрами (немецкий термин „Farbzentren“, или „центры окрашивания“).

F-полоса обусловлена электронным переходом, связанным каким-то образом с наличием в кристалле избытка металла. Мы видели, что имеются два возможных способа распределения атомов избыточного металла в решетке кристалла. Электрон, ответственный за возникновение F-полосы, может, следовательно, быть либо валентным электроном нейтрального атома, находящегося в междоузлии, либо электроном, замещающим отрицательный ион в вакантном узле решетки. Мы считаем, что правильно второе предположение. Одним из доказательств этого может служить тот факт, что аналогичная F-полоса может быть также получена и у щелочно-галоидных кристаллов нормального стехиометрического состава при облучении ненагретых кристаллов рентгеновскими лучами. F-полоса, полученная этим методом, имеет точно такую же форму, как и полоса, возникающая при введении в кристалл избытка металла; однако максимальная интенсивность поглощения при этом гораздо меньше. Электроны, покидающие ионы решетки под воздействием рентгеновских лучей, будут попадать на уровни проводимости и захватываться вакантными узлами решетки, в которых недостает отрицательных ионов; некоторое число таких вакантных узлов, как мы знаем, находится в решетке в „замороженном“ состоянии (см. гл. II, разд. 5). Максимальная интенсивность поглощения при этом больше в кристаллах, подвергавшихся предварительной деформации; поскольку смещение частей кристалла вдоль плоскостей скольжения сопровождается заметным локальным нагреванием, за которым следует быстрое охлаждение, естественно, что такой процесс будет приводить к увеличению числа „замерзших“ дырок в кристалле.

Интересно отметить в связи с этим, что кристаллы, которые приобрели окраску под воздействием рентгеновских лучей, могут быть обесцвечены путем облучения их светом, поглощаемым в F-полосе, причем освещение в любой части полосы вызывает исчезновение всей полосы. Это свидетельствует о том, что в любом кристалле все F-центры совершенно одинаковы; F-полоса не является результатом взаимного наложения каких-либо отдельных полос, отвечающих центрам различного рода. Как мы увидим ниже, при поглощении F-центром кванта света захваченный электрон становится обычно свободным и переходит в зону проводимости. В случае кристалла, который был окрашен путем облучения рентгеновскими лучами, при этом появляется вероятность возвращения электрона в один из тех нейтральных галоидных атомов, которые образовались в кристалле под воздействием рентгеновских лучей. В результате в решетке вновь появляются отрицательные галоидные ионы, и кристалл возвращается в свое первоначальное прозрачное состояние. Такое

обесцвечивание, конечно, не может иметь места в тех кристаллах, окрашивание которых вызвано лишь наличием избытка металла; окраска таких кристаллов является стойкой.

F-полоса может быть получена также и другими методами: в результате облучения кристалла в ультрафиолетовой области или же путем бомбардировки катодными лучами. Вопрос об окрашивании кристаллов под воздействием облучения в ультрафиолетовой области будет рассмотрен нами в разд. 9. *F*-полоса, создаваемая катодными лучами, оказывается более устойчивой, нежели *F*-полоса, возникающая при воздействии рентгеновских лучей или же света. Происходит это потому, что при бомбардировке катодными лучами некоторые галоидные атомы покидают кристалл, в результате чего в нем создается стехиометрический избыток металла.

В последние годы внимание большинства исследователей было сосредоточено в основном на изучении кристаллов, приобретающих устойчивую окраску в результате нагревания в парах соответствующих щелочных металлов. В этой главе при упоминании об *F*-полосе мы будем поэтому иметь в виду кристаллы, содержащие избыток щелочного металла.

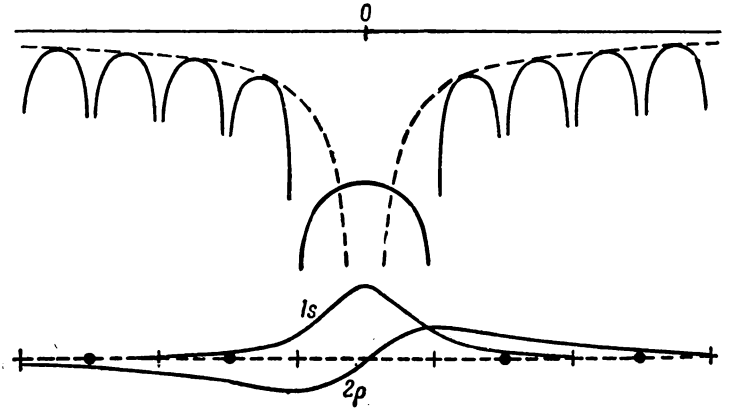
В щелочно-галоидных кристаллах как положительные, так и отрицательные ионы обладают замкнутыми электронными оболочками (типа электронных оболочек благородных газов), содержащими четное число электронов. Такие кристаллы являются поэтому диамагнитными [3]. Рассмотрим, однако, кристалл с *F*-центрами, содержащий избыток металла. Последний присутствует в кристалле в виде добавочных положительных ионов; каждый *F*-центр содержит при этом по непарному электрону, находящемуся в *s*-состоянии. Если концентрация *F*-центров достаточно велика, то можно обнаружить изменение магнитной восприимчивости кристалла. Такие измерения были произведены Иенсеном [4].

Некоторые авторы [5, 6, 7] предполагали ранее, что *F*-центры представляют собой не что иное, как электроны, „захваченные своей собственной потенциальной ямой“ (см. гл. III, разд. 5, п. В). Наиболее прямым доказательством неправильности подобного предположения нам представляется следующее. Если *F*-центры образуются при нагревании щелочно-галоидного кристалла в парах щелочного металла, то их концентрация оказывается прямо пропорциональной давлению пара. Если бы *F*-центры представляли собой электроны, захваченные идеальной решеткой, то это означало бы, что атомы щелочного элемента диссоциированы в кристалле на электроны и добавочные ионы; последние должны были бы при этом занять положения в междоузлиях, так как в кристалле нет лишних отрицательных ионов, с которыми они могли бы образовать новые слои правильной решетки. Таким образом, поглощение кристаллом атома щелочного металла всякий раз должно было бы приводить к появлению в кристалле иона в междоузлии и

захваченного электрона; при этом концентрация F-центров была бы, однако, пропорциональной не первой степени, а квадратному корню из давления пара щелочного элемента. Некоторые другие свойства F-центров, например образование F-центров из U-центров и захват электронов F-центрами, приводящий к образованию F'-центров (см. разд. 5 и 9), также не поддаются объяснению в рамках этой модели.

3. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОНА, ЗАХВАЧЕННОГО ВАКАНТНЫМ УЗЛОМ РЕШЕТКИ

Фиг. 36 иллюстрирует распределение потенциальной энергии электрона в поле, создаваемом вакантным узлом решетки. Вопрос о движении электрона в таком поле был рассмотрен нами в гл. III, разд. 5 и 10. При этом было показано, что на больших расстояниях от вакантного узла к потенциальной энергии электрона, которой он обладал бы в идеальной решетке, следует добавить член $-e^2/\varkappa r$ или член $-e^2/\varkappa_0 r$ в зависимости от того, остается ли узел свободным или же содержит электрон.



Фиг. 36. *Вверху*: потенциальная энергия электрона в поле вакантного узла решетки (сплошные линии); пунктирная кривая характеризует ход функции $-e^2/\varkappa_0 r$. *Внизу*: волновые функции $f(\mathbf{r})$ электрона в F-центре; флюктуации, определяемые множителем $u_0(\mathbf{r})$, на чертеже не показаны.

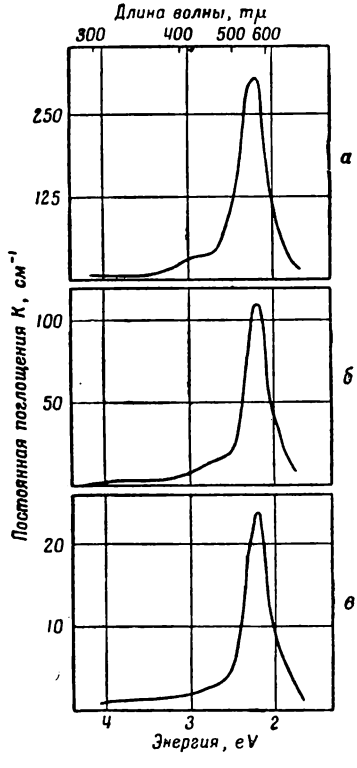
Волновая функция электрона, захваченного вакантным узлом решетки, может быть записана в виде

$$\psi = u_0(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}),$$

где $u_0(\mathbf{r})$ — волновая функция, характеризующая основное состояние электрона в неискаженной решетке. Функция $f(\mathbf{r})$ должна при

этом обладать симметрией $1s$, $2p$, $2s$ и т. д. волновых функций для ряда возбужденных состояний. Тиббс вычислил приближенно волновую функцию для основного состояния захваченного электрона в NaCl. Основной уровень оказался при этом расположенным на 3 eV, а первый вобужденный уровень — на 0,6 eV ниже зоны проводимости. Ход волновой функции $f(\mathbf{r})$, полученной Тиббсом для состояний $1s$ и $2p$, показан на фиг. 36 [8]. Из графика следует, что электрон связан с теми шестью ионами металла, которые являются ближайшими соседями рассматриваемого вакантного узла решетки; два таких иона изображены на рисунке.

Что же касается спектра поглощения такого захваченного электрона, то с теоретической точки зрения он должен состоять из серии линий конечной ширины, заканчивающейся границей серии (см. гл. III, разд. 8). К границе серии примыкает сплошная полоса поглощения, отвечающая переходам захваченного электрона в зону проводимости в результате поглощения света. Фиг. 37 иллюстрирует наиболее точные результаты некоторых измерений спектров поглощения в коротковолновой области [1]. Различные кривые относятся к образцам KCl с различным содержанием F-центров. Основная колоколообразная полоса несомненно связана с переходами электронов из основного s-состояния в первое возбужденное p-состояние. Слабый максимум в области между 4000 и 4500 Å может отвечать остальным линиям, а также границе серии. В настоящее время еще не ясно, однако, почему интенсивность сплошного поглощения настолько слабее интенсивности поглощения в области F-полосы; в случае характеристического поглощения чистых щелочно-галоидных кристаллов в ультрафиолетовой области интенсивности поглощения в этих частях спектров оказываются одинаковыми.



Фиг. 37. Постоянная поглощения кристаллов KCl, содержащих F-центры:

$а$ — $1{,}15 \cdot 10^{19}$ центров в 1 см^3;
$б$ — $4{,}25 \cdot 10^{17}$ центров в 1 см^3;
$в$ — $9{,}3 \cdot 10^{16}$ центров в 1 см^3.

Концентрация избыточного щелочного металла и, следовательно, число F-центров определялись в этих опытах химическим путем. Полагая оптическую силу осциллятора для основной полосы

поглощения равной единице, можно подсчитать число F-центров также и по значению коэфициента поглощения и полуширине полосы; такой метод определения числа F-центров часто используется в работах Поля (см. гл. III, разд. 10). При этом оказалось, что число добавочных атомов металла, определенное химическим путем, в 1,24 раза превышает число атомов, определенное оптическими методами. Отсюда можно сделать заключение, что сила осциллятора для основной полосы равна в действительности

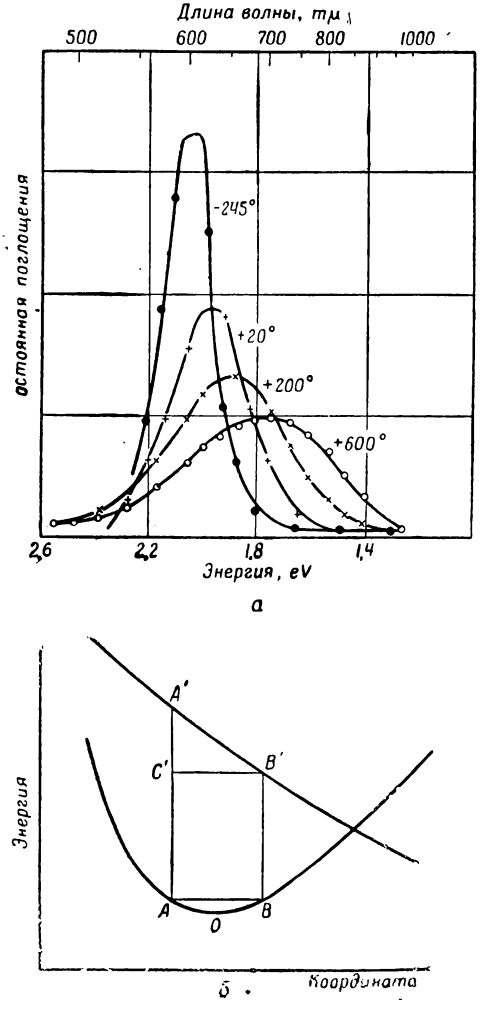
$$\frac{1}{1{,}24} = 0{,}81.$$

В гл. III, разд. 5, мы отмечали, что значения энергии, отвечающие возбужденным состояниям, в частности, состояниям, характеризующимся большими азимутальными квантовыми числами, могут быть определены с помощью формулы

$$E = -\frac{hRc}{n^2 \varkappa_{эфф.}^2},$$

где $\varkappa_{эфф.}$—„эффективная" диэлектрическая постоянная. Если F-центр находится в своем основном состоянии, то при вычислении энергии возбужденных состояний, в которые может перейти электрон, напряженность поля на больших расстояниях от F-центра можно положить равной $e/\varkappa_0 r^2$ и, таким образом,

$$\varkappa_{эфф.} = \varkappa_0.$$



Фиг. 38. a — влияние температуры на спектры поглощения кристаллов, содержащих центры окрашивания; $б$ — энергия основного и возбужденного состояний.

Применяя эту формулу к $2p$-состоянию F-центра в NaCl при $\varkappa_0 = 2{,}33$ и $n = 2$, получаем

$$E \sim -0{,}6 \text{ eV}.$$

После процесса поглощения света ионы переходят в новые положения равновесия и $\varkappa_{эфф.}$ возрастает. Энергия электрона в результате увеличивается. В разд. 6 мы приведем опытные данные, свидетельствующие о том, что работа, необходимая для перевода электрона из $2p$-состояния F-центра в зону проводимости, после акта поглощения света действительно имеет порядок 0,1 eV.

Ширина F-полосы, как это видно из фиг. 38, очень чувствительна к изменениям температуры. С теоретической точки зрения, ширина линии $\Delta\nu$ должна определяться соотношением вида

$$h\Delta\nu = \sqrt{h\nu_0 kT},$$

где ν_0 — того же порядка величины, что и сам коэфициент поглощения. Действительно, в случае возбужденного состояния ионы, окружающие F-центр, уже не остаются в своих равновесных положениях. Если мы построим график зависимости энергии нормального и возбужденного состояний F-центра от некоторой координаты, характеризующей положения окружающих ионов, то получим при этом кривые, изображенные схематически на фиг. 38, *б*. При температуре T энергия, связанная с каждым значением этой координаты, равна kT; таким образом, если мы проведем на фиг. 38, *б* горизонтальную линию AB на высоте kT над точкой O, отвечающей минимуму энергии, то возможные значения координаты будут лежать в интервале между A и B. Энергия поглощаемого кванта света может принимать при этом любые значения в интервале между AA' и BB'. Ширина полосы поглощения определяется, таким образом, соотношением

$$h\Delta\nu = C'A',$$

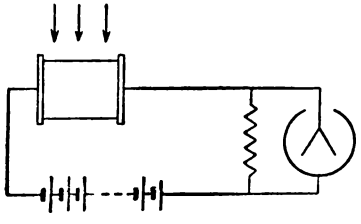
т. е. она прямо пропорциональна квадратному корню из kT.

Оттмер [9] показал, что у хлоридов и фторидов возникновение основной F-полосы сопровождается появлением вторичного максимума, смещенного во всех случаях в длинноволновую область спектра по отношению к основной полосе. У фторидов интенсивность вторичной полосы при этом сравнима с интенсивностью основной полосы; однако если кристаллы были окрашены облучением рентгеновскими лучами, то интенсивность этой полосы невелика. Вторичная полоса связана либо с присутствием примесей в кристалле, либо с наличием центров поглощения какого-то иного типа [10, 11].

4. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ИЗОЛИРУЮЩИХ КРИСТАЛЛОВ

В гл. III, разд. 11, уже упоминалось, что поглощение ультрафиолетового света в щелочно-галоидных кристаллах не сопровождается появлением фотопроводимости. Если, однако, в кристалле созданы F-центры в результате ли введения избытка металла, облучения

рентгеновскими лучами или иными методами, то при облучении его светом с длиной волны, лежащей в пределах F-полосы, появляется фотопроводимость [1]. Некоторые другие вещества, как, например, галоиды серебра, сернистый цинк, алмаз и т. п., даже в чистом виде (вернее в том виде, в котором они обычно встречаются) обнаруживают проводимость непосредственно при освещении ультрафиолетовым светом. Основным актом в этом процессе является поглощение кванта света, приводящее к освобождению электрона. Однако детали этого процесса сильно меняются при переходе от одного типа кристалла к другому. С другой стороны, следует отметить, что чисто электрические явления, связанные с прохождением фототока, имеют много общего в совершенно различных типах кристаллов даже в тех случаях, когда механизм фотоэффекта различен. Поэтому целесообразно начать с рассмотрения электрических явлений, оставляя пока в стороне вопросы, связанные с оптическим поглощением, приводящим к освобождению электронов. Вопросы поглощения щелочно-галоидных кристаллов с F-центрами будут рассмотрены в п. А разд. 6, а для других кристаллов — в п. Б разд. 6.



Фиг. 39. Схема для измерения первичного фототока.

В этом разделе мы будем иметь дело лишь с кристаллами, которые при температурах опыта являются изоляторами (полупроводники рассмотрены в гл. V, разд. 10). Для экспериментального изучения фотоэффекта кристалл обычно закрепляется между двумя электродами и освещается либо полностью, либо частично. Ток, текущий в цепи, измеряется гальванометром или, если освещение кратковременно, электрометром (фиг. 39).

Поль различает *первичные* и *вторичные* фототоки. Под первичным током понимается истинный фотоэлектрический ток. Нам уже известно (гл. III, разд. 3), что если в изолирующем кристалле электроны попадают в зону проводимости, то они получают возможность двигаться. Но когда изолятор помещен между металлическими электродами, то в темноте ток не течет, так как зона проводимости пуста, а электроны из катода не обладают достаточной энергией для перехода на уровни зоны проводимости изолятора [2]. При освещении такого кристалла или части его светом

[1] В предыдущем разделе было высказано предположение, что F-полоса соответствует переходу электрона в возбужденное состояние F-центра. В разд. 6 будет показано, как такие переходы приводят к образованию свободных электронов.

[2] Более подробное обсуждение явлений на контакте между металлом и изолятором дано в гл. V, разд. 6.

соответствующей длины волны электроны переводятся в зону проводимости и притягиваются к аноду. Образующиеся в то же время положительные дырки могут также быть подвижными, и в этом случае они притягиваются к катоду. Такое движение фотоэлектронов и положительных дырок и образует первичный фотоэлектрический ток. До тех пор пока течет только этот первичный ток, в кристалл из катода не входят электроны (за исключением тех, которые нейтрализуют положительные дырки, притягивающиеся к катоду полем).

Однако в некоторых кристаллах длительное прохождение электрического тока, повидимому, приводит к снижению сопротивления кристалла, так что электроны из катода получают возможность входить в кристалл и проходить сквозь него, как в полупроводниках. Появляющийся в результате этого ток называется вторичным фотоэлектрическим током. Вопрос о его происхождении будет рассмотрен в гл. V, разд. 9. В этом же разделе мы будем иметь дело только с первичным током.

В щелочно-галоидных кристаллах при комнатных температурах и в галоидах серебра при низких температурах положительные заряды, освобожденные светом, неподвижны [1]. В этих веществах электроны не могут войти в кристалл для замены тех электронов, которые вытянуты полем. В кристалле создается объемный заряд, который меняет распределение поля. В результате этого во многих случаях при продолжительном освещении поле в кристалле снижается до ничтожной части своего первоначального значения. В опытах Поля применялось настолько кратковременное освещение (освещение вспышками), что удавалось избежать образования объемного заряда. Перед каждым опытом кристалл должен быть приведен в первоначальное состояние. Это обычно осуществляется посредством нагревания или освещения интенсивным инфракрасным светом.

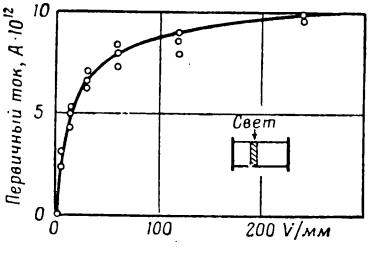
При освещении части кристалла электроны, освобожденные вспышкой света, вытягиваются полем в неосвещенную часть кристалла, и можно было бы предположить, что в результате все электроны независимо от величины напряжения достигнут анода. Однако ни в одном типе кристаллов такое явление не наблюдается. При слабых полях ток не только не является независимым от напряжения, но всегда приблизительно ему пропорционален. Очевидно, что после прохождения некоторого расстояния электроны так или иначе прилипают в кристалле. В отсутствие поля каждый электрон, прежде чем прилипнуть, совершает своего рода броуновское движение [2]. Хотя расстояние между точкой, где электрон

[1] Это имеет место в тех случаях, когда электроны освобождаются с примесных центров.

[2] Если положительные дырки в кристалле подвижны, то они также принимают участие в броуновском движении и в конце концов прилипают.

освобожден, и точкой, где он захвачен, может быть порядка 10^{-3} см, общая длина пути, проходимого электроном в броуновском движении, может превышать 1 см.

Если к кристаллу приложено слабое поле, то могут иметь место два случая: 1) электрон прилипает в точке, лежащей ближе к аноду, чем точка, в которой он освобожден, и 2) электрон прилипает в точке, лежащей ближе к катоду. При любом поле число первых больше, чем число вторых, что, естественно, будет зафиксировано гальванометром. При этом отклонение гальванометра будет иметь то же значение, которое получилось бы, если бы все фотоэлектроны сместились вдоль поля на определенное малое расстояние w, одинаковое для всех. Это расстояние w называется „сдвигом" фотоэлектронов в этом поле.



Ф и г. 40. Вольтамперная характеристика фототока в AgBr при —185° С. Освещается узкая область кристалла светом $\lambda = 5460$ Å ($6{,}5 \cdot 10^{10}$ квант/сек).

В разд. 5 мы детально рассмотрим факторы, определяющие величину сдвига w и механизм прилипания электронов в различных типах кристаллов. Однако прежде всего мы должны определить заряд, который пройдет в цепи, изображенной на фиг. 39, если электрон, освобожденный светом, совершит определенный путь, прежде чем прилипнет или достигнет анода. Если электрон проходит весь кристалл, то измеряемый гальванометром или электрометром заряд должен быть в точности равен заряду электрона e. Но если электрон проходит лишь расстояние x, то измеряемый заряд равен

$$\frac{ex}{l}, \qquad (1)$$

где l — расстояние между электродами. Следует подчеркнуть, что гальванометр будет измерять ток, даже если заряд не переходит из кристалла в электрод, т. е. если все электроны прилипли в кристалле (при этом нет даже необходимости, чтобы электроды находились в контакте с кристаллом).

В этом случае средний сдвиг w, как мы увидим ниже, оказывается пропорциональным полю. Предположим, что кристалл освещается в области, отстоящей на расстоянии x_0 от анода. В слабых полях среднее расстояние x, проходимое электроном, равно w и измеряемый ток пропорционален полю F. Однако если w становится сравнимым с x_0, то следует ожидать, что измеряемый ток будет стремиться к насыщению, как показано на фиг. 40. Максимальный заряд, который может быть получен при данном освещении

и при неограниченном возрастании поля, согласно (1), равен

$$Q_{\max} = \frac{nex_0}{l}, \tag{2}$$

где n — число освобожденных светом электронов. Если кристалл освещается полностью и равномерно между двумя электродами, то получим

$$Q_{\max} = \frac{1}{2} ne.$$

Если могут двигаться и положительные дырки, то

$$Q_{\max} = ne.$$

На фиг. 40 приведена кривая первичного фотоэлектрического тока в AgBr при —185° С и освещении узкой области кристалла на расстоянии x_0 от анода [12]. По оси ординат откладывается общий заряд, проходящий за время вспышки. Далее будет показано, что с ростом напряжения он должен возрасти до максимального значения $Q_{\max}$. Сравнивая количество освобожденных электронов [которое было получено из (2) делением $Q_{\max}$ на ex_0/l] с числом квантов, поглощенных AgBr, получаем отношение

$$\eta = \frac{\text{Количество освобожденных электронов}}{\text{Количество поглощенных квантов}},$$

которое для ряда длин волн [1] имеет следующее значение:

Длина волны (Å) . . .	4360	4050	3650	3340	3130	2800	2540
Коэфициент поглощения ($мм^{-1}$)	50	170	580	возрастание до 10 000			
η	0,61	0,61	0,60	0,50	0,38	0,22	0,17

Таким образом, для достаточно длинных волн η оказывается порядка единицы. Причины уменьшения η при более коротких длинах волн будут рассмотрены в п. Б разд. 6.

Кривые с насыщением, подобные приведенной на фиг. 40, были получены также для цинковой обманки и алмаза [13]. Сила электрического поля, соответствующая току насыщения, весьма различна для разных веществ. Очевидно, что среднее расстояние, проходимое фотоэлектроном до захвата, также меняется в широких пределах. В алмазе насыщение было получено при поле в 15 000 V/см. В щелочно-галоидных кристаллах насыщение удалось получить только в очень тонких образцах, в которых поглощение света не могло быть измерено [14]. Однако имеется косвенное указание на

[1] См. также разд. 6.

то, что и для этих кристаллов η при не слишком низкой температуре порядка единицы (см. разд. 5).

Теоретическое выражение для сдвига w можно получить, исходя из следующих соображений. Допустим, что время существования электрона в свободном состоянии до захвата равно T, причем T не зависит от поля F. Тогда для сдвига w получаем

$$w = vFT, \tag{3}$$

где v — подвижность, т. е. скорость дрейфа свободного электрона в поле, равном единице.

Подвижность равна произведению e/m на время релаксации (на время между столкновениями) τ

$$v = \frac{e\tau}{m}.$$

Численные значения средней длины свободного пробега приведены в разд. 5.

Истинный путь, проходимый электроном даже в сильных полях, существенно не изменяется. В кристалле, содержащем 10^{15} F-центров на 1 см^3, длина истинного пути до захвата — порядка 1 см, независимо от поля.

Обобщая соображения, приведенные выше, можно получить теоретическое выражение [15] для изображенной на фиг. 40 зависимости тока от поля. Мы предполагаем, что вероятность того, что свободный электрон будет захвачен за время dt, равна dt/T. Если в некоторый момент времени освобождается n_0 электронов, то через время t оно уменьшается до значения

$$n = n_0 e^{-t/T}.$$

Предположим далее, что n_0 электронов освобождается на расстоянии x_0 от анода. После прохождения пути x в направлении поля оставшееся их число равно

$$n = n_0 e^{-x/vFT},$$

или, учитывая (3),

$$n = n_0 e^{-x/w}.$$

Число электронов, которые захватываются на длине dx, равно

$$-\frac{dn}{dx}\,dx = \frac{n_0}{w}\,e^{-x/w}\,dx.$$

Общее расстояние, пройденное n_0 частицами, может быть определено суммой двух членов. Первый член определяет расстояние,

пройденное частицами, не достигающими анода; он равен

$$\int_0^{x_0} x \frac{dn}{dx} dx = \frac{n_0}{w} \int_0^{x_0} x e^{-x/w} dx,$$

или после интегрирования

$$n_0 \{w (1 - e^{-x_0/w}) - x_0 e^{-x_0/w}\}.$$

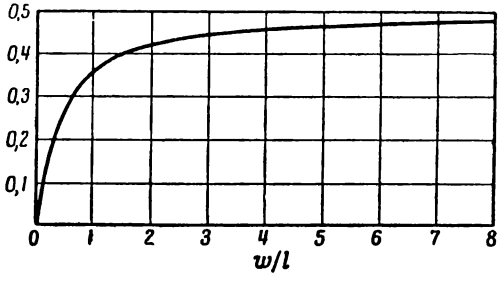
Второй член определяет расстояние, проходимое $n_0 e^{-x_0/w}$ частицами, достигающими анода. Этот член равен

$$n_0 x_0 e^{-x_0/w}.$$

Разделив сумму этих членов на n_0, находим средний путь, пройденный электроном,

$$\bar{x} = w (1 - e^{-x_0/w}).$$

Если обозначить через l толщину кристалла, то для отношения ψ между полным зарядом $n_0 e$, освобожденным светом, и зарядом $n_0 \bar{x} e/l$,



Фиг. 41. Вольтамперная характеристика фототока, построенная согласно формуле (5): ψ — заряд, приходящийся на один поглощенный квант; w/l — величина, пропорциональная полю.

который проходит через гальванометр, получаем формулу Гехта [16]

$$\psi = \frac{w}{l} (1 - e^{-x_0/w}). \qquad (4)$$

При освещении всего кристалла, усредняя по всем x_0 от нуля до l, получаем

$$\psi = \frac{w}{l} \left[1 - \frac{w}{l} (1 - e^{-l/w})\right]. \qquad (5)$$

На фиг. 41 дана зависимость ψ от w/l (а следовательно, от приложенного поля), построенная согласно (5).

Ниже мы обсудим механизмы захвата электронов в различных веществах. Имеются, повидимому, две следующие возможности:

1. Электрон, прилипнув к какому-либо дефекту кристаллической решетки, или каким-либо иным путем, может попасть в связанное состояние с более высокой энергией, чем его энергия до освобождения светом. В этом случае кристалл остается в метастабильном состоянии, отличном от того, которое было до освещения. При этом сдвиг w не зависит от интенсивности света, и общий ток, проходящий через гальванометр, прямо пропорционален количеству поглощенной кристаллом световой энергии.

2. Если кристалл освещается равномерно по всему объему или если размеры освещаемой области значительно превышают сдвиг w, то электроны могут рекомбинировать с теми центрами, откуда они были удалены светом. В этом случае и при отсутствии поля кристалл возвратится в свое исходное состояние. Пусть число свободных электронов в некоторый момент равно n. Рассчитанная на единицу времени вероятность захвата электрона $1/T$ пропорциональна числу вакантных состояний, которое также равно n. Если обозначить эту вероятность αn, то за одну секунду захватываются αn^2 электронов.

Следует теперь различать два случая. Пусть в первом случае T будет мало по сравнению с периодом освещения. При этом ток достигает своего максимального значения вскоре после начала освещения и быстро спадает после окончания освещения. Если через I мы обозначим интенсивность освещения, а количество электронов, освобождаемых за 1 сек, равно AI, то во время освещения имеем

$$AI = \alpha n^2;$$

следовательно, n пропорционально $I^{1/2}$.

Поскольку ток пропорционален n, то общий ток, идущий через гальванометр, пропорционален $I^{1/2}$. Время T, а следовательно, и сдвиг w пропорциональны $I^{-1/2}$.

Рассмотрим другой случай, когда период освещения (вспышки света) мал по сравнению с T. Допустим, что при вспышке создано n_0 свободных электронов. Это число убывает по закону

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2,$$

откуда для n получаем

$$n = \frac{n_0}{\alpha n_0 t + 1}. \qquad (6)$$

5. СДВИГ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ

А. Щелочно-галоидные кристаллы с центрами окраски

Ниже мы рассмотрим экспериментальные данные Поля для щелочно-галоидных кристаллов, содержащих F-центры. Все ранние работы были выполнены на щелочно-галоидных кристаллах, окра-

шенных рентгеновскими лучами или ультрафиолетовым светом. Такие кристаллы содержат нейтральные атомы галоида и вследствие этого, как уже отмечалось выше, легко обесцвечиваются. Поэтому в последние годы все внимание было сконцентрировано на изучении фотопроводимости кристаллов, окрашенных введением избытка щелочного металла. Ниже будут рассмотрены полученные при этом результаты.

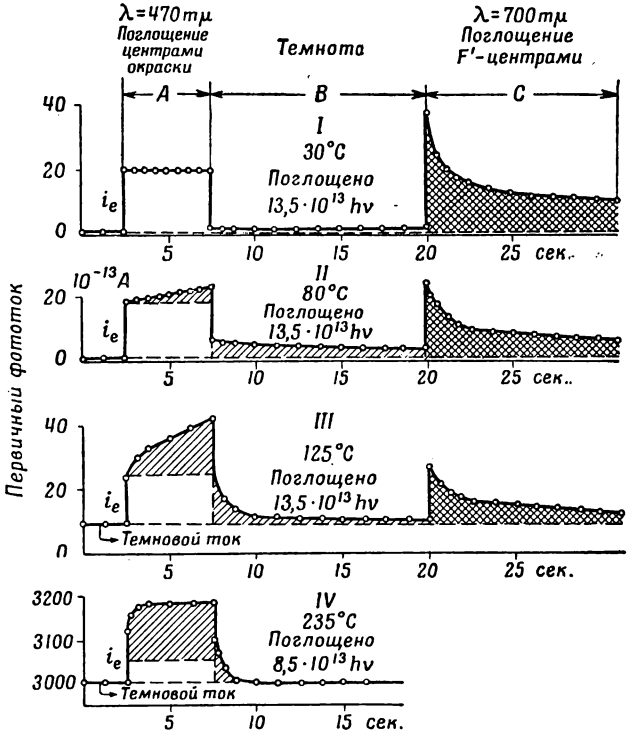
Закономерности, которым подчиняется проводимость, получаемая при освещении щелочно-галоидных кристаллов светом, соответствующим F-полосе, весьма просты, так как квантовый выход для всех длин волн оказывается одинаковым. Иными словами, при освещении монохроматическим светом значение фототока пропорционально коэфициенту поглощения. Это имеет место, когда F-полоса появляется либо как следствие наличия стехиометрического избытка металла, либо вследствие освещения рентгеновскими лучами.

Некоторые результаты для каменной соли, содержащей избыток металла, приведены на фиг. 42. Здесь даны зависимости тока от времени для различных температур. Кристалл освещался сначала в течение 5 сек светом с длиной волны, лежащей в F-полосе (4700 Å) и затем через 12 сек—инфракрасным светом.

При 30°С освещение светом, соответствующим F-полосе, вызывает ток, который появляется и исчезает одновременно с освещением. Полный ток оказался пропорциональным интенсивности освещения. Отсюда следует, что сдвиг w не зависит от числа освобожденных электронов. Поэтому электроны захватываются метастабильными уровнями, существовавшими в кристалле еще до освещения. Здесь мы имеем, таким образом, случай (1), рассмотренный в предыдущем разделе. Однако при более высоких температурах ток продолжает течь и после прекращения освещения. Следовательно, при этих температурах состояния захваченных электронов недостаточно устойчивы, и они в конце концов освобождаются. Освещение инфракрасным светом, как видно из фигуры, также может освобождать электроны. Для объяснения этих двух случаев проще всего предположить, что ток длится до тех пор, пока все электроны либо достигнут анода, либо попадут в свободный узел решетки („замороженная“ дырка по Шоттки или F-центр, потерявший свой электрон при поглощении кванта света). Прежде чем попасть в свободный узел решетки, электрон может побывать на нескольких метастабильных центрах. Число F-центров после прекращения тока во всех случаях равно первоначальному их числу за вычетом числа электронов, достигших анода [1].

[1] Ток, текущий под влиянием последующего освещения инфракрасными лучами или нагревания, в ранних работах называли током замещения, так как предполагалось, что он возникает вследствие движения положительного заряда. Однако по крайней мере для щелочно-галоидных кристаллов показано, что это не имеет места.

Аналогичное явление имеет место в ZnS-фосфорах при комнатной температуре и в бромистом серебре при —180° С; в обоих случаях первичный фототок пропорционален интенсивности света. Это показывает, что электроны захватываются какими-то метастабильными центрами. Как и ранее, при нагревании кристалла элек-



Фиг. 42. Зависимость фототока от времени в кристалле NaCl.

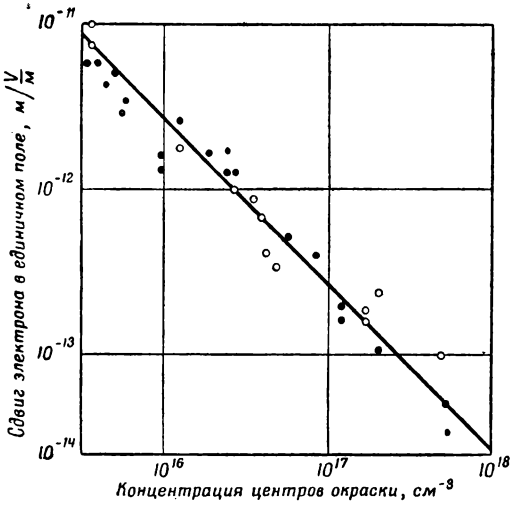
Расстояние между электродами 4,2 мм. Поле $1{,}07 \cdot 10^5$ V·см$^{-1}$. Кристалл освещался сначала синим, а затем красным светом, причем красный свет поглощался F'-центрами (см. ниже в этом же разделе).

троны освобождаются. Это доказывается тем фактом, что кристалл, освещенный при низких температурах (без приложенного поля) и затем нагретый в темноте, обнаруживает электронную проводимость подобно полупроводнику. Рейман измерил скорость убывания этой проводимости (σ) для сернистого цинка [17] и получил следующую зависимость:

$$\frac{1}{\sigma} = A\,(t + \text{const}). \qquad (7)$$

Это показывает, согласно (6), что кристалл возвращается к условиям, предшествовавшим освещению, причем электроны возвращаются к тем атомам или ионам, с которых они были вырваны светом [1].

Рассмотрим далее механизм захвата электрона в щелочно-галоидных кристаллах, содержащих F-центры. В лаборатории Поля изме-



Фиг. 43. Сдвиг электронов в KCl при —100° С.

рялся ток в кристаллах, содержащих различное количество избыточного металла, причем было найдено, что чем больше число F-центров в 1 $см^3$, тем меньше сдвиг электрона. Например, в KCl при —100° С сдвиг w обратно пропорционален числу F-центров в 1 $см^3$ (фиг. 43). Для объяснения этой пропорциональности наиболее естественно предположить, что каждый электрон, движущийся в зоне проводимости, в конце концов захватывается центром окраски. Для этого приходится принять, что электрон может захватываться F-центром, где уже имеется один электрон, так что мы получаем два электрона, захваченных полем узла решетки, в котором отсутствует отрицательный ион. Второй электрон связан значительно слабее, чем первый; это соответствует тому факту, что электроны могут быть освобождены с метастабильных уровней в результате освещения инфракрасным светом или небольшого повышения температуры.

Известно (гл. III, разд. 5), что полем вакантного узла решетки может быть захвачен один электрон. Рассмотрим теперь то поле, в котором будет двигаться второй электрон. Прежде всего имеется, конечно, поле, соответствующее неискаженной решетке, однако нас

[1] См. также гл. VI, разд. 2.

будет интересовать то добавочное поле, которое возникает вследствие наличия F-центра. Потенциальная энергия V нашего второго электрона в этом поле на больших расстояниях спадает экспоненциально с расстоянием, так как F-центр (электрон, замещающий отрицательный ион) нейтрален. Однако, поскольку волновая функция электрона в F-центре простирается на бо́льший объем, чем функция замещаемого им отрицательного иона, ход потенциала V соответствует существованию небольшой „потенциальной ямы" в этом объеме. Вопрос о существовании стационарных состояний электрона в этой яме для неискаженного кристалла не может быть решен без детального расчета, подобно тому как без расчета нельзя решить вопрос о наличии сродства к положительному электрону у какого-либо нейтрального атома. Однако на самом деле мы не должны рассматривать искаженный кристалл, так как при наличии двух электронов в вакантном узле решетки отрицательный заряд второго электрона поляризует окружающую среду, и смежные ионы переходят в новые положения равновесия. Как и в гл. III, разд. 5, п. В, сферическое поле, вызванное этой поляризацией, равно

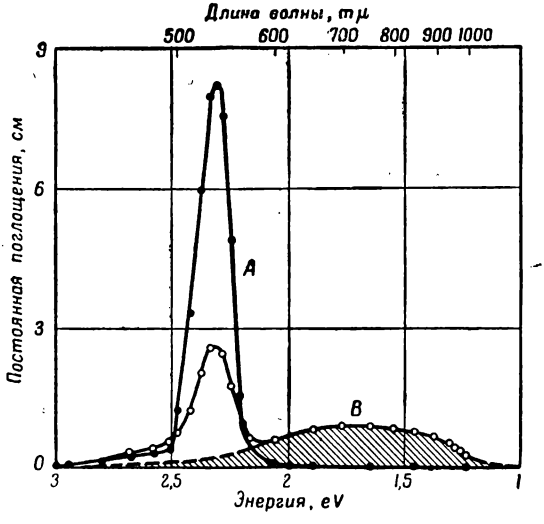
$$\frac{e}{r_2}\left(\frac{1}{\varkappa_0}-\frac{1}{\varkappa}\right)$$

и направлено так, что электрон притягивается к центру. Как мы уже видели, в кулоновом поле такого типа должен существовать ряд стационарных состояний для второго электрона. Эти состояния менее устойчивы, чем состояния электрона, „захваченного своей собственной ямой" (см. п. В разд. 5 гл. III). Из сказанного ясно, что вакантным узлом решетки могут быть захвачены два электрона.

Для выяснения механизма появления фотоэлектрического тока рассмотрим кристалл, содержащий некоторое количество F-центров в отсутствие поля. Освобожденный светом электрон совершает броуновское движение, как описано выше, до его захвата F-центром. Очевидно, что длина пути, проходимого электроном в броуновском движении, обратно пропорциональна числу F-центров в 1 см^3 кристалла. Если к кристаллу приложено электрическое поле, то средний путь, проходимый электроном вдоль поля до захвата, прямо пропорционален общей длине броуновского пути и, очевидно, обратно пропорционален числу F-центров в 1 см^3. Эта пропорциональность, как показано на фиг. 43, была обнаружена на опыте в области концентрации от $2 \cdot 10^{15}$ до 10^{17} F-центров на 1 см^3.

Повидимому, отсюда следует, что центрами захвата являются именно F-центры. До сих пор это заключение делалось только на основании наличия пропорциональности между $1/w$ и концентрацией F-центров. Выясним теперь, нет ли иных доказательств того, что метастабильными центрами действительно являются вакантные узлы решетки с двумя захваченными электронами.

Фотоэлектроны во всех типах кристаллов, повидимому, могут прилипать к метастабильным состояниям того или иного сорта. Если падающий свет соответствующей длины волны способен вновь освобождать эти электроны, то при достаточной концентрации захваченных электронов должна появиться новая полоса поглощения. Поскольку уровни захвата, вероятно, не слишком глубоки, то новая полоса поглощения лежит в области более длинных волн. Возрастание поглощения в длинноволновой (по сравнению с длиной волны



Фиг. 44. F- и F'-полосы в KCl при —235° С.

света, освобождающего электроны) области наблюдается не только для щелочно-галоидных кристаллов, но и в кристаллах других типов [18]. На фиг. 44 кривая A соответствует F-полосе в KCl со стехиометрическим избытком металла до освещения, а кривая B иллюстрирует вид спектра поглощения после продолжительного освещения светом с длиной волны, соответствующей F-полосе [19]. Освещение производилось при —100°, а поглощение измерялось при —235° С. Новая полоса, лежащая в красной и инфракрасной областях (заштрихованная на рисунке), называется F'-полосой. Ослабить F-полосу более чем на две трети не удается (вероятно, вследствие перекрытия обеих полос). В кристаллах, окрашенных рентгеновскими лучами, освещение в F-полосе вызывает одновременно частичное обесцвечивание кристаллов и частичное усиление F'-полосы, причем соотношение между этими двумя процессами очень сильно зависит от степени совершенства кристаллов. В кристаллах со стехиометрическим избытком металла мы встречаемся только

с превращением F-полосы в F'-полосу, и обратно [1]. При некоторых температурах освещение длиной волны, соответствующей F'-полосе, восстанавливает F-полосу в ее первоначальном виде. Если к кристаллу приложено напряжение, то освещение в F'-полосе сопровождается появлением проводимости того же порядка величины, как и при освещении в F-полосе. Очевидно, что во всех рассмотренных выше случаях освещения мы имеем дело с переводом электронов через зону проводимости от одного вида центров к другому. При освещении монохроматическим светом F'-полосы чувствительность не зависит от длины волны. Это свидетельствует о том, что F'-полоса является самостоятельной полосой, связанной с центрами одного определенного типа. Эти центры называются F'-центрами.

Квантовый выход при превращении F-полосы в F'-полосу измерен Пиком [19]. Он установил, что между —80 и —100° С при освещении светом с длинами волн, лежащими в пределах F-полосы, один квант поглощенного света разрушает два F-центра. Это подтверждает ту точку зрения, что центрами захвата являются сами F-центры. При поглощении кванта света электрон вырывается из F-центра, оставляя свободный узел решетки, и захватывается другим F-центром, который при этом превращается в F'-центр [2].

Напротив, при поглощении красного или инфракрасного кванта света F'-центром один из электронов покидает этот центр. Этот электрон может присоединиться к другому F-центру или к свободному узлу решетки; в последнем случае появляются вновь два F-центра. Другой вопрос, который может возникнуть в отношении F'-центров, касается их тепловой стабильности. При каких температурах тепловая энергия достаточна для вырывания электрона с метастабильных уровней? Если время „полужизни“ метастабильного центра равно τ, то

$$\nu e^{-U/kT} \sim \frac{1}{\tau}, \tag{8}$$

где ν — порядка частоты атомных колебаний, например 10^{12} сек$^{-1}$, а U — тепловая энергия активации.

Из фиг. 44 видно, что середина F'-полосы в KCl лежит вблизи $h\nu = 1{,}7$ eV. Подставив это значение U в (8), найдем, что центры вполне стабильны даже при 100° С. Но здесь мы впервые встречаемся с теми свойствами ионных кристаллов, которые будут рассмотрены в гл. V, разд. 3. Там будет подробно показано, что

---

[1] Вопрос об интенсивности этих двух процессов при разных температурах рассмотрен ниже, в п. А разд. 6.

[2] В разд. 4 гл. IV уже упоминалось, что квантовый выход в этих кристаллах не мог быть точно определен по измерениям фототока вследствие трудности получения тока насыщения. Доказательством наличия превращения F-центров служит то обстоятельство, что каждый квант может при этих температурах освободить один электрон.

в полярных кристаллах оптическая и тепловая энергии активации электрона весьма различны. Следует отметить, что тепловая энергия, необходимая для удаления электрона с некоторых уровней захвата, меньше энергии $h\nu$ кванта света, достаточного для вырывания электрона. В щелочно-галоидных кристаллах тепловая энергия активации немного превышает половину $h\nu$. Если кристаллы KCl и NaCl, содержащие F'-центры, находятся в темноте при комнатной температуре, то время жизни F'-центра оказывается порядка нескольких часов, что приводит к значению $U \sim 1{,}0$ eV. Это значение, как мы установили, меньше того, которое определяется по положению спектра поглощения. С возрастанием температуры время жизни быстро убывает. Поэтому при исследованиях фотопроводимости нагревание кристалла может быть использовано для его возвращения к первоначальному состоянию. Малым временем жизни следует также объяснять и тот факт, что при освещении вспышкой фототок при этих температурах, как показано на фиг. 42, прекращается одновременно с выключением света.

Факты, приведенные выше, свидетельствуют о том, что наиболее существенным механизмом захвата электронов в этих кристаллах является механизм захвата на F-центрах. Это показывает, что в кристаллах с большой концентрацией F-центров механизм захвата электрона его „собственной потенциальной ямой", рассмотренный в гл. III, разд. 5, п. В, не играет существенной роли.

Представляет интерес определение некоторых количественных значений вероятности захвата электрона. Предположим, что каждый F-центр обладает некоторым сечением захвата, которое мы обозначим через σ. Таким образом, σ есть истинная площадь, умноженная на вероятность захвата. Далее, если u — средняя скорость электрона в зоне проводимости, то среднее время t, которое электрон проводит в свободном состоянии до захвата, равно

$$t = \frac{1}{N\sigma u},$$

где N — число F-центров в единице объема. Отсюда для сдвига получаем

$$w = \frac{vF}{N\sigma u},$$

где v — подвижность. Представив v в виде

$$v = \frac{e}{m}\frac{l}{2u},$$

где l — средняя длина свободного пробега, имеем

$$\frac{w}{F} = \frac{e}{2mu^2}\frac{l}{N\sigma}.$$

Полагая

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}kT,$$

получаем

$$\frac{w}{F} = \frac{e}{6kT}\frac{l}{N\sigma}.$$

В этом соотношении известны все величины, кроме l и σ. Однако из соображений, приведенных в гл. III, разд. 12, получаем для l значения от 10^{-7} до 10^{-8} см.

В качестве примера рассмотрим кристалл KCl при —100° C, содержащий 10^{17} F-центров в 1 см^3. Из фиг. 43 следует, что $w/F = 3 \cdot 10^9$ см^2/V. Отсюда получаем

$$\sigma = l \cdot 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2.$$

Итак, σ имеет порядок от 10^{-14} до 10^{-15} см^2, так что электрон, вероятно, захватывается первым же F-центром, с которым он сталкивается.

Большое значение поперечного сечения указывает на то, что в этом случае захват не сопровождается испусканием света. Повидимому, энергия электрона передается колебаниям решетки в форме тепла (см. гл. III, разд. 12).

Б. Фотоэлектроны в других кристаллах

В рассмотренных выше щелочно-галоидных кристаллах пропорциональность между $1/w$ и числом F-центров была обнаружена во всей исследованной области концентраций F-центров, а именно от $2 \cdot 10^{15}$ до 10^{17} в 1 см^3. Пропорциональность между концентрацией и $1/w$ в щелочно-галоидных кристаллах, содержащих небольшое число F-центров, должна нарушаться при некоторых условиях, когда становятся активными центры захвата другого типа. Наличие центров, способных захватывать фотоэлектроны, является общим свойством всех фотопроводящих кристаллов. Следует ожидать, что в других типах кристаллов сдвиг должен быть значительно больше, чем в кристаллах, содержащих большое число F-центров. Центры захвата могут быть различного типа: F-центры, атомы или ионы в междоузлиях, уровни Тамма (см. гл. III, разд. 5) на внутренних поверхностях трещин. Сдвиг электрона в заданном поле, вообще говоря, является величиной структурно-чувствительной.

Измерения сдвига в монокристаллах галоидов серебра и таллия при —170° C были проведены в лаборатории Поля [12] и уже упоминались в связи с рассмотрением токов насыщения. Найденные значения, рассчитанные на единицу поля F, оказались порядка

$$\frac{w}{F} \sim \text{от } 2 \text{ до } 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2\text{ V},$$

т. е. приблизительно в 10^4 раз больше, чем в кристалле KCl, содержащем $2{,}7 \cdot 10^{16}$ F-центров в 1 см^3. Если предположить, что средняя длина свободного пробега в галоидах серебра примерно такая же, как в щелочно-галоидных кристаллах, то число центров захвата в галоидах серебра должно быть порядка 10^{12} в 1 см^3. Мы, однако, приведем доказательство того, что в зернах галоидов серебра в фотографических эмульсиях число центров захвата несколько выше (см. гл. VII, разд. 7).

Сдвиг в чистых кристаллах галоидов серебра (при —170° С) может чрезвычайно сильно уменьшаться в результате предварительного освещения синим светом при комнатных температурах, при котором кристалл частично разлагается с образованием коллоидных частиц металла. Лефельд [12] обнаружил, что кривая зависимости тока от напряжения для чистого бромистого серебра при —170° С в поле 3000 $V \cdot см^{-1}$ имеет насыщение, подобно кривой, изображенной на фиг. 41. Однако после предварительного освещения при комнатной температуре (~$5 \cdot 10^{17}$ квант/см^3) насыщение фототока нельзя было обнаружить вплоть до полей 20 000 $V \cdot см^{-1}$.

Из этих результатов следует, что коллоидные частицы металла действуют как активные центры захвата электрона и что на самом деле в исследованных кристаллах электрон обычно (в не слишком сильных полях) захватывается коллоидными частицами металла. Аналогичный механизм захвата электронов был обнаружен и в щелочно-галоидных кристаллах, содержащих коллоидные частицы металла [20].

Этот механизм захвата электрона частицей металла иллюстрируется фиг. 67 (стр. 194), из которой видно, что самый высокий занятый уровень металла лежит ниже дна зоны проводимости соли.

С другой стороны, продолжительное освещение галоидов серебра при низких температурах (при которых образование коллоидных частиц невозможно) приводит к увеличению сдвига. Это иллюстрируется фиг. 73 (стр. 212), на которой приведены также некоторые другие результаты Лефельда. На рисунке представлена обычная кривая зависимости тока от напряжения при —170° С для образца AgBr, медленно охлажденного в темноте (см. для сравнения фиг. 41). Кроме того, на этом же рисунке приведены кривые для того же кристалла, полученные при той же температуре после его облучения 10^{13} квантами и 10^{14} квантами света. Насыщение наступает раньше, если кристалл предварительно освещался; следовательно, освещение приводит к увеличению сдвига.

Наиболее естественное объяснение этого факта заключается в том, что электроны, оторванные светом от ионов галоида, захватываются обычным образом до тех пор, пока все „мелкие“ (наименее устойчивые) уровни захвата не будут заняты и таким образом не выйдут из игры. Вместо этих ионов остается равное число

галоидных атомов. Если затем для измерения фототока к кристаллу приложено напряжение и если вероятность захвата электрона атомом галоида меньше вероятности захвата обычными уровнями, то электрон сможет проходить значительно большее расстояние. Это объясняется следующим образом. При столкновении с нейтральным галоидным атомом электрон захватывается на возбужденный уровень и переходит с излучением в основное состояние, если остается на этом уровне достаточно долго. Наблюдаемую фотопроводимость мы приписываем тому, что при температуре опыта тепловые колебания решетки достаточны для освобождения электрона из возбужденного состояния, прежде чем он сможет перейти в основное состояние (см. п. Б разд. 6).

Число квантов, необходимое для заполнения всех „мелких" уровней захвата электронами, хорошо согласуется с числом „мелких" уровней в галоидном серебре (10^{12} в 1 см^3). Аналогичное явление имеет место и в люминесцирующих материалах. Этот вопрос будет рассмотрен в гл. VI, разд. 2.

6. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОТОКА

А. Щелочно-галоидные кристаллы

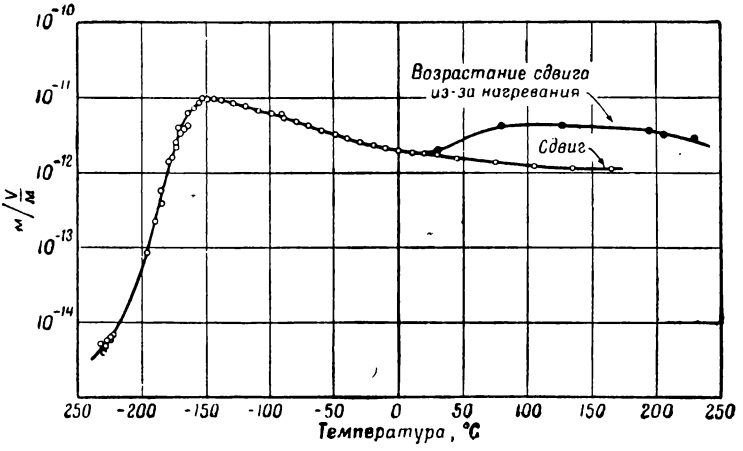
До сих пор мы исследовали вопрос о движении фотоэлектронов уже после того как они попали в свободную зону проводимости кристалла. Ниже рассмотрим экспериментальные данные, относящиеся к первоначальному процессу поглощения кванта, приводящему к освобождению электрона. Начнем с рассмотрения окрашенных щелочно-галоидных кристаллов, которые освещаются светом в F-полосе.

На фиг. 45 и 46 для NaCl и KCl по оси ординат откладывается величина заряда, регистрируемого электрометром (см. фиг. 39), отнесенная к числу поглощенных квантов [2, 19]. Величина этого заряда определяется произведением сдвига w на число η электронов, освобождаемых одним поглощенным квантом ($\eta \leqslant 1$).

Крутой спад ηw, имеющий место при $-150°$ С, в обоих случаях скорее всего вызван уменьшением η. Аналогичное уменьшение квантового выхода имеет место для процесса превращения F-центров в F'-центры в отсутствие электрического поля (фиг. 47). Таким образом, вероятность η того, что поглощенный квант освободит электрон, быстро уменьшается с понижением температуры до $-150°$ С.

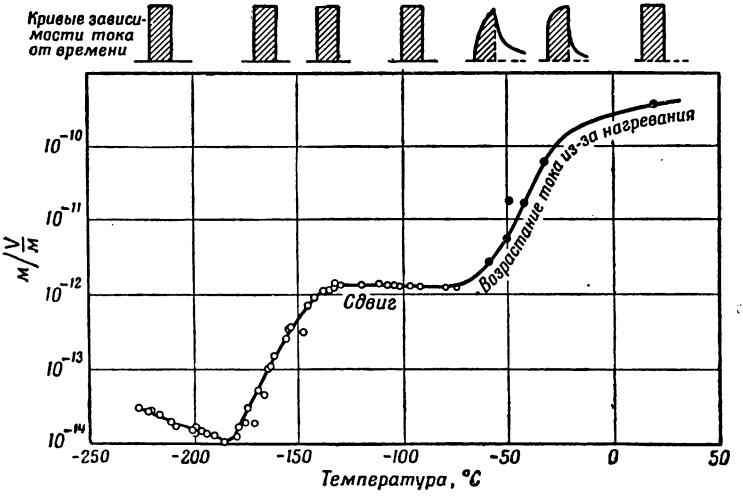
Новое возрастание величины $\eta w/F$, наблюдаемое ниже $-180°$ С, в KCl происходит вследствие освобождения электронов не из F-центров, а из имеющихся в небольшом количестве коллоидных частиц металла. Следовательно, квантовый выход фотоэффекта из коллоидных частиц не обнаруживает спада, подобного описанному выше.

Теоретическое объяснение этого спада фототока предложено авторами [21, 22]. Как мы уже видели, поглощение кванта света



Фиг. 45. Температурная зависимость фототока в NaCl с 10^{16} центрами окраски на 1 см^3 при освещении светом $\lambda = 4700$ Å.

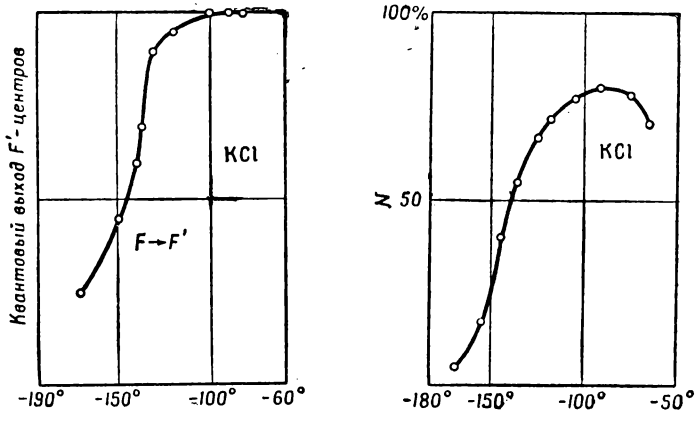
Верхняя ветвь кривой включает заряд, протекший после прекращения освещения.



Фиг. 46. Температурная зависимость фототока в KCl с $2{,}7 \cdot 10^{16}$ центров окраски на 1 см^3 при освещении светом $\lambda = 5550$ Å.

в F-полосе приводит к переходу электрона в возбужденное состояние в потенциальной яме, отвечающей вакантному узлу решетки.

При этом, следовательно, перехода электрона в зону проводимости не происходит. Для того чтобы электрон мог принять участие в переносе тока, необходимо, чтобы тепловое движение окружающих ионов оказалось достаточным для перевода электрона в зону проводимости, прежде чем он возвратится в свое нормальное состояние в F-центре. Отсюда следует качественное объяснение уменьшения фотопроводимости.



Фиг. 47. Квантовый выход образования F'-центров при освещении кристалла в F-полосе.

N — отношение уменьшения числа F-центров вследствие возбуждения к числу F-центров до возбуждения.

Для получения количественных соотношений обозначим через $A\,dt$ вероятность того, что за время dt электрон возвратится в нормальное состояние, и через $B\,dt$ вероятность того, что в результате теплового возбуждения электрон окажется свободным. Тогда число η электронов, освобождаемых одним поглощенным квантом, запишется следующим образом:

$$\eta = \frac{B}{B+A} = \frac{1}{1+A/B}. \qquad (9)$$

Естественно представить B в виде [ср. с формулой (20) гл. III]

$$B = B_0 e^{-E/kT},$$

где E — энергия, необходимая для перевода электрона из возбужденного состояния F-центра в зону проводимости, а B_0 — постоянная. Если A соответствует оптическому переходу, то оно может быть получено из обычной формулы Эйнштейна для коэфициента A

$$A = 8 \cdot 10^9 f \left(\frac{h\nu}{13{,}54}\right)^2,$$

где f — сила осциллятора, а ν — частота, причем $h\nu$ измеряется в электрон-вольтах. (Следует отметить, что коэфициент A не зависит от расширения линии, вызванного колебаниями решетки.) Естественно ожидать, что излучаемая радиация должна быть более длинноволновой, чем поглощенная (ср. гл. VI, разд. 3). Если положить $h\nu = 1$ eV и $f = 1$, то получаем

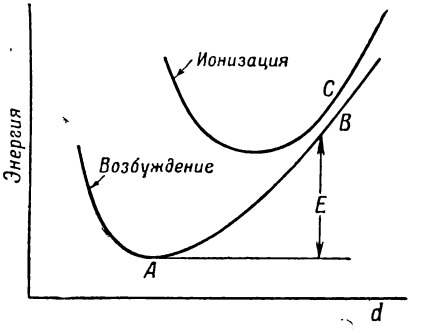
$$A \sim 0{,}5 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}.$$

Экспериментальные значения η для NaCl могут быть хорошо описаны формулой

$$\eta = \frac{1}{1 + pe^{E/kT}}, \qquad (10)$$

если принять, что $E \sim 0{,}075$ eV и $p = 0{,}0033$. Это приводит к совпадению с нашей теоретической формулой при

$$B_0 = \frac{0{,}5 \cdot 10^3}{0{,}0033} = 1{,}5 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}.$$



Фиг. 48.

Получаемое значение для E представляется слишком малым. Этот вопрос уже обсуждался, однако, в разд. 2. Значение B_0 нам кажется вполне приемлемым (ср. гл. III, разд. 12). Мы полагаем, что B_0 должно быть значительно меньше, чем частота колебаний решетки (10^{13} сек$^{-1}$) по следующим причинам. Если изобразить зависимость энергии связанного (возбужденного) состояния электрона и того состояния, которое возникает при переводе электрона из F-центра на нижний уровень зоны проводимости, от некоторого параметра d, характеризующего смещение окружающих ионов, то получаемые при этом кривые никогда не пересекутся (фиг. 48); действительно, для отрыва электрона от положительного заряда всегда приходится совершить дополнительную работу. Таким образом, вероятность перехода B может быть представлена в виде произведения вероятности того, что за единицу времени возбужденная система перейдет из A в B ($10^{13}\, e^{-E/kT}$), на вероятность перехода подобного переходу из B в C. Последняя может быть весьма мала.

Однако нельзя считать с уверенностью, что вероятность перехода A есть вероятность оптического перехода. Переход может происходить также и с выделением тепла. Против этой гипотезы можно выдвинуть два возражения:

1. Механизм превращения энергии в тепло, который будет рассмотрен позднее (гл. VI, разд. 3), для F-центров невозможен.

2. В рамках этой гипотезы трудно объяснить малость величины p, или, другими словами, резкое спадание η.

Было бы интересно выяснить, существует ли при низких температурах (где η мало) у щелочно-галоидных кристаллов, освещаемых в F-полосе, флуоресценция в близкой инфракрасной области.

Следует ожидать, что для кристаллов, освещенных в коротковолновой части F-полосы, следовательно, в области сплошного поглощения (см. фиг. 37), такой спад фототока при понижении температуры не будет иметь места, так как свободные электроны в этом случае образуются даже при низких температурах. Соответствующие опыты пока не проведены.

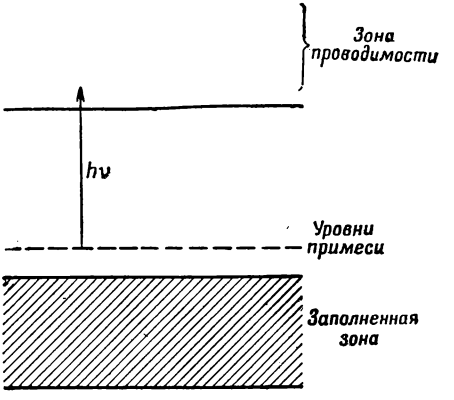
Квантовый выход для перехода F'—F (измеренный в отсутствие электрического поля) не уменьшается с уменьшением температуры. Это естественно, так как F'-центр обладает отрицательным зарядом. Процесс поглощения при этом будет сходен с аналогичным процессом в свободном отрицательном ионе, т. е. F'-полоса соответствует переходу электрона непосредственно в зону проводимости.

Б. Другие изолирующие кристаллы

F-полоса в окрашенных щелочно-галоидных кристаллах представляет собой резко очерченную полосу поглощения, и тот факт, что при освещении в этой полосе фотоэлектроны вырываются из F-центров, не вызывает сомнения. Напомним, что ультрафиолетовый свет не вызывает фотопроводимости в этих кристаллах и что в этом отношении другие типы кристаллов существенно отличаются от щелочно-галоидных. В опытах с галоидами серебра и таллия, сернистым цинком и т. п. применялся свет, соответствующий длинноволновому краю ультрафиолетовой полосы поглощения (см. гл. III, разд. 8). Для длин волн вблизи края полосы поглощения, где свет проникает в кристалл на заметную глубину, до сих пор не установлено, связано ли поглощение с атомами и ионами неискаженной решетки или же с ионами, расположенными на поверхности трещин (поглощение по Герцфельду, см. гл. III, разд. 9). Характер поведения положительных дырок, оставшихся после ухода электронов, подтверждает последнюю точку зрения. Исследование фотопроводимости галоидов серебра при низких температурах показало, что эти дырки остаются неподвижными, и когда фотоэлектроны смещаются полем, в кристалле остается положительный объемный заряд. Однако, с другой стороны, имеется вполне определенное доказательство, что в ZnS-фосфорах, активированных α-частицами, а также, вероятно, и светом, положительные дырки подвижны (см. гл. VI, разд. 1).

Если поглощение связано с примесными центрами или с атомами, расположенными на поверхности трещин, то следует ожидать, что при низких температурах дырки прилипнут. Однако при

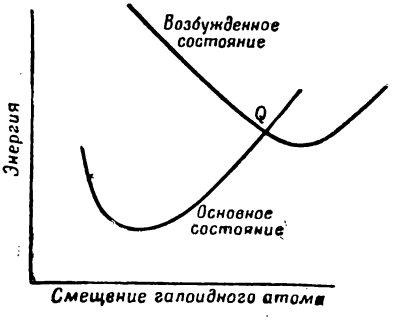
более высоких температурах они могут стать подвижными. Электроны, как показано на фиг. 49, освобождаются с уровней примеси, лежащих близко от верхнего края заполненной зоны.



Ф и г. 49. Поглощение света примесным центром.

Однако наблюдаемая температурная зависимость фототока противоречит этой точке зрения. Первичный ток в галоидах таллия и серебра был исследован только при температурах ниже —180° С. Имеется прямое доказательство того, что при этих температурах на один поглощенный квант приходится приблизительно один освобожденный электрон (см. разд. 4). При очень низких температурах (20° К для AgBr) был обнаружен спад вторичного фототока [12]. Это можно объяснить уменьшением при этих температурах первичного фототока. С другой стороны, чувствительность фотографических эмульсий AgBr не обнаруживает какого-либо спада при таких температурах (см. гл. VII, разд. 8).

Для объяснения этих явлений мы предлагаем следующий механизм, впервые выдвинутый Гиппелем [5] в связи с другим вопросом и затем подробно рассмотренный Зейтцем [23]. При первичном акте поглощения электрон переходит с галоидного иона в неустойчивое состояние на соседний ион металла. Размеры оставшегося галоидного атома слишком малы для занимаемого им места. Поэтому его смещение сопровождается выигрышем энергии. Кривая энергии результирующего состояния может пересечь кривую для первоначального состояния, как показано на фиг. 50. В этом случае возбужденное состояние будет метастабильным. Определим теперь энергию, необходимую для перевода электрона из его нового положения в зону проводимости. Если она меньше энергии, необходимой для того, чтобы электрон мог перейти в состояние Q, то при не слишком высоких температурах электрон почти всегда становится свободным, прежде чем перейдет через барьер

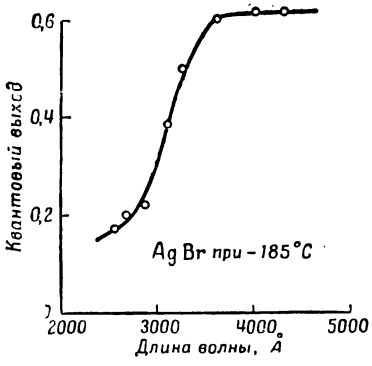


Ф и г. 50.

в точке Q и возвратится в основное состояние. Уменьшение фототока при низких температурах может объясняться тем, что для освобождения электрона требуется весьма значительное время. Если w — необходимая энергия активации и $10^{10}e^{-w/kT}$ — вероятность освобождения электрона в секунду [1], которая падает, скажем, до 10^{-3} сек$^{-1}$ при 20° К, то

$$w = 15 \ln 10 \cdot 20k \sim \frac{1}{20}\text{eV},$$

что вполне возможно (см. гл. III, разд. 5). Отсутствие уменьшения фотографической чувствительности при низких температурах также понятно в рамках этой модели: захваченные электроны при нагревании эмульсии освобождаются.



Фиг. 51. Квантовый выход фотоэлектронов в AgBr при —185° С.

Лефельдт [12] исследовал спектральное распределение фотоэлектрического тока в AgBr и AgCl. Эти результаты рассматривались в разд. 4 и представлены на фиг. 51. При длине волны 3650 Å коэфициент поглощения уже достиг значения 580 мм$^{-1}$ и далее возрастает выше 10^4 мм$^{-1}$. Однако квантовый выход падает только от 0,6 до 0,17 при длине волны 2540 Å. Весьма сходные результаты были получены для AgCl при температуре —170°С.

Следует подчеркнуть разницу между этими веществами, с одной стороны, и ZnS [13, 24] и алмазом — с другой, в которых фототок уменьшается до нуля при возрастании коэфициента поглощения выше 1 мм$^{-1}$.

Причина уменьшения квантового выхода при возрастании коэфициента поглощения до сих пор не ясна. Это уменьшение могло бы быть объяснено, если предположить (см. гл. III, разд. 8), что длинноволновый край полосы поглощения объясняется запрещенными переходами. Как показано в гл. III, разд. 8, экситон, возникший в результате запрещенного перехода, диссоциирует легче, чем возникший в результате оптически разрешенного перехода. Таким образом, в области сильного поглощения для диссоциации экситонов необходима более высокая температура.

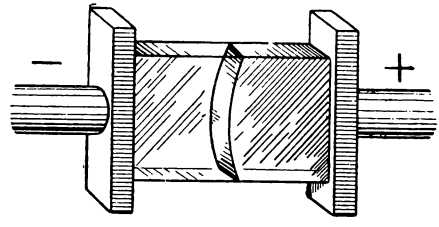
7. ПЕРЕМЕЩЕНИЕ F-ЦЕНТРОВ

Фиг. 52 иллюстрирует один из хорошо известных опытов с F-центрами. Кристалл, содержащий избыток металла (и, следовательно, F-центры), закреплен между двумя электродами. При температу-

[1] См. п. А разд. 6, где это выражение получено для F-центров.

рах, превышающих 200—300° С, в полях порядка нескольких сот вольт на 1 см наблюдается перемещение окрашенной области кристалла по направлению к аноду; при этом граница окрашенной области очень резко очерчена и ее перемещение происходит с постоянной скоростью, величина которой быстро возрастает с повышением температуры.

Область кристалла, содержащая F-центры, электрически нейтральна; перемещение F-центров в направлении поля путем обмена местами с соседними отрицательными ионами не сопровождается каким-либо выигрышем энергии. Приложенное внешнее поле не должно поэтому оказывать влияния на движение F-центров. Перемещение F-центров в направлении поля вызвано тем обстоятельством, что некоторое количество F-центров диссоциировано на свободные электроны и вакантные узлы решетки. Свободные электроны будут при этом перемещаться по направлению к аноду, а вакантные узлы решетки — по направлению к катоду; однако при рассматриваемых температурах кристалл является электролитическим проводником и содержит большое число вакантных узлов решетки обоих знаков (см. гл. II, разд. 5). Поэтому электроны, попавшие в неокрашенную область кристалла, всегда встретят в ней новые положительные вакантные узлы решетки, которые они могут занять, образуя в результате новые центры окрашивания.



Фиг. 52. Схема опыта, иллюстрирующего перемещение F-центров в кристалле KCl при 590° С.

Если проводимость, обусловленная F-центрами, мала по сравнению с электролитической проводимостью кристалла (малая концентрация F-центров), то движение окрашенной области не будет тормозиться объемными зарядами. При этих условиях можно написать:

Скорость перемещения окрашенной области = Скорости дрейфа свободных электронов × Долю диссоциированных F-центров.

Скорость перемещения окрашенной области в различных щелочно-галоидных кристаллах была измерена Полем; при этом было установлено, что она зависит от температуры T и поля F согласно формуле

$$\text{Скорость} = vF, \quad v = v_0 e^{-w/kT}. \tag{11}$$

Поль назвал величину v „подвижностью“ центра окрашивания. Численные значения w для некоторых галоидных соединений приведены в табл. 23; при этом v_0 порядка 100 см^2/V · сек.

Для теоретического определения величины w, входящей в эмпирическую формулу (11), мы должны вычислить степень диссоциации F-центров в кристалле, принимая при этом во внимание наличие вакантных узлов решетки, обусловливающих электролитическую проводимость кристалла. Рассмотрим кристалл, состоящий из N пар ионов и содержащий, кроме того, n избыточных атомов металла и, следовательно, n центров окрашивания. Пусть x таких центров диссоциировано, причем E_F — энергия диссоциации F-центра, т. е. энергия, необходимая для перевода электрона из его основного состояния в поле вакантного узла решетки в основное состояние зоны проводимости кристалла. Обозначим, далее, энергию образования двух отдельных вакантных узлов решетки через W и предположим, что при рассматриваемой температуре в кристалле имеется X пар таких вакантных узлов.

Наша задача заключается в вычислении свободной энергии F как функции x и X; равновесные значения последних определяются уравнениями

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial X} = 0.$$

Кристалл содержит $N + X + n$ пар узлов решетки. Из них X узлов решетки, занятых обычно положительными ионами, и $X + x$ узлов, занятых обычно отрицательными ионами, остаются свободными. При этом имеется $(n - x)$ недиссоциированных F-центров и x свободных электронов в зоне проводимости.

Рассмотрим сперва узлы решетки, занятые обычно положительными ионами. X таких узлов свободно, причем положения этих узлов могут быть выбраны

$$P_1 = \frac{(N + X + n)!}{(N + n)!\, X!}$$

способами. Это увеличивает энтропию кристалла на $k \ln P_1$, а его свободную энергию на

$$-kT \ln P_1. \tag{12}$$

Из узлов решетки, занятых обычно отрицательными ионами, $X + x$ свободно, а $(n - x)$ занято F-центрами. Положения этих узлов могут быть выбраны

$$P_2 = \frac{(N + X + n)!}{(X + x)!\, (n - x)!\, N!} \tag{13}$$

способами, что увеличивает свободную энергию кристалла на

$$-kT \ln P_2. \tag{14}$$

Работа, необходимая для образования вакантных узлов и диссоциации F-центров, равна

$$XW + xE_F. \tag{15}$$

Далее, свободная энергия x электронов в зоне проводимости (см. гл. V, разд. 1)

$$-xkT\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}+\ln\frac{V}{x}+1\right], \tag{16}$$

где V — рассматриваемый объем кристалла.

Полная свободная энергия определится как сумма выражений (12), (14), (15) и (16). Записывая условия равновесия, мы воспользуемся приближением

$$d\ln z!\sim\ln z\,dz.$$

Так как F должно иметь минимум по отношению к переменной X, то мы получаем в результате для кристалла, содержащего x диссоциированных F-центров:

$$-kT\ln\frac{(N+X+x)^2}{X(X+x)}+W=0.$$

Поскольку N практически велико по сравнению с X и n, это выражение может быть записано в виде

$$\frac{X(X+x)}{N^2}=e^{-W/kT}. \tag{17}$$

Формула (17) соответствует формуле (7) гл. II для случая кристалла, не содержащего F-центров. Условие минимума F по отношению к изменениям x дает

$$kT\left[\ln\frac{X+x}{n-x}-\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}-\ln\frac{V}{x}\right]+E_F=0,$$

или

$$\frac{x(X+x)}{n-x}=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}Ve^{-E_F/kT}. \tag{18}$$

Уравнения (17) и (18) определяют искомые значения x и X для кристалла в состоянии равновесия. Особый интерес представляет тот случай, когда концентрация F-центров мала, так что x (число свободных электронов) мало по сравнению с X (числом вакантных узлов решетки). Это значит, что концентрация F-центров не настолько велика, чтобы повлиять заметным образом на электропроводность кристалла. Соотношение (17), как и в случае кристалла, не содержащего F-центров, приобретает при этом вид

$$X=Ne^{-\frac{1}{2}W/kT},$$

а (18) переходит в (при $x\ll n$)

$$x=\frac{n}{N}V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}e^{-\left(E_F-\frac{1}{2}W\right)/kT}. \tag{19}$$

Точность значения предэкспоненциального множителя в формуле (19) весьма сомнительна, так как при выводе этой формулы мы пренебрегли, например, изменением частот колебаний атомов, смежных с вакантными узлами решетки (см. гл. II, разд. 5). Из вида экспоненциального множителя следует, однако, что величина w представляет собой не что иное как

$$w = E_F - \frac{1}{2} W. \qquad (20)$$

С помощью формулы (20) мы можем вычислить непосредственно энергию диссоциации F-центра E_F, воспользовавшись экспериментальными значениями w, полученными Полем по данным о подвижности F-центров при малых концентрациях последних. Для энергии W мы воспользуемся при этом ее теоретическими значениями, найденными в гл. II, разд. 7. Получаемые результаты приведены в табл. 23.

Таблица 23

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ F-ЦЕНТРА (eV)

Кристалл	NaCl	KCl	KBr
w (наблюд.)	0,94	1,00	0,84
$\frac{1}{2} W$ (вычислено в гл. II) .	0,95	0,95	0,94
E_F [по формуле (20)]	1,89	1,95	1,78
$h\nu$ (наблюд.)	2,7	2,3	2,05

В таблице приведены также наблюдаемые значения оптической энергии активации F-центра $h\nu$; здесь ν — частота, отвечающая максимуму F-полосы при температуре жидкого водорода. Тепловая энергия активации E_F, как мы видим, меньше оптической энергии активации и меньше оптической энергии диссоциации. Это заключение является общим для всех случаев захвата электронов в твердых телах; мы уже упоминали о нем в связи с рассмотрением свойств F'-центров и вернемся к его подробному анализу в гл. V, разд. 3.

8. КРИСТАЛЛ В ТЕПЛОВОМ РАВНОВЕСИИ С ПАРОМ

В предыдущих разделах речь шла в основном о кристаллах, содержащих избыток металла, вводимый путем нагревания кристалла в парах соответствующего металла. Такой способ обработки применяется для введения в кристалл не только одной лишь метал-

лической компоненты. Например, нагревание закиси меди в атмосфере кислорода приводит к появлению в ней избытка кислорода [1]. В связи с этим интересно рассмотреть условия, определяющие состав кристаллов, подвергавшихся подобной обработке.

Вычислим концентрацию F-центров в кристалле, находящемся в тепловом равновесии с паром соответствующего щелочного металла. Предположим, что пар содержит n_v атомов в единице объема. Его свободная энергия в таком случае равна

$$-n_v kT\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}+\ln\frac{1}{n_v}+1\right].$$

Увеличение свободной энергии пара при удалении из него одного атома равно соответственно

$$kT\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}-\ln\frac{1}{n_v}\right]. \tag{21}$$

Поместим теперь этот атом в кристалл в виде положительного иона плюс F-центр. Если кристалл находится в равновесии с паром, то изменение его свободной энергии должно равняться изменению свободной энергии пара. Для вычисления изменения свободной энергии кристалла нам нужно знать работу W_F, необходимую для введения в кристалл одного атома и образования в нем одного F-центра. Пусть кристалл содержит N пар ионов и n_F F-центров и, следовательно, n_F избыточных положительных ионов. В таком случае его энтропия в предположении, что числом диссоциированных F-центров можно пренебречь, равна

$$k\ln\frac{(N+n_F)!}{n_F!\,N!},$$

а изменение энтропии при увеличении числа n_F на единицу

$$k\ln\frac{N+n_F}{n_F}.$$

Отсюда следует, что увеличение свободной энергии равно

$$W_F-kT\ln\frac{N+n_F}{n_F}.$$

Условие равновесия системы запишется при этом следующим образом:

$$W_F-kT\ln\frac{N+n_F}{n_F}-kT\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}+kT\ln\frac{1}{n_v}=0,$$

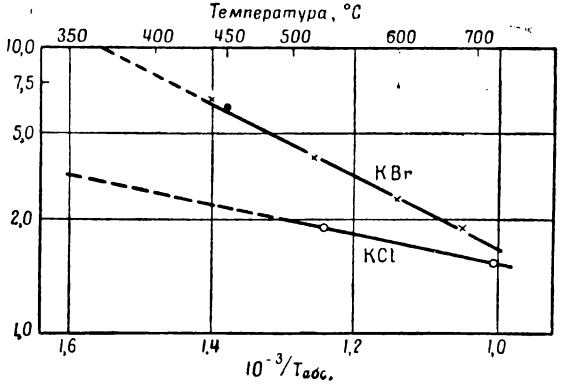
[1] Этот вопрос рассматривается в гл. V.

откуда

$$\frac{n_F}{N+n_F} = n_v\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-W_F/kT}. \qquad (22)$$

При выводе этой формулы мы пренебрегли свободной энергией, связанной с колебаниями атомов в кристалле; значение предэкспоненциального множителя в (22) нельзя поэтому считать достаточно надежным. Предполагалось также, что при рассматриваемой температуре T большинство F-центров не диссоциировано.

Поль с сотрудниками определили отношение n_F/n_v числа центров окрашивания в единице объема кристалла к числу атомов



Фиг. 53. Концентрация центров окрашивания в кристаллах щелочно-галоидных соединений, находящихся в равновесии с паром соответствующего щелочного металла.

По оси ординат — отношение концентрации центров окрашивания в кристалле к концентрации атомов металла в паре.

в единице объема пара для кристаллов KBr в парах калия; полученные ими результаты приведены на фиг. 53. Построив график зависимости $\ln(n_F/n_v)$ от $1/T$, они получили прямую линию и по ее наклону определили W_F. По измерениям, проведенным при двух различных температурах, они определили также величину W_F для KCl. Полученные значения W_F таковы:

	KCl	KBr
W_F (eV)	—0,10	—0,25

Растворение атома в кристалле, сопровождающееся образованием F-центра, приводит, таким образом, к выигрышу энергии.

В связи с тем, что предэкспоненциальный множитель может в действительности зависеть от температуры, полученные числен-

ные значения следует, однако, рассматривать лишь как приближенные.

Если кристалл, содержащий большое количество F-центров, подвергается медленному охлаждению, то в нем образуются коллоидные частицы металла; при быстром охлаждении центры могут, однако, оказаться „замороженными“ [2].

Теоретический подсчет энергии W_F образования F-центра был произведен Герни и Моттом [21]. F-центр может быть создан в кристалле в результате следующего цикла:

1. *Удаление отрицательного иона из кристалла*; соответствующая работа W_H^- была вычислена нами в гл. II, разд. 7.

2. *Ионизация атома пара*; соответствующая работа равна ионизационному потенциалу I.

3. *Введение электрона в зону проводимости кристалла*; необходимая для этого работа — χ была определена в гл. II, разд. 7.

4. *Перевод электрона в основное состояние в поле вакантного узла решетки*; необходимая для этого работа равна $-E_F$, где E_F — энергия диссоциации F-центра (см. разд. 7).

5. *Введение отрицательного и положительного ионов на поверхность кристалла с целью облегчения образования нового слоя*; соответствующая работа равна $-W_L$, где W_L — энергия решетки, приходящаяся на одну пару ионов.

Сложив значения энергии, отвечающие отдельным стадиям этого цикла, мы получим энергию W_F, необходимую для образования F-центра,

$$W_F = I + W_H^- - \chi - E_F - W_L.$$

При этом (см. разд. 7) энергия E_F равна

$$E_F = w + \frac{1}{2}(W_H^+ + W_H^- - W_L),$$

а величина w может быть измерена непосредственно. В результате

$$W_F = I + \frac{1}{2}(W_H^- - W_H^+) - \frac{1}{2} W_L - \chi - w.$$

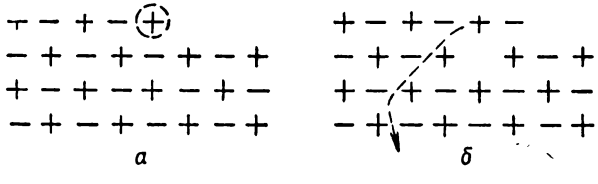
Только один член этого выражения — малая разность энергий $(W_H^- - W_H^+)$ требует теоретического вычисления. В табл. 24 приведены численные значения (в eV) отдельных слагаемых, определяющих величину W_F, и значения суммарной энергии W_F для некоторых щелочно-галоидных соединений.

Рассмотрим теперь самый механизм образования F-центров при нагревании кристалла в парах соответствующего металла. Мы должны представить себе прежде всего, что один из атомов металла адсорбируется на поверхности кристалла так, как это показано, например, на фиг. 54, *а*.

Таблица 24

	NaCl	KCl	KBr
Энергия ионизации I атома щелочного элемента (наблюд.)	5,11	4,32	4,32
Энергия электрона $-\chi$ в зоне проводимости	— 0,53	— 0,07	— 0,70
$-w$ (w — эксперим. значение энергии активации, определенное по данным о подвижности F-центров)	— 0,94	— 1,00	— 0,84
$\frac{1}{2}(W_H^- - W_H^+)$	+ 0,28	+ 0,16	0,19
Энергия решетки, рассчитанная на один ион $-\frac{1}{2}W_L$	— 3,97	— 3,59	— 3,45
Суммарная энергия W_F	0,05	— 0,18	— 0,48
Экспериментальное значение W_F	—	— 0,10	— 0,25

Через некоторый промежуток времени этот атом теряет свой электрон, причем последний переходит в зону проводимости; далее, один из отрицательных ионов нижележащего слоя кристалла занимает место на поверхности рядом с адсорбированным положительным ионом; таким путем образуются новые слои кристалла.



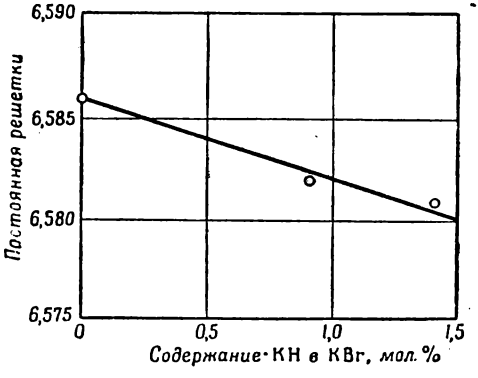
Фиг. 54. Образование F-центра.

При тех высоких температурах, которые имеют обычно место в подобных опытах, появившийся вакантный узел решетки может перейти внутрь кристалла и захватить затем электрон; в результате в кристалле появится F-центр.

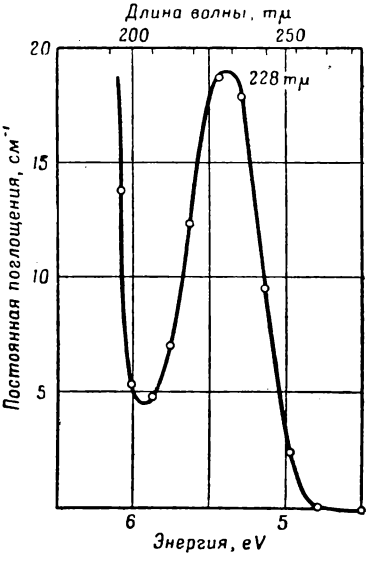
9. ОБРАЗОВАНИЕ F-ЦЕНТРОВ ИЗ U-ЦЕНТРОВ

Поль и его сотрудники исследовали спектры поглощения кристаллов KBr, содержащих примерно $10^{-6}\%$ KH. Легко убедиться в том, что KH присутствует в KBr в виде твердого раствора, так

как увеличение содержания КН примерно до 1,5 мол. % сопровождается линейным уменьшением постоянной решетки кристалла (фиг. 55). Таким образом, можно предполагать, что отрицательный ион H^- замещает в решетке KBr ионы брома. Присутствие КН приводит к появлению новой полосы поглощения (U-полосы), лежащей в ультрафиолетовой области и смещенной в длинноволновую часть спектра по отношению к характеристическому спектру поглощения (фиг. 56). Максимум этой полосы отвечает 5,4 eV, тогда как первый максимум характеристического поглощения чистого KBr отвечает 6,7 eV. Разность в 1,3 eV, повидимому, может быть объяснена различием электронного сродства атомов



Фиг. 55. Постоянная решетки KBr + КН [25].



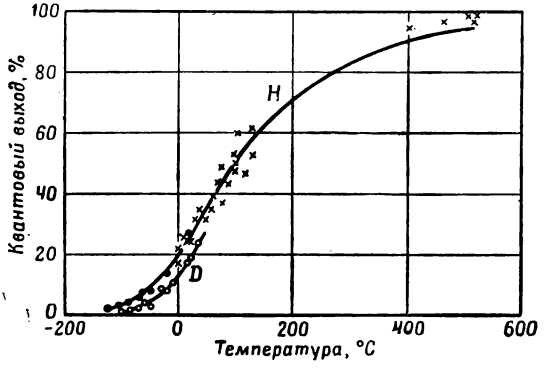
Фиг. 56. Спектр поглощения кристалла KBr, содержащего КН (U-центры) [2].

Br и H; сродство к электрону атома Br *в вакууме* равно 3,52 eV; согласно формуле (13) гл. III, это дает значение 2,2 eV для электронного сродства атома водорода.

Едва ли можно сомневаться в том, что возникновение полосы поглощения связано в этом случае с переходом электрона от иона водорода в область, занятую смежными металлическими ионами. Это состояние сходно с возбужденным состоянием иона галоида в чистом кристалле.

Если к кристаллу приложено напряжение, то поглощение света в U-полосе не приводит к появлению заметного фотоэлектрического тока. Этого и следовало ожидать; при облучении светом, соответствующим характеристической полосе поглощения чистого кристалла, фототок также не наблюдается. Освещение светом, отвечающим U-полосе, должно, однако, приводить к уменьшению интенсивности

U-полосы, сопровождающемуся образованием F-центров. Квантовый выход η этого процесса при комнатной и более низких температурах был определен путем наблюдения скорости роста F-полосы. При более высоких температурах измерения оказались невозможными, так как уже при 40° С в кристалле образуются коллоидные частицы металла. При более низких температурах число F-центров, приходящееся на каждый поглощаемый квант, резко зависит от температуры, как это показано на фиг. 57 для водорода и для



Фиг. 57. Температурная зависимость квантового выхода фотохимической реакции разложения молекул KH и KD, образовавшихся в кристаллах KBr.

×—по данным Хильша и Поля; • и ○—по данным Клейнпрода.

дейтерия [26]. При низких температурах значения η для водорода и дейтерия равны соответственно

$$\eta_{\mathrm{H}} = 6{,}6 \exp\left(-\frac{0{,}08\ \mathrm{eV}}{kT}\right)$$

и

$$\eta_{\mathrm{D}} = 6{,}6 \exp\left(-\frac{0{,}092\ \mathrm{eV}}{kT}\right).$$

Тот факт, что квантовый выход для водорода и для дейтерия различен, показывает, что в этих процессах существенную роль играет не только движение электронов, но и движение атомов. Наиболее естественным объяснением этого обстоятельства нам представляется следующее. Поглощение кванта излучения переводит электрон в возбужденное состояние, при котором он остается вблизи металлических ионов. При этом в узле решетки остается атом водорода. Если температура кристалла настолько высока, что атом водорода успевает покинуть узел решетки, прежде чем электрон

вернется в свое первоначальное положение, то электрон попадает в вакантный узел решетки и в результате образуется F-центр. При этом никакой фотопроводимости в приложенном поле наблюдаться не будет.

Количественная теория этого вопроса может быть построена подобно тому, как это было сделано нами в разд. 6. Обозначим через Adt вероятность того, что за время dt возбужденный электрон вернется в свое основное состояние, а через Bdt — вероятность того, что за время dt атом водорода покинет узел решетки. В таком случае вероятность η образования F-центра равна

$$\eta = \frac{1}{1 + A/B}.$$

При этом удовлетворительное согласие с опытом получается, если положить

$$\frac{A}{B} = \frac{1}{7} e^{W/kT},$$

где $W \approx 0{,}083$ eV.

Наиболее простое предположение, которое было сделано нами в отношении F-центров, заключается в том, что A есть вероятность оптического перехода. В таком случае из формул, приведенных в разд. 6, следует, что

$$A \sim 10^9 \text{ сек}^{-1}$$

и, следовательно,

$$B \sim (10^8 \text{ сек}^{-1})\, e^{-W/kT}.$$

При этом, однако, возникают, три трудности: 1) флуоресценция в действительности не наблюдается[1]), 2) трудно понять, почему постоянный множитель в выражении для B столь мал, и 3) если энергия активации, необходимая для того, чтобы атом водорода покинул узел решетки, составляет всего лишь 0,083 eV, то различие энергий активации H и D не должно быть столь велико, как это наблюдается на опыте[2]).

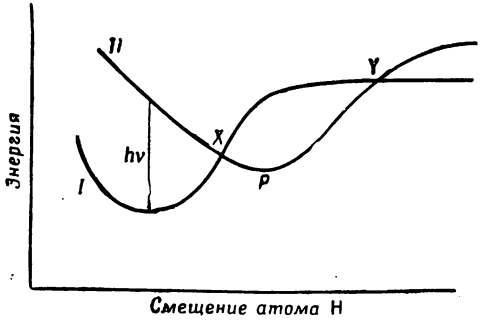
Мы попытаемся предположить, что кристалл KBr, содержащий KH, является нефлуоресцирующей системой того типа, который исследован нами в гл. VI, разд. 3. В этом случае зависимость энергии системы от смещения атома водорода может быть охарактеризована кривыми, приведенными на фиг. 58. Кривая I определяет энергию системы в ее основном состоянии. Если атом водорода перешел из узла решетки в междоузлие, то для второго

[1]) Некоторые авторы [27] полагают, что в окрашенных кристаллах NaCl имеет место фосфоресценция. Это заключение представляется нам, однако, ошибочным.

[2]) Доказательство этого утверждения дано в работе Мотта [28].

электрона наиболее устойчивым, повидимому, является положение вблизи вакантного узла решетки, а не в поле атома водорода; кривая I отвечает соответственно такому состоянию системы, при котором атом водорода покинул узел решетки, а электрон остался в этом узле. Плоская часть кривой отвечает энергии в междоузлиях, по которым атом может свободно перемещаться.

Кривая II характеризует энергию возбужденного состояния. Мы предположим, что при смещении атома водорода энергия возбужденного состояния сперва убывает, так что кривая II пересекается с кривой I. При поглощении кванта $h\nu$ система переходит затем в состояние P, которое является метастабильным. Тепловое движение может возвратить систему в ее исходное состояние, однако для этого необходима энергия активации E_1, чтобы перевести систему через точку X. Мы можем, таким образом, написать



Фиг. 58.

$$A = ae^{-E_1/kT}.$$

Аналогичным образом, вероятность B того, что атом водорода покинет за единицу времени свое первоначальное положение, может быть записана в виде

$$B = be^{-E_2/kT},$$

где E_2 — энергия активации, необходимая для перевода системы из состояния P в состояние Y. Из фиг. 58 следует, что при этом $E_2 > E_1$. Выражение, определяющее квантовый выход, приобретает в результате форму

$$\eta = 1 \Big/ \left(\frac{a}{b} e^{-(E_1 - E_2)/kT}\right),$$

что согласуется с опытными данными.

В чистых щелочно-галоидных кристаллах F-центры могут быть также получены путем освещения кристалла в длинноволновой части ультрафиолетовой полосы поглощения. Впервые этот эффект был обнаружен еще в 1896 г. Смакула [11] нашел, что на начальной стадии процесса окрашивания квантовый выход является величиной порядка единицы. Этот эффект до некоторой степени чувствителен к изменениям температуры. При наличии внешнего поля образование F-центров не сопровождается возникновением проводимости; в этом отношении рассматриваемый процесс сходен с про-

цессом образования F-центров из U-центров. Однако, в отличие от последнего, интенсивность поглощения в области ультрафиолетовой полосы по мере образования F-центров возрастает [29]. Природа этого явления до сих пор неясна.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. G. Kleinschrod, Ann. d. Phys. **27**, 97 (1936).
2. R. W. Pohl, Proc. Phys. Soc. **49**, 3 (1937).
3. G. W. Brindley and F. E. Hoare, Proc. Roy. Soc. (A), **152**, 342 (1935).
4. P. Jensen, Ann. d. Phys. **34**, 161 (1939).
5. A. von Hippel, Zs. f. Phys. **101**, 680 (1936).
6. R. W. Gurney and N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **49**, 32 (1937).
7. N. F. Mott, Nature **139**, 951 (1937).
8. S. R. Tibbs, Trans. Farad. Soc. **35**, 1471 (1939).
9. R. Ottmer, Zs. f. Phys. **46**, 798 (1928).
10. H. Pick, Ann. d. Phys. **35**, 73 (1939).
11. A. Smakula, Zs. f. Phys. **63**, 762 (1930).
12. W. Lehfeldt, Göttinger Nachrichten, Fachgruppe II, **1**, 171 (1935).
13. B. Gudden und R. W. Pohl, Zs. f. Phys. **17**, 334 (1923).
14. W. Flechsig, Zs. f. Phys. **46**, 788 (1928).
15. R. Hilsch und R. W. Pohl, Zs. f. Phys. **108**, 55 (1937).
16. K. Hecht, Zs. f. Phys. **77**, 235 (1932).
17. A. L. Reimann, Nature **140**, 501 (1937).
18. B. Gudden and R. W. Pohl, Zs. f. Phys. **37**, 881 (1926).
19. H. Pick, Ann. d. Phys. **31**, 365 (1938).
20. G. Glaser und W. Lehfeldt, Göttinger Nachrichten, Fachgruppe II, **2**, 91 (1936).
21. R. W. Gurney and N. F. Mott, Trans. Farad. Soc. **34**, 506 (1938).
22. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **50**, 196 (1938).
23. F. Seitz, Trans. Farad. Soc. **35**, 74 (1939).
24. F. Hlučka, Zs. f. Phys. **113**, 56 (1939).
25. R. Hilsch and R. W. Pohl, Trans. Farad. Soc. **34**, 883 (1938).
26. F. G. Kleinschrod, Göttinger Nachrichten, Fachgruppe II, **3**, 143 (1939).
27. E. Hirschlaff, Fluorescence and Phosphorescence, стр. 114, London, 1938.
28. N. F. Mott, Trans. Farad. Soc. **34**, 888 (1938).
29. E. Rexer, Zs. f. Phys. **106**, 70 (1937).

Глава V

ПОЛУПРОВОДНИКИ И ИЗОЛЯТОРЫ

1. РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

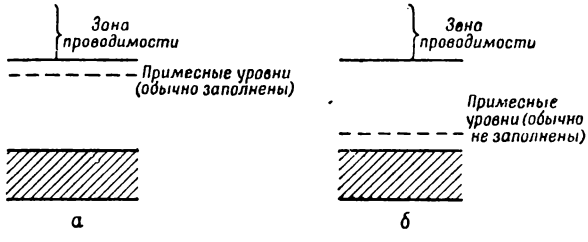
В гл. IV нами был рассмотрен вопрос о движении электронов в окрашенных кристаллах щелочно-галоидных соединений. В настоящей главе речь будет итти о более общем типе электронных проводников — о полупроводниках. В этой книге мы будем называть полупроводником такое твердое тело, которое обладает электронной проводимостью при достаточно высоких температурах, но проводимость которого стремится к нулю по мере понижения температуры.

Современная теория полупроводников в основном разработана Вильсоном [1, 2]. Мы знаем, что дозволенные уровни энергии электрона в кристалле расщепляются на полосы (зоны), разделенные зонами запрещенной энергии. Вильсон предполагает, что в полупроводнике, как и в изоляторе, при температуре абсолютного нуля все дозволенные энергетические зоны либо полностью заполнены, либо совершенно свободны, так что кристалл не может быть проводником электрического тока. Однако в полупроводнике по мере повышения температуры часть электронов переходит из заполненной зоны в ближайшую свободную зону (зону проводимости). Эти электроны обусловливают проводимость кристалла. Вильсон делит полупроводники на два класса: собственные и примесные полупроводники. В собственных полупроводниках проводимость обусловливается переходом электронов из заполненной энергетической зоны в зону проводимости. Однако у большинства полупроводников проводимость вызвана присутствием примесей в виде твердого раствора, и истинное значение электропроводности этих полупроводников очень чувствительно к изменению количества примесей. Предполагается, что энергия, необходимая для перевода электрона с примесного центра в зону проводимости, значительно меньше энергии, необходимой для перевода электрона в эту зону из заполненной зоны чистого вещества, и что именно поэтому проводимость и обусловливается в основном электронами, поставляемыми примесями.

Хотя существование собственных полупроводников и возможно с теоретической точки зрения, однако в действительности такие полупроводники, повидимому, не встречаются. Считалось тем не менее, что при высоких температурах закись меди является собственным полупроводником (см. разд. 4). Повидимому, проводимость всех

веществ, занимающих промежуточное положение между металлами и изоляторами, обусловливается содержащимися в них примесями. В некоторых случаях проводимость вызвана присутствием чужеродных атомов. Современные исследования привели, однако, к весьма важному заключению, что в большинстве соединений примесями являются не чужеродные атомы, а стехиометрический избыток одной из компонент, например в металлических окислах — либо избыток металла, либо избыток кислорода.

Полупроводники, в которых носителями тока являются электроны, перешедшие с занятых примесных уровней в зону проводимости, могут быть названы избыточными полупроводниками. В литературе



Фиг. 59. Энергетические зоны в полупроводниках:
а — электронный полупроводник; *б* — „дырочный" полупроводник. В обоих случаях заштрихованная область отвечает заполненной зоне.

их называют также нормальными полупроводниками [1]. К веществам проводимость которых обусловлена стехиометрическим избытком металла, по причинам, которые станут ясными ниже, иногда применяется термин „восстановительные" проводники.

У другой группы полупроводников проводимость связана с наличием незанятых примесных уровней, расположенных над заполненной энергетической зоной. В таких полупроводниках ток переносится положительными дырками, образовавшимися в заполненной зоне благодаря переходу части электронов на эти примесные уровни. Эти полупроводники могут быть названы дефицитными, аномальными или, как мы увидим ниже, окисными полупроводниками [2]. Энергетические уровни для этих двух типов полупроводников показаны на фиг. 59.

---

[1] В русской литературе их принято называть „электронными" полупроводниками. В дальнейшем мы будем придерживаться именно этой терминологии. (*Прим. ред.*)

[2] В русской литературе эти полупроводники принято называть „дырочными". В дальнейшем мы будем придерживаться этой терминологии. *(Прим. ред.)*

Проводимость полупроводника любого типа может быть определена соотношением вида

$$\sigma = nev,$$

где n — концентрация электронов (число электронов в 1 см^3) в зоне проводимости или дырок в заполненной зоне, а v — подвижность. Если v зависит от возможных значений энергии электрона, то следует брать среднее значение v.

Весьма ценные сведения о природе проводимости полупроводников могут быть получены путем измерений постоянной Холла. Теоретические значения постоянной Холла R определяются формулами (в эл.-ст. единицах)

$$R = -\frac{3\pi c}{8n|e|} \quad \text{(электронная проводимость)},$$

$$R = \frac{3\pi c}{8n|e|} \quad \text{(„дырочная“ проводимость)},$$

если концентрация электронов в зоне проводимости еще не настолько велика, что максвелловское распределение должно быть заменено для них распределением Ферми [3]. Измерения постоянной Холла дают нам возможность оценить непосредственно значение n, а также выяснить, обусловлена ли проводимость электронами или же дырками.

Следует отметить, что в полупроводнике с собственной проводимостью ток будет переноситься как электронами, так и положительными дырками.

Перейдем теперь к вопросу о различных типах примесных центров, встречающихся в полупроводниках. Рассмотрим прежде всего электронные полупроводники, в которых ток переносится электронами. Основными двумя типами примесных центров в этом случае являются:

1) *Атомы в междоузлиях.* В гл. IV, разд. 1 было показано, что такие атомы, собственно говоря, скорее следует рассматривать как положительные ионы в междоузлиях, являющиеся „ловушками“ для электронов. Радиус орбиты электрона, т. е. радиальная протяженность его волновой функции, может достигать нескольких междуатомных расстояний. Атомы в междоузлиях могут быть либо чужеродными, например атомы Cu в активированных фосфорах ZnS (см. гл. IV, разд. 4), либо избыточными атомами металлической компоненты кристалла (например, атомы Zn в ZnO, содержащем стехиометрический избыток цинка). В обоих случаях свойства полупроводников будут одинаковыми.

2. *Искажения решетки типа F-центров*: электрон захвачен вакантным узлом решетки, в котором недостает отрицательного иона. Мы не знаем веществ, в которых этот процесс захвата электронов приводил бы к возникновению электронной проводимости

при таких температурах, когда электролитическая проводимость кристалла становится крайне малой (см. гл. IV, разд. 7).

Следует отметить, что в обоих случаях кристалл должен содержать избыток металла.

В случае „дырочных" полупроводников наиболее существенную роль играют примесные центры второго типа, упомянутые выше; в узлах решетки, из которых удалены положительные ионы, существует электростатическое поле, притягивающее положительные дырки. Каждый такой центр состоит, таким образом, из узла решетки, в котором недостает положительного иона, и дырки, образовавшейся вследствие удаления электрона из одного из соседних отрицательных ионов. Положительная дырка будет связана одновременно со всеми окружающими ее ближайшими отрицательными ионами. У кристаллов этого типа проводимость при комнатной температуре возникает благодаря тому, что тепловое движение срывает некоторое количество положительных дырок с центров захвата, подобно тому как в электронных полупроводниках тепловое движение срывает электроны с некоторых примесных центров.

В принципе центры захвата первого типа могли бы существовать также и для положительных дырок; электроотрицательный атом (например, атом кислорода или галоида), находящийся в междоузлии, мог бы захватить электрон из заполненной энергетической зоны. Мы не знаем, однако, примеров полупроводников такого рода. Работа, необходимая для перехода из узла в междоузлие, для электроотрицательного атома будет, вообще говоря, значительно больше, чем для электроположительного, и, повидимому, именно поэтому такие полупроводники в природе не встречаются.

Следует отметить, что в обоих типах „дырочных" полупроводников всегда имеется некоторый недостаток металла.

Таким образом, возможны четыре типа полупроводящих кристаллов нестехиометрического состава; однако только два из них имеют существенное значение: электронные полупроводники с ионами металла в междоузлиях и „дырочные" полупроводники, содержащие вакантные узлы положительных ионов.

В настоящей книге рассматриваются также и другие свойства таких кристаллов, содержащих примеси или стехиометрический избыток одной из компонент; например, гл. IV и VI посвящены центрам окрашивания в щелочно-галоидных соединениях и люминесцирующим веществам.

Оксидные полупроводники (Cu_2O, ZnO, U_2O и т. д.), свойства которых подробно изучены, обнаруживают чрезвычайно большой разброс значений проводимости в зависимости от предшествующей тепловой обработки образцов. Это связано с тем обстоятельством, что тепловая обработка определяет избыток той или иной компоненты кристалла. В принципе любой окисел или другое полярное вещество могло бы быть как электронным полупроводником,

содержащим избыток металла, так и „дырочным“ полупроводником с избытком кислорода или другой электроотрицательной компоненты. Практически же для каждого данного вещества, повидимому, удается получить лишь один тип проводимости.

Установлено, что у некоторых окислов после прогрева их в вакууме, при котором они теряют часть кислорода, электропроводность возрастает. Эти полупроводники известны как „восстановительные“; как мы увидим ниже, они являются электронными полупроводниками, обладающими отрицательным значением коэфициента Холла. Примером полупроводников этого типа является окись цинка.

У другой группы окислов электропроводность увеличивается при прогреве их в атмосфере кислорода, в результате которого в них образуется избыток кислорода. Эти вещества, примером которых является закись меди, называются „окисными“ полупроводниками. В этом случае проводимость носит „дырочный“ характер.

Свойства таких полупроводников определяются не только концентрацией избыточного металла или кислорода. Рассмотрим случай электронного полупроводника, в котором примесными центрами являются избыточные атомы металла, находящиеся в междоузлиях решетки. Мы видели, что каждый из этих избыточных атомов металла состоит из иона, внедренного в междоузлие, и электрона, захваченного полем этого иона. В этом разделе предполагается, что полупроводники находятся при такой температуре, при которой их ионной проводимостью можно пренебречь. Однако, как мы видели в гл. II, при достаточно высокой температуре в любом кристалле, независимо от того, обладает ли он стехиометрическим составом, некоторая часть ионов всегда покидает свои нормальные положения в решетке и переходит в междоузлия. Такие ионы в междоузлиях будут, конечно, иметься в значительном количестве и при тех температурах, при которых полупроводники изготовляются. Если затем охладить полупроводник, то коэфициент диффузии ионов упадет практически до нуля и некоторое количество ионов в междоузлиях, а также равное количество дырок окажется „замороженным“; дырки в проводимости участия, однако, не принимают. Таким образом, следует ожидать, что в любом реальном кристалле, помимо n_1 атомов в междоузлиях, будет иметься еще n_2 ионов, „замороженных“ в междоузлиях, и такое же число вакантных положительных узлов решетки. Другими словами, мы имеем $n_1 + n_2$ центров захвата электронов, но только n_1 электронов, которые могут оказаться захваченными.

Количество центров n_2 зависит от скорости охлаждения кристалла от той высокой температуры, при которой он был изготовлен. В разд. 2 мы увидим, что величина n_2 влияет на скорость изменения проводимости с температурой.

Аналогичные выводы могут быть сделаны и относительно „дырочных“ полупроводников, если вакантные катионные узлы

решетки образуются при высоких температурах и оказываются потом „замороженными“ при охлаждении. В этом случае число катионных вакантных узлов решетки будет больше числа положительных дырок в зоне проводимости.

2. ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ С ТЕМПЕРАТУРОЙ

В этом разделе мы рассмотрим вопрос об изменении проводимости σ и постоянной Холла R с температурой. Для этого следует проследить за изменением числа n свободных носителей тока [1]).

Такими носителями тока могут быть либо электроны в зоне проводимости, либо дырки в заполненной зоне. Все рассуждения, которые мы приводим ниже, относятся в одинаковой степени как к электронам, так и к дыркам; мы будем, однако, говорить только об электронах.

Обозначим через E работу, необходимую для отрыва электрона от примесного центра и перевода его в зону проводимости. Рассмотрим прежде всего тот случай, когда число примесных центров равно числу электронов проводимости. В этом случае n может быть вычислено следующим образом.

Предположим, что кристалл находится в термодинамическом равновесии при температуре T. Рассмотрим некоторый объем кристалла V, содержащий N примесных центров. Нам нужно вычислить свободную энергию кристалла F при условии, что n электронов перешло в зону проводимости; равновесное значение n определяется при этом условием

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0. \tag{1}$$

Свободная энергия кристалла слагается из трех членов:

1. Энергии

$$nE, \tag{2}$$

необходимой для перевода электрона на нижний уровень зоны проводимости.

---

[1]) В разд. 4 и 5 гл. IV мы видели, что фотопроводимость каждого кристалла зависит от количества содержащихся в нем „ловушек“, которые могут захватить свободные электроны. В электронных полупроводниках такими „ловушками“ будут захватываться, кроме того, еще и электроны, находящиеся в зоне проводимости. Тем не менее, величина проводимости в этом случае не будет зависеть от наличия „ловушек“. Если состояния электронов, захваченных этими „ловушками“, более устойчивы, нежели состояния электронов на примесных центрах, то они постоянно будут заполнены электронами. Если же такие состояния будут менее устойчивыми, то электроны будут покидать их легче, нежели примесные центры. И в том и в другом случае они не будут, однако, влиять на проводимость кристалла, так как число их значительно меньше числа примесных центров.

2. Свободной энергии электронного газа; при этом плотность электронов настолько мала, что применима классическая статистика. Свободная энергия равна, таким образом [1],

$$-nkT\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}+1+\ln\frac{V}{n}+\ln 2\right]. \tag{3}$$

Член $\ln 2$ связан с учетом спина электронов.

3. Свободной энергии незанятых уровней, с которых удалены электроны. Удаление электронов может быть осуществлено P способами, где

$$P=\frac{N!}{n!\,(N-n)!},$$

что увеличивает энтропию кристалла на $k\ln P$, а его свободную энергию на

$$-kT\ln P. \tag{4}$$

Если примесные уровни содержат нечетное число электронов (как, например, F-центры), то свободная энергия, связанная с учетом спина, равна

$$-kT\,(N-n)\ln 2. \tag{5}$$

В случае четного числа электронов (например, для ионов, обладающих конфигурацией атомов инертного газа) эта дополнительная свободная энергия равна

$$-kTn\ln 2. \tag{6}$$

Суммарную свободную энергию мы получим, сложив выражения (2) (3), (4) и (5) или (6). Из уравнения (1), применяя формулу Стирлинга в виде

$$\frac{d}{dn}\ln n!\sim\ln n,$$

имеем

$$\frac{n}{\sqrt{N-n}}=(2)\,V^{1/2}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/4}e^{-\frac{1}{2}E/kT}. \tag{7}$$

Множитель (2) входит в это выражение только в том случае, когда примесные уровни содержат четное число электронов.

Если $n\ll N$, то мы получаем из (7) следующее выражение для числа электронов проводимости:

$$\frac{n}{V}=(2)\,\frac{N^{1/2}}{V^{1/2}}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/4}e^{-\frac{1}{2}E/kT}. \tag{8}$$

[1] Вывод этих формул, основанный на применении статистики Ферми-Дирака, см., например, у Вильсона [1].

При 300° К имеем

$$\left\{\frac{2\pi mkT}{h^2}\right\}^{3/4} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3/2}.$$

Таким образом,

$$n = n_0 e^{-\frac{1}{2}E/kT},$$

причем

$$\frac{n_0}{V} \sim 3 \cdot 10^9 \left(\frac{N}{V}\right)^{1/2}.$$

Согласно соображениям, изложенным в гл. III, разд. 12, при температурах выше характеристической подвижность электрона v слабо зависит от температуры; при более низких температурах подвижность меняется с температурой, как $e^{\Theta/T}$, но $k\Theta$ обычно мало по сравнению с $^1/_2 E$. Таким образом, при $T \ll E/2k$ проводимость evn изменяется с температурой по закону

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\varepsilon/kT}, \tag{9}$$

где $\varepsilon = {}^1/_2 E$, а σ_0 слабо зависит от температуры. При $T \gg \Theta$ подвижность свободного электрона или дырки лежит, вероятно, в интервале между 1 и 100 см^2/V · сек. Таким образом, если N относится к единице объема, то порядок величины σ_0 равен

$$\frac{\sigma_0}{\sqrt{N}} \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ до } 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ом}^{-1}.$$

Для собственных полупроводников, где $N \sim 10^{22}$, это дает

$$\sigma_0 \sim 30 \text{ до } 3000 \text{ см}^{-1} \cdot \text{ом}^{-1}.$$

Соотношение (8) и вычисленное здесь значение σ_0 относятся в одинаковой степени также и к „дырочной“ проводимости.

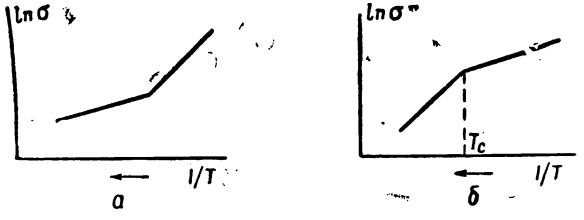
Проводимость собственного полупроводника, в котором имеются примесные центры, будет зависеть от температуры точно таким же образом, как и рассмотренная нами выше (см. гл. II) проводимость ионных проводников, содержащих примеси. Иными словами, проводимость такого полупроводника будет определяться двучленной формулой вида

$$\sigma = A_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + A_2 e^{-\varepsilon_2/kT}, \tag{10}$$

в которой один член, с бо́льшим значением энергии активации и бо́льшим предэкспоненциальным множителем, отвечает собственной проводимости кристалла, а второй член, с меньшей энергией активации и значительно меньшим предэкспоненциальным множителем, обусловлен примесями. Если, как это делается обычно, построить

график зависимости $\ln\sigma$ от $1/T$, то получаемая кривая будет состоять из двух пересекающихся прямых, как это показано на фиг. 60, *а*. Аналогичные кривые были получены нами выше для проводимости ионных кристаллов (см. фиг. 18, стр. 52). Примерно такой же вид будет иметь и кривая зависимости $\ln\sigma$ от $1/T$ для кристалла, не являющегося собственным полупроводником, но содержащего два рода примесных центров с различными энергиями активации.

При выводе формулы (7), определяющей число электронов в зоне проводимости, предполагалось, что при низких температурах все N примесных уровней заняты электронами. Для многих полупроводников, где примесями являются избыточные атомы одной из компонент кристалла, как мы видели в разд. 1, это условие не всегда



Фиг. 60. Два типа температурной зависимости проводимости, наблюдаемой в полупроводниках:
а — полупроводник с примесными центрами; *б* — полупроводник, в котором число примесных центров превышает число электронов проводимости.

выполняется. Необходимо поэтому исследовать тот случай, когда число примесных уровней больше числа электронов, которые могут занять эти уровни [4]. Предположим, что в некотором объеме V имеется N примесных уровней и N_e электронов, причем при температуре T возбуждено n электронов. Пусть, как и прежде, E — энергия, необходимая для перевода электрона с примесного уровня в зону проводимости. Свободная энергия в этом случае, как и выше, слагается из членов (2) и (3); член (4) приобретает, однако, иной вид. Из N примесных уровней вакантными являются $n+N-N_e$ уровней; эти вакантные уровни могут быть распределены P способами, где

$$P=\frac{N!}{(n+N-N_e)!\,(N_e-n)!},$$

что, как и прежде, изменяет свободную энергию кристалла на

$$-kT\ln P.$$

Из условия минимума F относительно n мы получаем вместо (7)

$$\frac{n(N-N_e+n)}{N_e-n}=V\left\{\frac{2\pi mkT}{h^2}\right\}^{3/2}e^{-E/kT}. \qquad (11)$$

При $N_e=N$ это уравнение сводится к (7).

Для упрощения формулы (11) предположим, что возбуждено только небольшое число электронов, так что $n \ll N_e$. При этом могут иметь место два предельных случая: если $n \ll N - N_e$, то приближенно

$$n = \frac{N_e}{N - N_e} V \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right\}^{3/2} e^{-E/kT}, \tag{12}$$

если же $n \gg N - N_e$, то

$$n = N_e^{1/2} V^{1/2} \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right\}^{3/4} e^{-\frac{1}{2}E/kT}. \tag{13}$$

Критическая температура T_c, вблизи которой одна из этих формул переходит в другую, может быть определена, если мы положим в формуле (11) $n = N - N_e$. При этом мы получаем

$$\frac{2(N - N_e)^2}{V(2N_e - N)} = \left\{ \frac{2\pi mkT_c}{h^2} \right\}^{3/2} e^{-E/kT_c}. \tag{14}$$

Отсюда следует, таким образом, что, анализируя одну из частей кривой, характеризующей зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$, нельзя с какой-либо определенностью вычислить энергию активации E; наклон прямой может дать нам либо значение E, либо значение $^1/_2E$. Как это показано на фиг. 60, *б*, наклон прямой меняется в точке, отвечающей критической температуре.

3. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ТЕПЛОВОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИЯМИ АКТИВАЦИИ

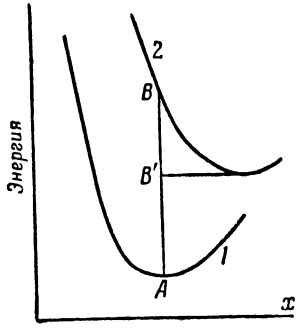
В гл. III, разд. 9 нами был рассмотрен оптический спектр поглощения примесного центра; независимо от того, является ли этот центр атомом в междоузлии или же F-центром, его спектр поглощения, в принципе, должен состоять из серий резких линий, заканчивающихся границей серии; однако расширение этих линий, обусловленное колебаниями решетки, может быть столь велико, что они становятся неразличимыми. Если ν — частота, отвечающая границе серии, то энергия E_0, определяемая как

$$E_0 = h\nu,$$

может быть названа оптической энергией активации.

Если электрон, поглотив квант света, окажется оторванным от примесного центра, то, согласно принципу Франка — Кондона, окружающие его ионы не должны смещаться во время этого процесса. Таким образом, энергия $h\nu$, необходимая для удаления электрона оптическим путем, это — энергия, необходимая для его удаления при условии неподвижности ионов. После процесса поглощения, когда электрон перешел в удаленную точку кристалла и его энергия отве-

чает нижнему уровню зоны проводимости, ионы, окружающие данный примесный центр, уже не остаются в старых положениях равновесия, а смещаются в новые равновесные положения. При этом они теряют часть своей энергии, которую мы обозначим через U. Это показано на фиг. 61, на которой приведена зависимость энергии кристалла от координаты x, определяющей положение одного из ионов или атомов вблизи примесного центра. Кривая *1* характеризует распределение энергии для того случая, когда электрон связан с примесным центром, кривая *2* — распределение энергии в том случае, когда электрон перешел в зону проводимости и переместился в удаленную точку кристалла. Обе кривые обладают минимумом при некотором значении x, которое в общем случае различно для обеих кривых. На этом графике отрезок AB представляет собой энергию, необходимую для освобождения электрона оптическим путем, а BB' — энергию U, отдаваемую ионами после процесса поглощения.



Фиг. 61.

Тепловая энергия активации E, входящая в соотношения (7) и (11), представляет собой разность энергий для двух состояний кристалла, в одном из которых электрон находится на примесном уровне, а в другом — в зоне проводимости в точке кристалла, удаленной от примесного центра. При этом предполагается, что в обоих случаях атомы или ионы, окружающие примесный центр, находятся в равновесии. Таким образом, энергия E определяется величиной отрезка AB' на фиг. 61, или, иными словами,

$$E = h\nu - U.$$

Отсюда следует, что тепловая энергия активации всегда меньше оптической энергии активации [1]).

Мы видим, таким образом, что сопоставлять непосредственно спектры поглощения полупроводников с их энергиями активации не имеет смысла. В качестве примера упомянем о работе Шёнвальда [6] по исследованию Cu_2O, в которой изучался фотоэффект в инфракрасной области спектра и были получены данные о наличии широкой полосы поглощения. Кривые зависимости тока от частоты падающего света, полученные Шёнвальдом, приведены на фиг. 62.

Энгельгард [7] пытался связать минимальное значение энергии, отвечающее этой полосе поглощения, с энергией активации E;

[1]) На это обстоятельство впервые указали Де-Бур и В. Гиль [4, 5].

проводимость менялась при этом как $e^{-\varepsilon/kT}$, где $\varepsilon \sim 0{,}3$ eV; такое сопоставление, однако, теоретически необосновано, так как $h\nu$ не равно E. Неясно также, как мы видели выше, равно ли ε при этом E или же $^1/_2E$.

Величина энергии U может быть оценена приближенно. Если $\varkappa_0$ и $\varkappa$ — соответствующие значения высокочастотной и статической диэлектрической постоянной (см. гл. I, разд. 5), то на больших расстояниях от примесного центра напряженность поля, вызванного смещением ионов после удаления электрона, равна уже не $e/\varkappa_0 r^2$, а $e/\varkappa r^2$. Так как энергия среды, приходящаяся на единицу объема, равна $(ED)/8\pi$, то энергия, теряемая ионами при их перемещении в новые положения равновесия, равна

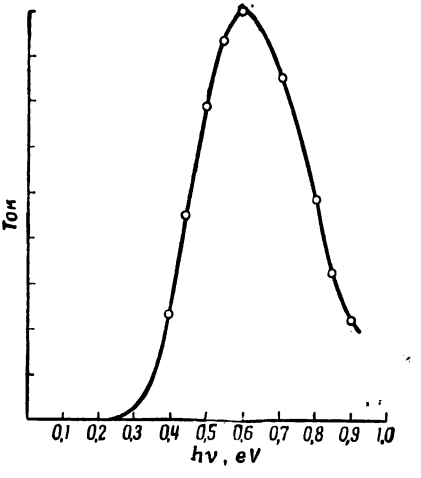
$$\left(\frac{1}{\varkappa_0}-\frac{1}{\varkappa}\right)\frac{e^2}{8\pi r^4}. \qquad (15)$$

Если предположить, что примесный центр обладает определенным „радиусом“ R и что выражение (15) справедливо при $r > R$, то суммарная энергия U, теряемая ионами, равна

$$\int_R^\infty \left(\frac{1}{\varkappa_0}-\frac{1}{\varkappa}\right)\frac{e^2}{8\pi r^4}\,4\pi r^2\,dr,$$

откуда

$$U=\frac{e^2}{2R}\left(\frac{1}{\varkappa_0}-\frac{1}{\varkappa}\right). \qquad (16)$$



Фиг. 62. Фотоэлектрический ток в закиси меди.

Так как глубина „потенциальной ямы“ равна в этом случае $e^2/\varkappa_0 R$, то мы получаем

$$h\nu \sim \frac{e^2}{2\varkappa_0 R},$$

и, следовательно,

$$E \sim \frac{e^2}{2\varkappa R}.$$

Для кристаллов, у которых, например, $\varkappa_0 \sim 4$, а $\varkappa \sim 10$, E будет порядка $^1/_2\,h\nu$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ, КАСАЮЩИХСЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В настоящей книге нет возможности дать подробный обзор экспериментальных данных, относящихся к полупроводникам; мы ограничимся поэтому лишь рассмотрением некоторых современных

исследований, касающихся наиболее существенных свойств этих веществ и допускающих возможность теоретического истолкования.

Закись меди Cu_2O была подробно исследована Жузе и Курчатовым [8], а также Энгельгардом [7]. Установлено, что проводимость σ возрастает с увеличением содержания кислорода; из данных Энгельгарда [7] об эффекте Холла следует, что это вещество является „дырочным" полупроводником, т. е. ток переносится в нем положительными „дырками". Вопрос о природе примесных центров был уже в общих чертах рассмотрен нами в разд. 1. Атомы кислорода, повидимому, слишком велики для того, чтобы внедряться в междоузлия решетки Cu_2O и вероятнее всего, что в решетке Cu_2O, содержащей избыток кислорода, имеются вакантные узлы ионов меди. Поскольку кристалл в целом электрически нейтрален, то у такого же числа ионов должно недоставать по одному электрону. Другими словами, в одной из заполненных энергетических зон должны иметься положительные дырки. Эти дырки будут образовываться либо в заполненной зоне, соответствующей уровням ионов O^{--}, либо в зоне, соответствующей уровням ионов Cu^{+}, в зависимости от соотношения между их энергиями [1]).

Когда кристалл находится в состоянии с наименьшей энергией, то дырки будут захватываться узлами решетки, из которых удалены ионы меди. Иными словами, узлы, из которых удалены ионы меди, соответствуют вакантным энергетическим состояниям для электрона, расположенным выше верхнего края заполненной зоны (см. фиг. 59). Кристалл становится полупроводником, когда благодаря тепловому движению часть этих свободных состояний заполняется электронами и при этом образуется соответствующее количество подвижных положительных дырок (см. разд. 1).

Жузе и Курчатов установили, что проводимость закиси меди может быть определена формулой вида (10), где $\varepsilon_1 = 0{,}7$ eV, $A_1 \sim 100$ см$^{-1} \cdot$ ом$^{-1}$, причем обе эти величины не зависят от содержания кислорода в кристалле, в то время как ε_2 лежит в интервале между 0,129 и 0,134 eV, а A_2 резко зависит от содержания кислорода. Для образцов с избытком кислорода порядка 0,1 вес. %

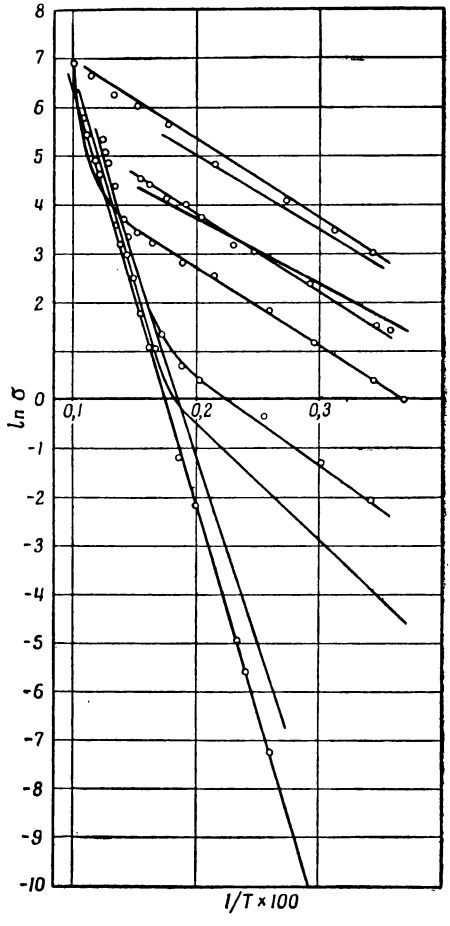
$$A_2 \sim 0{,}3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{ом}^{-1}.$$

---

[1]) В гл. III, разд. 8 было указано, что зона меди $(3d)^{10}$ расположена выше. Эта гипотеза, однако, плохо согласуется с выводами из экспериментальных данных, сделанными нами в разд. 4, согласно которым эффективная масса положительной дырки мала.

Различными авторами было установлено, что чистая Cu_2O диамагнитна и имеет восприимчивость, равную $-0{,}188 \cdot 10^{-6}$ [9]. Бхатнагар и Митра [10] нашли, что тонкие пленки Cu_2O, снятые с поверхности медной фольги, прогретой в окиси азота, парамагнитны. Это обстоятельство может быть вызвано присутствием CuO; оно может быть также связано с наличием дырок в зоне меди или кислорода.

Эти авторы полагают, что первый член формулы (10) соответствует проводимости чистой закиси меди (при этом возбуждаются электроны основной зоны), тогда как второй член представляет собой проводимость, обусловленную избыточным кислородом. Полученные экспериментальные данные иллюстрируются фиг. 63. Значение коэфициента A_1, равное 100 $см^{-1} \cdot ом^{-1}$, хорошо согласуется с результатами, которые мы получили выше для собственных полупроводников. Для этих кристаллов отношение коэфициентов A_2/A_1 должно равняться квадратному корню из относительной концентрации избыточного кислорода.



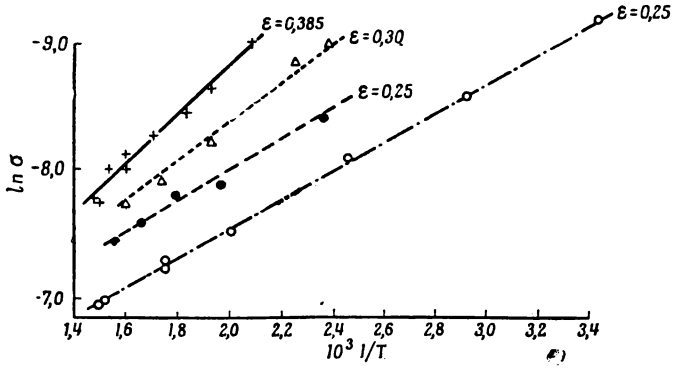
Фиг. 63. Логарифм проводимости различных образцов закиси меди (по Жузе и Курчатову).

На графиках зависимости $\ln \sigma$ и R от $1/T$, построенных по данным Энгельгарда [7], также обнаруживаются точки перегиба. Энгельгард установил, что полученные им данные для проводимости и коэфициента Холла укладываются в формулу типа (10), причем $\varepsilon_1 = 0{,}35$ eV и $\varepsilon_2 = 0{,}18$ eV.

Данные Гартманна [11] для Al_2O_3, как это видно из фиг. 64, иллюстрируют характерное для полупроводников явление изменения энергии активации с возрастанием концентрации примеси. Нийбер [12] попытался объяснить это явление с помощью представлений о „замороженных" вакантных узлах, наличие которых, как мы знаем, может привести к изменению наклона прямой, характеризующей зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$.

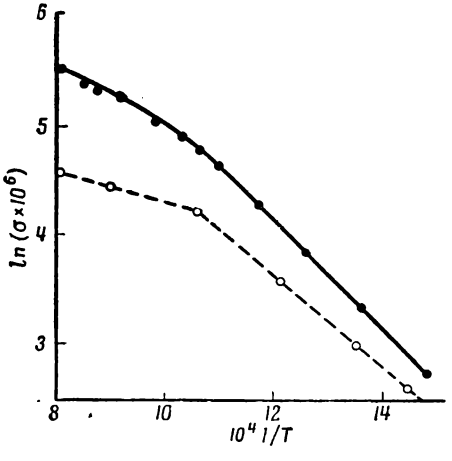
Некоторые опытные данные Яндера и Штамма [13], Баумбаха и Вагнера [14] для окиси цинка при высоких температурах, повидимому, также могут быть объяснены аналогичным образом. Результаты, полученные этими авторами, показаны на фиг. 65.

Во многих случаях наклон прямой, характеризующей зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$, изменяется в значительно большей степени,



Фиг. 64. Температурная зависимость проводимости образцов Al_2O_3, подвергавшихся различной обработке (по данным Гартманна).

нежели в упомянутых выше опытах. Очевидно, что, согласно изложенной здесь теории, наклон этой прямой может измениться не больше чем в два раза. В качестве примера упомянем о тщательном исследовании Фритшем [15] электрических свойств окиси цинка ZnO, содержащей избыточный цинк. Энергия активации убывает в этом случае с возрастанием концентрации металла от максимального значения, равного 0,6 eV, до минимального — порядка 0,01 eV. Значение $\ln\sigma$ при данной температуре оказалось при этом примерно пропорциональным E, в то время как A слабо зависит от концентрации цинка.



Фиг. 65. Проводимость ZnO как функция температуры.

—— — по данным Баумбаха и Вагнера;
- - - - - — по данным Яндера и Штамма.

Фритш установил, что подвижность (произведение коэфициента Холла на проводимость) также чувствительна к изменениям концентрации металла, убывая с возрастанием последней. Аналогичные результаты были получены Мейером и Нельделем [16] для TiO_2,

а также для ряда других соединений. Как нам кажется, подобные результаты могут быть объяснены только в предположении, что примесные центры взаимодействуют друг с другом. Поскольку концентрация примесей обычно порядка 0,1%, то это должно означать, что радиус действия примесного центра порядка пятикратного значения междуатомного расстояния в кристалле. Выясним теперь, насколько это заключение правдоподобно.

Рассмотрим для примера окись цинка. В этом случае ионы цинка находятся в междоузлиях, а электроны захватываются полем этих ионов. Если электрон движется по отдаленной орбите, то действующее на него поле, обусловленное ионом, может быть принято равным $e/\varkappa_{эфф.} r^2$, где $\varkappa_{эфф.}$ — эффективная диэлектрическая постоянная, значение которой лежит в интервале между $\varkappa$ и $\varkappa_0$ — диэлектрическими постоянными в статическом и высокочастотном ($>10^{12}$ сек$^{-1}$) полях. В полях такого типа значения энергии электрона пропорциональны $1/\varkappa^2_{эфф.}$, а радиусы орбит пропорциональны $\varkappa_{эфф.}$. Поскольку при малых концентрациях примесей энергия, необходимая для удаления электрона, порядка 0,5 eV вместо ее значения ~ 10 eV для изолированных атомов, мы можем предположить, что $\varkappa_{эфф.} \sim \sqrt{20}$. Отсюда следует, что радиус примесного центра действительно примерно в 4—5 раз больше радиуса свободного атома цинка.

Если только что сказанное верно, то при достаточно высоких концентрациях атомы цинка, растворенные в ZnO, могут вести себя подобно двухвалентному металлу. Для двухвалентного металла мы имеем две зоны дозволенных значений энергии и ровно столько электронов, сколько нужно для того, чтобы заполнить первую из этих зон [3].

При больших междуатомных расстояниях эти зоны не будут перекрываться; однако, по мере того как атомы сближаются, энергетический зазор (запрещенная зона) между зонами уменьшается и, наконец, совсем исчезает.

Мы предположим, что если ε — измеряемое на опыте значение энергии активации, то 2ε есть ширина этого энергетического зазора.

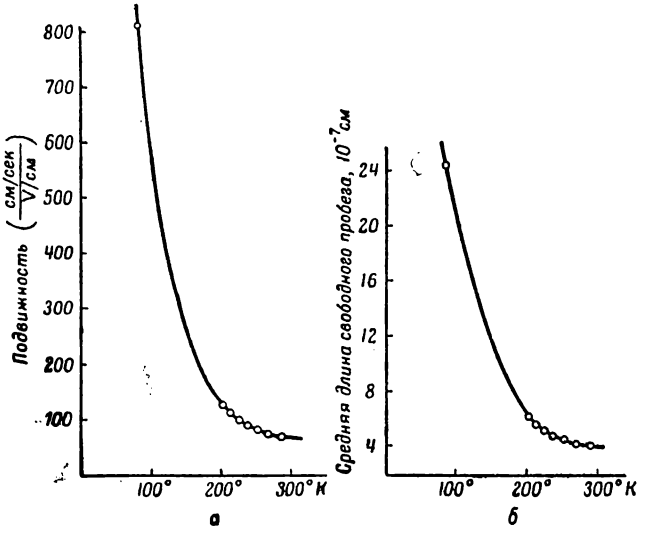
Окись никеля NiO является примером полупроводника, свойства которого в настоящее время не укладываются в рамки изложенной здесь теории; ион никеля находится в этом случае в состоянии $(3d)^8$; энергетическая зона, соответствующая этому состоянию, остается, таким образом, незаполненной, и следовало бы ожидать, что NiO будет обладать металлической проводимостью; в действительности этого, однако, не наблюдается [17].

5. ПОДВИЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Наша формула для проводимости

$$\sigma = nev,$$

где n — число возбужденных электронов (или „дырок"), а v — подвижность, предполагает, что все возбужденные электроны обладают одинаковой подвижностью. Исходя из этого, можно определить значение подвижности по данным о проводимости σ и постоянной



Фиг. 66. a — подвижность и $б$ — средняя длина свободного пробега дырок в Cu_2O.

Холла R, воспользовавшись для R формулами, приведенными в разд. 1. Таким образом,

$$v = \frac{8R\sigma}{3\pi c}.$$

Подобный расчет подвижности был произведен Энгельгардом [7] для Cu_2O. Полученные им значения подвижности — порядка 100 $см^2/V \cdot сек$ и изменяются с температурой, как это показано на фиг. 66, a.

Для другого „дырочного" полупроводника UO_2 аналогичные результаты были получены Гартманном [11]; значение $R\sigma c$ убывает в этом случае от 40 при —60° С до 10 при +20° С. Для CuO Гартманн получил еще меньшие значения $R\sigma c$ ($\sim 0{,}5$ при — 50°). Для ZnO, по данным Фритша, подвижность оказывается величиной порядка 5 — 40 $см^2/V \cdot сек$.

Записывая

$$v = \frac{el}{mu},$$

где l — средняя длина свободного пробега, а u — средняя скорость, и полагая

$$\frac{1}{2} mu^2 = \frac{3}{2} kT,$$

можно вычислить среднюю длину свободного пробега l. При этом предполагается, что эффективная масса электрона или „дырки" в решетке кристалла равна массе свободного электрона. Данные Энгельгарда [7] о зависимости длины свободного пробега носителей тока в закиси меди от температуры приведены на фиг. 66, *б*.

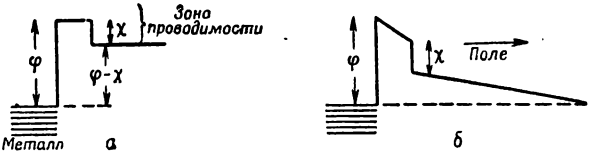
Фрёлих и Мотт [18] попытались объяснить экспериментальные кривые, приведенные на фиг. 66, с помощью теоретических формул (18) и (19) гл. III. Эти формулы содержат два неизвестных параметра: эффективную массу m^* и характеристическую температуру Θ ($k\Theta/h$ — частота продольных длинноволновых поляризационных колебаний). Значение $\Theta = 280°$ дает правильную зависимость подвижности от температуры. Для получения больших абсолютных значений подвижности, наблюдаемых на опыте, мы должны положить $m^*/m \sim 0{,}25$ (подвижность пропорциональна $m^{*-3/2}$). Как мы знаем, у верхнего края широкой зоны малое значение m^* для положительной дырки вполне возможно (см. гл. III, разд. 4). Если принять это значение m^*, то численные значения длины свободного пробега l, приведенные на фиг. 66, *б*, должны быть уменьшены в 8 раз, что при комнатной температуре дает $l \sim 5$ Å.

6. КОНТАКТ МЕТАЛЛА С ИЗОЛЯТОРОМ

Изолятор (например, хлористый натрий при низких температурах) может проводить ток только в том случае, если часть электронов перешла в зону проводимости, которая у него обычно свободна. Как мы видели, такой переход электронов в зону проводимости в некоторых случаях может иметь место благодаря поглощению света или тепловому возбуждению электронов. В этом разделе мы попытаемся рассмотреть вопрос о возможности непосредственного перехода электронов из металлического электрода в зону проводимости изолятора при отсутствии фотоэлектрического или теплового возбуждения. В обычных условиях такие переходы не имеют места, вероятно потому, что при низких температурах наиболее высокие занятые энергетические уровни электронов в металле расположены ниже первого уровня проводимости изолятора. Электроны могут, таким образом, покинуть металл и перейти в изолятор только при тех же условиях, при которых они могут перейти из металла в вакуум, т. е. в таких сильных полях, когда они могут

преодолеть потенциальный барьер (фиг. 67, *б*) (холодная эмиссия), или же при столь высоких температурах, когда значительная часть электронов обладает энергиями, лежащими выше поверхности Ферми не меньше чем на величину $\varphi - \chi$ (термоионная эмиссия).

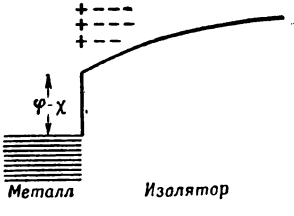
Имеются, однако, вполне определенные указания на то (см. гл. VII, разд. 10), что в некоторых случаях величина $\varphi - \chi$ значительно



Фиг. 67. Контакт изолятора с металлом:

φ—работа выхода из металла; χ—электронное сродство изолятора (см. гл. III, разд. 3); *а*—в отсутствие внешнего поля; *б*—при наличии внешнего поля.

меньше работы выхода электрона с чистой поверхности металла в вакуум, быть может меньше 1 eV, так что термоионная эмиссия из металла в изолятор оказывается возможной уже при комнатной температуре. Возможно даже, что в некоторых специальных случаях φ может быть меньше χ; эти случаи будут рассмотрены нами ниже. Мы должны, таким образом, выяснить, что происходит на поверхности, для которой $\varphi - \chi$ не слишком велико по сравнению с kT. Предположим сперва, что внешнее поле отсутствует. В таком случае в изоляторе создается электронный газ, причем энергии электронов лежат в зоне проводимости. На поверхности металла при этом образуется соответствующий положительный заряд. Это приведет к созданию в изоляторе локального поля, которое будет повышать уровни проводимости изолятора по мере удаления от поверхности металла, как это показано на фиг. 68. Задача определения поля и плотности электронов в этом случае совершенно аналогична задаче определения плотности электронного газа вблизи источника термоионной эмиссии. Эта задача была рассмотрена рядом авторов. Мы ограничимся здесь исследованием одномерного случая.



Фиг. 68. Искривление энергетических зон изолятора, обусловленное объемным зарядом.

Пусть F — напряженность поля в изоляторе, в таком случае

$$\frac{dF}{dx} = \frac{4\pi Ne}{\varkappa}, \qquad (17)$$

где N — число электронов в единице объема на расстоянии x от металлического электрода, а $\varkappa$ — диэлектрическая постоянная. Если v и D — подвижность и коэфициент диффузии электронов, то при отсутствии тока мы имеем

$$NveF - eD\frac{dN}{dx} = 0. \tag{18}$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\ln\frac{N}{N_0} = \frac{v}{D}\int_0^x F\,dx, \tag{19}$$

где N_0 — плотность электронов в изоляторе непосредственно у его границы с металлом. Так как $v/D = e/kT$ (см. гл. II, разд. 9), а потенциальная энергия электрона $V(x)$, отсчитанная от границы $x = 0$, равна

$$V(x) = -e\int_0^x F\,dx,$$

то уравнение (19) дает закон Больцмана

$$\frac{N}{N_0} = e^{-V/kT}. \tag{20}$$

Из (17) и (20) мы имеем

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{4\pi N_0 e^2}{\varkappa}\exp\left(-\frac{V}{kT}\right).$$

Интегрирование проводится здесь при условии, что поле стремится к нулю при $x \to \infty$; в действительности V возрастает с расстоянием логарифмически. Мы получаем

$$\frac{1}{2}\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{4\pi N_0 e^2 kT}{\varkappa}e^{-V/kT},$$

и, следовательно,

$$V = 2kT\ln\left(\frac{x}{x_0} + 1\right), \tag{21}$$

где

$$x_0 = \left(\frac{2\pi N_0 e^2}{\varkappa kT}\right)^{-1/2}.$$

Таким образом,

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{x_0}{x_0 + x}\right)^2. \tag{22}$$

Плотность электронов в изоляторе у границы с металлом N_0 будет определяться той же функцией распределения Ферми, что и для электронов в металле; она равна

$$N_0 = \int_0^\infty \frac{N(E)\,dE}{e^{(E-\varphi+\chi)/kT}+1},$$

где $N(E)$ — плотность состояний в изоляторе, которая может быть принята равной $4\pi(2m/h^2)^{3/2}\sqrt{E}$. Поскольку $\varphi-\chi \gg kT$, то интегрирование дает приближенно

$$N_0 \approx 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-(\varphi-\chi)/kT}.$$

Таким образом, $N_0 \sim 10^{19} e^{-(\varphi-\chi)/kT}$. Ниже мы приводим некоторые значения x_0 и N_0 при 300° К и $\varkappa \sim 10$.

$\varphi-\chi$ (eV)	0,1	0,5	1,0
N_0 (см$^{-3}$)	10^{17}	10^{10}	10^2
x_0 (см)	10^{-6}	10^{-2}	10^2

Из формулы (21) следует, что если плотность электронов в пограничном слое велика, то V может быстро возрастать. Однако заметное возрастание потенциала всегда имеет место лишь в области, примыкающей к границе.

Формула (21) перестает, конечно, быть справедливой на таких расстояниях, где плотность электронов, перешедших из заполненной зоны, становится сравнимой с N. Однако, поскольку для изоляторов эти плотности по порядку величины $< 10^{20}$ на 1 см^3, это произошло бы лишь на расстояниях астрономического порядка величины. Вопрос о контакте металла с полупроводником рассматривается нами в разд. 7.

Выясним теперь, возможно ли прохождение тока из катода через изолирующий кристалл, если $\varphi-\chi$ мало. Если L — толщина кристалла, а V — приложенное напряжение, то через кристалл будет проходить ток

$$j = \frac{eN_0 vV}{L}, \tag{23}$$

при условии, что V настолько велико, что объемные заряды образовываться не могут. Если $N_0 = 10^{10}$, $v = 100$ см^2/V · сек. (см. разд. 5) и $V/L = 1000$ V/см, то это дает ток порядка 10^{-4} А/см^2. Напряженность такого поля V, при котором можно пренебречь влиянием объемного заряда так, что j пропорционально V, определяется соотношением

$$V \gtrsim eN_0 L^2. \tag{24}$$

При $L=1$ мм мы получаем $V/L \gtrsim 100$ V/см. Токи могут, таким образом, наблюдаться при довольно слабых полях.

Зависимость тока от напряжения в случае слабых полей, когда играют существенную роль объемные заряды, также представляет интерес. Рассмотрим кристалл толщиной L, через который течет ток j. Пусть $F(x)$ — напряженность поля на расстоянии x от поверхности, а $N(x)$ — число электронов в единице объема. В таком случае плотность тока определится уравнением

$$j = NevF - De\frac{dN}{dx},$$

где v — подвижность, а D — коэфициент диффузии. Уравнение Лапласа дает в этом случае для напряженности поля

$$\frac{dF}{dx} = 4\pi Ne.$$

Исключив из этих двух уравнений N, имеем

$$4\pi j = vF\frac{dF}{dx} - D\frac{d^2F}{dx^2}.$$

В результате интегрирования получаем

$$4\pi jx + \text{const} = \frac{1}{2}vF^2 - D\frac{dF}{dx}. \tag{25}$$

Поскольку $D = kTv/e$ и $dF/dx \sim F/L$, то последним членом этого уравнения можно пренебречь, если $kT(dF/dx) \ll eF^2$. Это безусловно будет иметь место в том случае, когда $kT \ll eFL$, т. е. если приложенное к кристаллу напряжение много больше 0,025 V. Если это условие выполняется, то из уравнения (25) получаем

$$F = \sqrt{\left\{\frac{8\pi j}{v}(x + x_0)\right\}},$$

где x_0 — постоянная. Так как при $x=0$, $N=N_0$, имеем

$$x_0 = \frac{j}{8\pi v N_0^2 e^2}. \tag{26}$$

Отсюда следует, что падение напряжения вдоль кристалла равно

$$V = \frac{2}{3}\sqrt{\left(\frac{8\pi j}{v}\right)}[(L + x_0)^{3/2} - x_0^{3/2}]. \tag{27}$$

Уравнения (26) и (27) дают возможность выразить j через V. При малых V, j мало и $x_0 \ll L$, так что

$$j = \frac{9}{32\pi}\frac{vV^2}{L^3}.$$

Таким образом, ток возрастает в этом случае пропорционально квадрату V. При больших V, $x_0 \gg L$ и мы получаем

$$j = \frac{evN_0V}{L}.$$

Порядок величины напряженности критического поля легко определить из соотношения (24).

В заключение попытаемся оценить численные значения энергии $\varphi - \chi$ в случае контакта между металлом и изолятором и выяснить, могут ли они быть настолько малыми, чтобы через кристалл мог проходить какой-либо ток.

В гл. III, разд. 7 мы определили энергию электрона на нижнем уровне зоны проводимости щелочно-галоидных кристаллов, воспользовавшись для этого данными о положении ультрафиолетовых полос поглощения. Для хлористого натрия мы получили при этом χ=0,5 eV. Так как работа выхода из чистого металлического натрия равна 2,2 eV, то это дает $\varphi - \chi = 1{,}7$ eV. Мы видели также (см. гл. III, разд. 3), что красная граница внутреннего фотоэффекта в кристаллах каменной соли, содержащих коллоидные частицы металла, порядка 7 200 Å, что соответствует энергии 1,7 eV. Поверхность раздела между металлическими частицами и NaCl безусловно не загрязнена газом. Мы имеем, таким образом, непосредственное экспериментальное доказательство того, что при контакте чистого металла с солью не образуется двойной слой, который мог бы изменить работу, необходимую для перевода электрона из коллоидной частицы металла в кристалл соли.

В гл. VII, разд. 10 будет показано, что энергия, необходимая для перевода электрона из частиц коллоидного серебра в зону проводимости AgBr, порядка 1 eV; это дает значение χ для нижнего уровня проводимости, равное 3,5 eV, что значительно больше работы выхода для многих металлов (например, $\varphi = 1{,}8$ eV для Cs). Таким образом, если на поверхность чистого кристалла AgBr нанести испарением слой цезия (при отсутствии слоя адсорбированного газа), то в месте контакта не создается скачка потенциала, который воспрепятствовал бы переходу электронов из слоя металлического цезия в кристалл.

В любых реальных кристаллах, например в кристаллах бромистого серебра, всегда существуют центры захвата, которым отвечают более низкие значения энергии электронов, чем в зоне проводимости. При достаточно низких температурах электроны, захваченные центрами, будут находиться в состоянии равновесия. Электроны, переходящие из металлического электрода в изолятор, будут захватываться такими центрами; создающийся вследствие этого объемный заряд будет препятствовать дальнейшему притоку электронов в кристалл. Если даже число центров захвата невелико, например 10^{12} на 1 см^3 (см. гл. IV, п. А разд. 5), то в этом случае, если бы

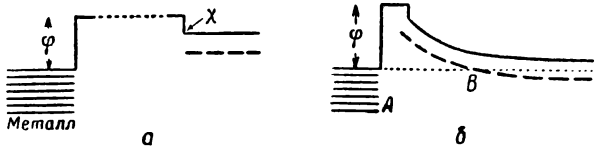
все центры в слое толщиной 10^{-5} см были заполнены электронами, это создало бы между внутренней частью кристалла и его поверхностью разность потенциалов порядка 1 V. Такого рода объемные заряды могли бы, повидимому, воспрепятствовать течению какого-либо тока при низких температурах.

Когда кристалл подвергается бомбардировке катодными лучами, то электроны, попадающие в кристалл, вероятно, также оказываются захваченными аналогичным образом.

Однако при сравнительно высоких температурах захваченный электрон уже не находится в устойчивом состоянии и через короткий промежуток времени снова освобождается; при таких условиях через кристалл могут, повидимому, проходить небольшие токи.

7. КОНТАКТ МЕТАЛЛА С ПОЛУПРОВОДНИКОМ

В этом разделе мы ограничимся рассмотрением вопроса о контакте металла с полупроводником в отсутствие внешнего поля. Рассмотрим электронный полупроводник, в котором ток переносится электронами, возбужденными с примесных центров. Предположим, что до того как металл и полупроводник были приведены в контакт



Фиг. 69. Контакт металла с полупроводником.
- - - - - -положение примесных уровней.

друг с другом, примесные уровни полупроводника были расположены выше уровня Ферми металла (фиг. 69, *а*). Затем, когда полупроводник приведен в контакт с металлом, в слое полупроводника, прилегающем к металлу, электроны примесных центров перейдут в металл. Вследствие этого в полупроводнике образуется положительный объемный заряд, а на поверхности металла индуцируется отрицательный заряд. В результате в поверхностном слое полупроводника будет существовать поле, направленное таким образом, что оно будет притягивать электроны из металла. Потенциальная энергия электрона в нижнем состоянии зоны проводимости при этом уменьшится, как это показано на фиг. 69, *б*, так что примесные уровни окажутся расположенными ниже уровня Ферми.

Ширина потенциального барьера AB может быть оценена следующим образом. Пусть в единице объема полупроводника имеется N примесных центров. Если каждый такой центр отдает по одному электрону, то в единице объема поверхностного слоя образуется

объемный заряд Ne. Потенциальная энергия электрона V удовлетворяет при этом уравнению

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi Ne^2}{\varkappa}.$$

Отсчитывая x от точки B (см. фиг. 69), мы получаем значение V в граничном слое

$$V = \frac{2\pi Ne^2x^2}{\varkappa}.$$

Ширина барьера AB в результате равна

$$AB = \frac{\{(\varphi - \chi)/2\pi Ne^2\}^{1/2}}{\varkappa}.$$

Полагая $\varphi - \chi = 1$ eV и $N = 10^{19}$ на 1 см^3, получаем

$$AB \sim 10^{-6} \text{ см}.$$

Таким образом, только в слое толщиной порядка 20 атомных расстояний все примесные центры окажутся ионизованными.

На больших расстояниях от металла распределение электронов в полупроводнике не может быть нарушено наличием контакта на его границе. Мы можем воспользоваться этим обстоятельством для определения точного положения энергетических уровней полупроводника относительно энергетических уровней металла. В равновесии плотность электронов в любом энергетическом состоянии по обе стороны потенциального барьера должна быть одинаковой. Таким образом, мы можем приравнять плотность электронов в зоне проводимости полупроводника плотности электронов, обладающих такими же энергиями в металле.

Пусть зона проводимости полупроводника расположена на величину U выше уровня Ферми металла. Если, как и прежде, $N(E)$— плотность состояний в зоне проводимости полупроводника, то общее число электронов в зоне проводимости равно

$$\int_0^\infty \frac{N(E)\,dE}{e^{(E-U)/kT}+1}.$$

Как и в предыдущем разделе, этот интеграл сводится к выражению

$$2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-U/kT}.$$

Сопоставляя это выражение, например, с формулой (8) для плотности электронов в зоне проводимости при E, равном энергетиче-

скому зазору между примесными уровнями и зоной проводимости, получаем

$$U = \frac{1}{2} E - kT \ln \frac{N^{1/2}}{(2)\{2\pi mkT/h^2\}^{3/4}}. \qquad (28)$$

При низких температурах это дает приближенно

$$U \sim \frac{1}{2} E.$$

Таким образом, уровень Ферми должен лежать посередине между зоной проводимости и уровнями примесей, как это показано на фиг. 69, *б*.

Характер поля в полупроводнике вблизи точки B и справа от нее может быть исследован следующим образом [19]: обозначим через n_0 число электронов в зоне проводимости на большом расстоянии от контакта, а через $V(x)$ — потенциальную энергию, приобретаемую электроном в полупроводнике при переходе из некоторой удаленной точки в точку x. В таком случае плотность электронов $n(x)$ в точке x равна

$$n(x) = n_0 e^{-V/kT},$$

а плотность положительных зарядов, т. е. плотность свободных примесных уровней,

$$n'(x) = n_0 e^{V/kT}.$$

Уравнение Лапласа

$$\frac{d^2V}{dx^2} = 4\pi n_0 e^2 [e^{V/kT} - e^{-V/kT}]. \qquad (29)$$

Это уравнение может быть сопоставлено с уравнением (21) для того случая, когда примесные центры отсутствуют. Нас интересует его решение на больших расстояниях; при этом V мало и (29) может быть заменено выражением

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{8\pi n_0 e^2}{kT} V.$$

Решение последнего уравнения имеет вид

$$V = \text{const} \cdot e^{-2x/x_0},$$

где

$$x_0 = \left(\frac{kT}{2\pi n_0 e^2}\right)^{1/2}.$$

Значения x_0 приведены в разд. 6 на стр. 196. Например, для Cu_2O при комнатной температуре $n_0 \sim 10^{14}$ и $x_0 \sim 10^{-5}$ см.

8. ВЫПРЯМЛЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ПОЛУПРОВОДНИКОМ

Контакт между металлом и полупроводником обладает сопротивлением, которое во многих случаях меняется весьма значительно в зависимости от направления тока. В этом разделе мы рассмотрим существующие теории по этому вопросу. Хорошо известным примером такого контакта является меднозакисный выпрямитель; он состоит из медной пластинки, на поверхности которой путем термической обработки создан слой закиси меди; к слою закиси меди прижата свинцовая пластинка. Типичные вольтамперные характеристики таких окисных выпрямителей приведены на фиг. 70.

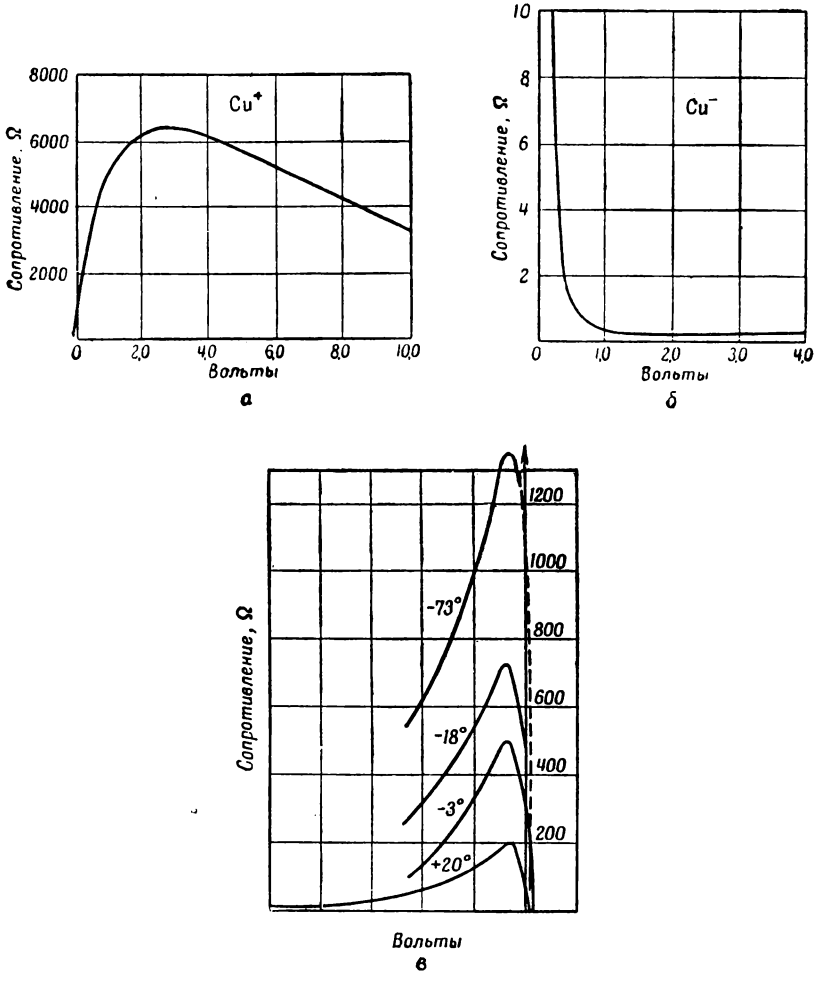
С теоретической точки зрения, любой контакт между металлом и полупроводником должен был бы выпрямлять ток, если контактная разность потенциалов превышает kT/e, т. е. превышает примерно 0,025 V при комнатной температуре. Выпрямление, таким образом, должно иметь место в том случае, когда по крайней мере один из контактов обладает высоким сопротивлением, составляющим значительную часть сопротивления всего выпрямителя. Рассмотрим в связи с этим свойства плохих контактов; следует подчеркнуть, что высокое контактное сопротивление необходимо только для того, чтобы основное падение напряжения имело место у контакта. Однако, как мы увидим ниже, форма вольтамперной кривой и даже направление выпрямления зависят от природы самого контакта.

В случае меднозакисного выпрямителя Шоттки [21, 22] и его сотрудники, воспользовавшись зондовым методом, с помощью лампового вольтметра показали, что в направлении высокого сопротивления практически все падение напряжения приходится на контакт между медью и закисью меди; таким образом, мы имеем дело с контактом, обладающим высоким сопротивлением, на котором и происходит выпрямление.

Шоттки и Вайбель [23] полагают, что между медью и проводящим слоем закиси меди существует слой высокого сопротивления; образование такого слоя они объясняют следующим образом. Закись меди является окисным полупроводником, в котором примесные центры обусловлены наличием избыточного кислорода. Однако, когда при нагревании медной пластинки в атмосфере кислорода на ее поверхности образуется слой закиси меди, то слои, лежащие ближе к материнской меди, естественно, оказываются обогащенными медью; слой, прилегающий к поверхности меди, есть слой Cu_2O стехиометрического состава, и поэтому он является почти изолятором [1]. Наличие такого изолирующего слоя между

[1] Наличие очень малой проводимости у чистой закиси меди (см. разд. 4 гл. V) не меняет сути дела.

металлом и полупроводником обусловливает значительную емкость выпрямителя в переменных полях.



Фиг. 70. Сопротивление меднозакисного выпрямителя:

а и *в* — в запорном направлении, *б* — в пропускном направлении; *в* иллюстрирует зависимость сопротивления от температуры.

Даулинг и Плейс [20] установили, что эта емкость C при частотах в диапазоне от 60 до 10^6 Hz равна 0,006 μF/см^2. Зная величину емкости, можно оценить толщину слоя закиси меди, положив

$$C = \frac{\varkappa}{4\pi d},$$

где $\varkappa$ — диэлектрическая постоянная, равная примерно 10. Мы получаем в результате

$$d \sim 10^{-4} \text{ см}.$$

По данным Вайбеля [24], значения d достигают 10^{-3} см. В литературе этот слой, обладающий высоким сопротивлением, принято называть „запирающим".

Выпрямляющие контакты изготовлялись также путем нанесения на металлическую поверхность некоторых изолирующих материалов, к которым прижимается полупроводник. Например, Гартманн [25] наносил на поверхность меди слои шеллака толщиной порядка 10^{-4} см. В качестве полупроводника он использовал закись меди или же окись цинка. При этом было установлено, что закись меди („дырочный" полупроводник) и окись цинка (электронный полупроводник) выпрямляют в противоположных направлениях. В окиси цинка пропускным направлением для электронов является направление от окиси к металлу. Для закиси меди, как и для обычного меднозакисного выпрямителя, пропускным направлением является направление от металла к закиси.

Как для электронных, так и для „дырочных" полупроводников пропускное направление соответствует, таким образом, переходу носителей тока (электронов или дырок) из полупроводника в металл [1]). Поскольку положительные дырки в заполненной зоне во многих отношениях ведут себя подобно электронам с положительным зарядом, мы ограничимся рассмотрением только электронных полупроводников.

Рассмотрим механизм выпрямления в выпрямителе из ZnO, предполагая, что в поверхностном слое окиси толщиной d ($\sim 10^{-4}$ см) примесные центры отсутствуют. Если между полупроводником и металлом существует значительный зазор, то наличие небольшого количества примесных центров почти не будет влиять на распределение энергетических уровней в зоне проводимости; в этом случае энергетические уровни расположатся так, как это показано на фиг. 71, *а*.

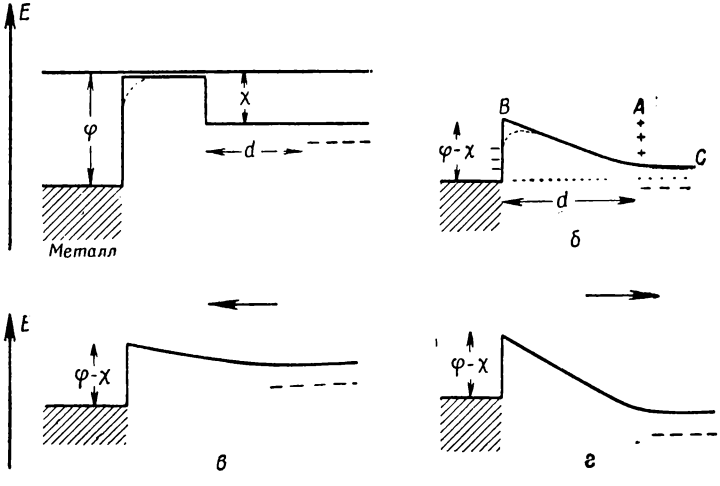
Однако, поскольку в действительности кристалл находится в контакте с металлом (фиг. 71, *б*), то электроны примесных центров, расположенных вблизи металла, будут переходить в металл. Таким образом, справа от изолирующего слоя в точке A (фиг. 71, *б*) образуется положительный объемный заряд. Равный ему отрицательный заряд индуцируется на поверхности металла. В изолирующем слое при этом создается электрическое поле, которое смещает примесные уровни полупроводника ниже фермиевской границы металла. Справа от точки A, как это было показано в предыдущем разделе, поле медленно спадает.

---

[1]) На это обстоятельство впервые указали Шоттки и Гартманн [26].

Мы видим, таким образом, что между металлом и полупроводником существует потенциальный барьер; рассмотрим вопрос о механизме перехода электронов через этот барьер. Возможны два предположения:

а) Электроны, находящиеся вблизи дна зоны проводимости полупроводника, могут проникать *через* этот барьер непосредственно; в квантовой механике этот процесс известен как „туннельный эффект".



Фиг. 71. Энергетические зоны примесного полупроводника, отделенного от металла слоем чистого вещества толщины d.

а — см. текст; *б* — в состоянии равновесия; *в* — поле приложено в пропускном направлении; *г* — поле приложено в запорном направлении. Пунктирные линии на фиг. *а* и *б* характеризуют влияние сил изображения; стрелками на фиг. *в* и *г* указаны направления движения электронов в электронном полупроводнике или дырок в дырочном полупроводнике.

б) Потенциальный барьер настолько широк, что вероятность прохождения через него электронов не имеет сколько-нибудь существенного значения; электрический ток обусловливается в этом случае тепловым возбуждением электронов, которые могут проходить *над* барьером. Для того чтобы это могло иметь место, $\varphi - \chi$ не должно быть слишком велико (< 1 eV).

Первая гипотеза была выдвинута Вильсоном [27], Нордгеймом [28], а также Френкелем и Иоффе [29]; согласно этой гипотезе, пропускным направлением является направление от металла к полупроводнику в случае электронных полупроводников и противоположное направление — в случае „дырочных" полупроводников. В действительности, однако, в обоих случаях знак выпрямления оказывается противоположным. Вторая гипотеза дает правильный знак выпрямления и, повидимому, справедлива. Рассмотрим процесс прохождения тока через граничный слой между металлом и полупро-

водником. Примем сначала первую гипотезу. Пусть $2E_0$ есть работа, необходимая для возбуждения электрона с примесного уровня полупроводника в зону проводимости. Как это следует из фиг. 71, при отсутствии внешнего поля все электроны металла с энергиями, лежащими выше границы Ферми не меньше, чем на величину E_0, могут проходить через потенциальный барьер в зону проводимости полупроводника; эти переходы должны точно компенсироваться переходами электронов в противоположном направлении. Предположим теперь, что на контакте между полупроводником и металлом существует некоторое падение напряжения V. Как и прежде, все электроны зоны проводимости полупроводника могут переходить в металл; однако в обратном направлении из металла в полупроводник теперь могут перейти только электроны с энергиями, большими, нежели $E_0 + eV$, где eV — скачок потенциальной энергии электрона при переходе из металла в полупроводник.

Число электронов с такими энергиями будет определяться выражением вида $\exp[-(E_0+eV)/kT]$; при $V \gg kT/e$ ($\sim 0{,}025$ V) оно будет резко изменяться с изменением V. Пропускным направлением для электронов, очевидно, будет направление из металла в полупроводник, так как количество таких электронов возрастает почти безгранично.

Число электронов, падающих на 1 см^2 поверхности металла с энергиями, лежащими в интервале между E и $E+dE$ над границей Ферми, равно [2]

$$\frac{4\pi mkT}{h^3} e^{-E/kT} dE.$$

Если вероятность прохождения электрона через потенциальный барьер равна p, то, пренебрегая зависимостью p от энергии в интервале kT, можно показать, что ток из металла в полупроводник равен

$$\frac{4\pi mek^2T^2}{h^3} p \exp\left[\frac{-(E_0 - eV)}{kT}\right],$$

а ток в обратном направлении

$$\frac{4\pi mek^2T^2}{h^3} p \exp\left[\frac{-E_0}{kT}\right].$$

Таким образом, полный ток равен

$$\frac{4\pi mek^2T^2}{h^3} pe^{-E_0/kT}\left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right].$$

В действительности, p само будет зависеть от V, потому что при изменении V изменяется форма потенциального барьера; это изменение не будет, однако, зависеть от температуры и не может поэтому повлиять на направление выпрямления при низких температурах. Вильсон показал, что для прямоугольных потенциальных

барьеров p изменяется, как $p_0 e^{-\alpha V}$. Для потенциальных барьеров, изображенных на фиг. 71, зависимость p от V не определена.

При слабых полях сопротивление определяется соотношением

$$\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi m e^2 kT}{h^3} p e^{-E_0/kT} \text{ эл.-ст. ед./см}^2.$$

Для оценки порядка величины этого сопротивления положим $T = 300°\text{K}$, $e^{-E_0/kT} = 10^{-3}$; в таком случае

$$\rho \sim \frac{1}{p} \cdot 10^{-5} \text{ ом/см}^2.$$

Для того чтобы ρ имело разумное значение, например 100 ом/см^2, p должно быть порядка 10^{-7}. Если W — средняя высота потенциального барьера, а d — его ширина, то

$$p \sim e^{-2\sqrt{2mW}\, d/\hbar},$$

так что

$$2\sqrt{2mW}\, d/\hbar \sim 16.$$

Полагая $W = 1$ eV, получаем

$$d \sim 1{,}5 \cdot 10^{-7} \text{ см}.$$

По порядку величины этот результат является разумным, хотя полученное значение d значительно меньше толщины изолирующего слоя, определенной на основании экспериментальных данных ($\sim 10^{-4}$ см). С другой стороны, величина p, а следовательно, и сопротивление изолирующего слоя чрезвычайно чувствительны к изменениям W и d. При увеличении толщины слоя вдвое сопротивление должно увеличиваться в 10^7 раз; напротив, при уменьшении толщины слоя в два раза сопротивление должно убывать в 10^3 раз. В действительности, однако, изготовление выпрямляющих контактов не встречает особых трудностей, и свойства этих контактов не обнаруживают столь резкой зависимости от метода их изготовления. Нам кажется поэтому маловероятным, что сопротивление в контакте обусловлено наличием потенциальных барьеров, через которые проникают электроны.

Еще более существенным возражением против такого механизма выпрямления является то обстоятельство, что при этом получается неправильный знак выпрямления, т. е. для электронных полупроводников пропускным направлением оказывается направление перехода электронов из металла в полупроводник, а для „дырочных“ полупроводников (например, Cu_2O) — обратное направление.

Рассмотрим теперь вторую возможную гипотезу: предположим, что потенциальный барьер на границе полупроводника настолько широк, что для электронов, обладающих тепловыми энергиями,

вероятность проникновения через этот барьер мала. Можно прежде всего показать, что в этом случае выпрямление будет осуществляться в противоположном направлении, нежели это следует из первой гипотезы. Действительно, из фиг. 71 ясно, что, для того чтобы электроны могли переходить из металла в полупроводник, их тепловая энергия должна быть не меньше, чем $\varphi - \chi$; поэтому в слое изолятора непосредственно у контакта с металлом плотность электронов будет мала и не будет зависеть от поля. Таким образом, если разность потенциалов приложена в таком направлении, что электроны переходят из металла в полупроводник, это не приведет к резкому увеличению потока электронов из металла. Напротив, если разность потенциалов приложена в обратном направлении (см. фиг. 71), то наклон потенциального горба, который должны преодолеть электроны, уменьшится и, в конце концов, барьер может даже совсем исчезнуть; поэтому ток в этом направлении будет очень быстро возрастать.

Определим плотность тока, исходя из следующих предположений:

1. $\varphi - \chi$ велико по сравнению с E_0, так что можно ограничиться рассмотрением прямолинейного участка кривой BAC (см. фиг. 71, *б*)

2. Объемными зарядами, создаваемыми при прохождении тока через запорный слой, можно пренебречь, так что поле F в этом запорном слое может считаться постоянным. Для слоя толщиной 10^{-4} см, как это следует из формулы (24), такое допущение справедливо, если плотность электронов в полупроводнике по порядку величины меньше 10^{15} см$^{-3}$, что соответствует проводимости порядка 0,1 см$^{-1} \cdot$ ом$^{-1}$.

3. Средняя длина свободного пробега l мала по сравнению с толщиной запорного слоя d. Для закиси меди средняя длина свободного пробега при комнатной температуре равна или меньше $5 \cdot 10^{-7}$ см (см. разд. 5).

4. Все падение напряжения в выпрямителе практически сосредоточено в запорном слое.

Пусть v и D — подвижность и коэфициент диффузии электрона в зоне проводимости изолятора или полупроводника. Обозначим далее через x расстояние в запорном слое от поверхности металла, а через $n(x)$ — плотность электронов. В таком случае плотность тока j в запорном слое равна

$$j = nevF - De\frac{dn}{dx}. \qquad (30)$$

Интегрируя это уравнение и воспользовавшись соотношением Эйнштейна $v/e = D/kT$ (гл. II, разд. 9), получаем

$$n(x) = \frac{j}{evF} + C\exp\left(\frac{eFx}{kT}\right),$$

где C — некоторая постоянная.

Плотность электронов $n(x)$ удовлетворяет следующим граничным условиям: при $x=0$, т. е. на поверхности металла, она будет определяться той же функцией распределения, что и плотность электронов в металле. Таким образом, как это указывалось в разд. 7, $n(x) \to n_0$, где

$$n_0 = \int_0^\infty \frac{N(E)\,dE}{\exp\left[(eV_0+E)/kT\right]+1}.$$

Здесь eV_0 записано вместо $\varphi - \chi$, а $N(E)$ — плотность состояний в полупроводнике; энергия отсчитывается при этом от нижнего края зоны проводимости. Записывая [3]

$$N(E) = 4\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}$$

и учитывая, что $eV_0 \gg kT$, получаем

$$n_0 = A\exp\left(\frac{-eV_0}{kT}\right),$$

где

$$A = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \sim 3\cdot 10^{19}\ \text{см}^{-3}.$$

С другой стороны, при $x=d$, $n(x)$ должно равняться плотности электронов в зоне проводимости полупроводника, которую мы обозначим через n_1; n_1 велико по сравнению с n_0, так как

$$n_1 \sim 10^{19} e^{-1/2\,E_0/kT}.$$

Воспользовавшись этими граничными условиями, получаем

$$j = evF\frac{n_0\exp(eFd/kT) - n_1}{\exp(eFd/kT)-1}. \qquad (31)$$

Если, однако, напряжение, приложенное в пропускном направлении, превышает V_0, так что F становится отрицательным, то потенциальный барьер совершенно исчезает. В этом случае сопротивление запорного слоя сравнимо с сопротивлением полупроводника, так что формула (31) перестает быть справедливой. Мы должны поэтому рассматривать только положительные значения F, и при этом только те из них, для которых выполняется условие

$$\frac{eFd}{kT} \gg 1.$$

Уравнение (31) принимает в таком случае следующий вид:

$$j = evF\left[n_0 - n_1\exp\left(-\frac{eFd}{kT}\right)\right].$$

При отсутствии внешнего поля член, стоящий в скобках, обращается в нуль. Если к контакту приложена некоторая разность потенциалов, то плотность тока будет определяться выражением

$$j = evn_0 F\left[1 - \exp\left(\frac{eV}{kT}\right)\right].$$

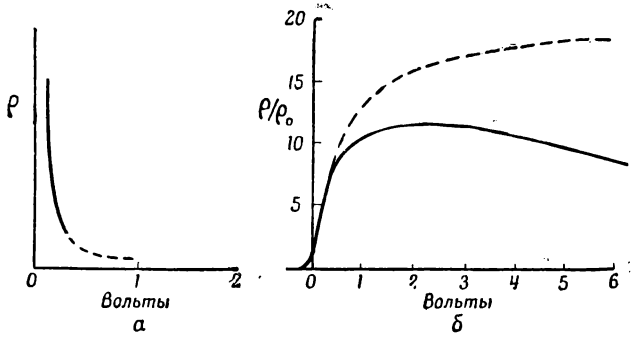
Поскольку $Fd = V_0 - V$, имеем окончательно

$$j = \frac{V_0 - V}{\rho_\infty}\left[1 - \exp\left(\frac{eV}{kT}\right)\right], \tag{32}$$

где

$$\rho_\infty = \frac{d}{evn_0}. \tag{33}$$

Эта формула справедлива для всех отрицательных значений V (в запорном направлении) и для всех тех положительных значений V, которые меньше V_0; по мере того как V приближается к V_0, полное сопротивление выпрямителя, как уже указывалось выше, стремится к некоторому постоянному значению.



Фиг. 72. Сопротивление выпрямителя согласно изложенной теории:

а—в пропускном направлении; сопротивление убывает, как $\exp(-eV/kT)$, и становится постоянным, начиная, примерно, с 0,5 V, как это показано пунктирной линией; *б*—в запорном направлении (в произвольных единицах); сплошная кривая отвечает формуле (34) при $V_0 = 0{,}5$ V, $kT/e = 1/40$ V; $d = 10^{-4}$ см, $\varkappa = 10$; пунктирная кривая соответствует формуле (32), не учитывающей сил изображения.

Согласно развитой здесь теории, сопротивление V/j в запорном направлении должно стремиться к постоянному значению ρ_∞, определяемому формулой (33). В действительности же сопротивление достигает некоторого максимума, а затем убывает (см. фиг. 70). Мотт [30] и Шоттки [31] приписывают этот эффект силам изображения, действующим между электроном и металлом, вызывающим также, как известно, возрастание термоионной эмиссии в сильных

полях. При отрицательных значениях V, согласно Мотту, сопротивление определяется соотношением

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_\infty}\left(1 + \frac{V_0}{|V|}\right)\exp\left[-e^{3/2}\frac{\sqrt{V_0 - V} - \sqrt{V_0}}{kT\sqrt{\varkappa d}}\right], \qquad (34)$$

где $\varkappa$ — диэлектрическая постоянная.

При соответствующем подборе параметров кривые, построенные по формулам (32) и (34), как это следует из фиг. 72, сходны с экспериментальными кривыми.

Воспользовавшись опытными данными для ρ_∞, можно также оценить величину V_0. Максимальное значение ρ_∞, наблюдаемое на опыте для окисных выпрямителей, равно примерно 10^4 ом/см^2; v — порядка 80 см^2/Ω сек (см. разд. 5); d — порядка 10^{-4} см, следовательно, $n_0 \sim 10^{10}$ см$^{-3}$, откуда $\exp(-eV_0/kT) = 3 \cdot 10^{-9}$ и $V_0 \sim 0{,}55$ V. Сопротивление в запорном направлении должно резко изменяться с температурой по закону $\exp(eV_0/kT)$, что иллюстрируется фиг. 70.

В заключение следует отметить, что рассмотренная нами выше теория не является единственной существующей в настоящее время теорией выпрямления. Следует еще упомянуть о теории Давыдова [32], согласно которой выпрямление связано с наличием контакта между слоем закиси меди, содержащим избыток меди, и слоем закиси меди, содержащим избыток кислорода.

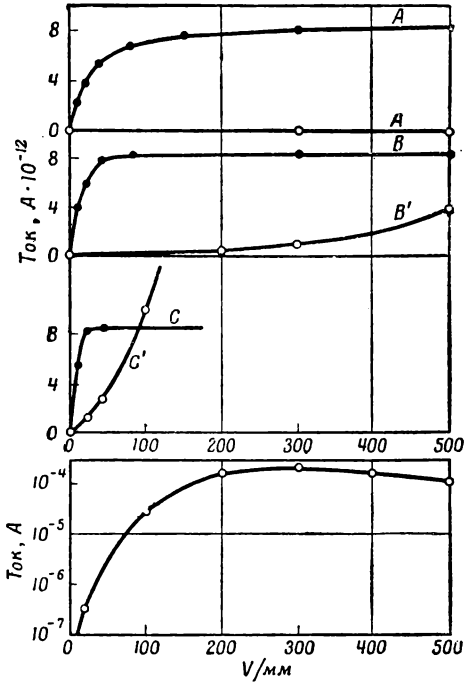
9. ВТОРИЧНЫЕ ФОТОТОКИ В ИЗОЛЯТОРАХ

При рассмотрении первичного фотоэлектрического тока в изоляторах (см. гл. IV, разд. 4) подчеркивалось, что этот ток связан с движением электронов, освобожденных светом, к аноду, а, возможно, также и с движением „положительных дырок“ к катоду. Максимальный заряд, протекающий в цепи, изображенной на фиг. 39, равен Ne, где N — число поглощенных квантов. Таким образом, пока рассматривается первичный фототок, не возникает вопроса о переходе электронов из катода в кристалл (если не считать тех электронов, которые нейтрализуют „положительные дырки“). Имеются, однако, несомненные доказательства того, что прохождение первичного тока в течение некоторого промежутка времени приводит к возрастанию проводимости кристалла, который до этого в темноте являлся практически изолятором. Иными словами, первичный ток изменяет кристалл таким образом, что становится возможным переход электронов из катода в кристалл.

Рассмотрим прежде раннюю работу Гуддена и Поля [33, 34], в которой исследовалась цинковая обманка. Эти авторы нашли, что величина протекшего при продолжительном освещении заряда может быть записана в виде

$$Q = At + Bt^2.$$

Второй член, возрастающий пропорционально квадрату времени, они называют вторичным фотоэлектрическим током и приписывают быстрому уменьшению сопротивления кристалла. Этот вторичный ток резко возрастает с увеличением поля. Он достигает наибольшей величины, когда освещается весь кристалл от одного до другого электрода.



Фиг. 73. Вольтамперные характеристики для хлористого серебра при —170° С после предварительного освещения:

A, *B*, *C*—первичный фототок при освещении $2 \cdot 10^9$ квант/сек ($\lambda = 4050$ Å); *A'*, *B'*, *C'*, *D'*—ток в темноте; *A* и *A'*—для кристалла, охлажденного в темноте; *BB'*, *CC'* и *D'*—после предварительного освещения соответственно $2 \cdot 10^{13}$, $2 \cdot 10^{14}$ и 10^{17} квантами.

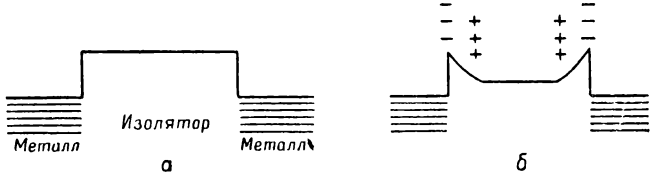
Далее, мы должны учесть тот факт, что в щелочно-галоидных кристаллах, содержащих F-центры, обусловленные стехиометрическим избытком металла, при освещении в F-полосе наблюдается определенный небольшой стационарный ток. Первичный ток, несомненно, возникает только вследствие движения электронов к аноду. Движение положительных носителей в этих кристаллах происходить не может, так как электроны освобождаются с неглубоких примесных уровней. В результате возникает объемный заряд, который, как можно ожидать, в конце концов уменьшит ток до нуля. Однако, как указано выше, если освещается весь кристалл, то наблюдается определенный небольшой стационарный ток [35].

Наконец, мы можем привести некоторые более поздние экспериментальные данные лаборатории Поля [36] для хлористого серебра при —170° С. Кристалл вначале нагревался до 400° С и затем медленно охлаждался в темноте. После этого проводимость в темноте не могла быть обнаружена вплоть до полей 5000 $V \cdot см^{-1}$. При освещении получается кривая с насыщением обычного типа (фиг. 73).

После предварительного освещения светом с длиной волны 4050 Å ($2 \cdot 10^{13}$ квант) в отсутствие электрического поля в кристалле

появляется определенная проводимость в темноте, а первичный фототок достигает насыщения быстрее. После более интенсивного предварительного освещения (приблизительно 10^{17} квант) ток в темноте оказывается на много порядков больше первичного фототока.

Для объяснения этих экспериментальных данных рассмотрим кристалл (например, AgCl при —170° С или щелочно-галоидные кристаллы с F-центрами), в котором могут свободно перемещаться только освобожденные светом электроны („положительные дырки" неподвижны). Рассмотрим сначала, что произойдет при освещении кристалла, расположенного между двумя металлическими электродами, если освещаются области, близкие к электродам, и не приложено электрическое поле. Часть электронов, перешедших в зону



Фиг. 74. Зона проводимости изолятора:
а—до освещения; *б*—после освещения.

проводимости, перейдет в электроды. В результате в кристалле вблизи электродов образуется положительный объемный заряд, который индуцирует на поверхности электродов отрицательный заряд. Таким образом, в кристалле вблизи каждого из электродов возникает двойной электрический слой. Вследствие этого зона проводимости электронов, находящихся внутри кристалла, будет смещаться вниз. Положение уровней энергии изменяется от начального, изображенного на фиг. 74, *а*, до конечного, изображенного на фиг. 74, *б*. В результате продолжительного освещения мощность двойного слоя может возрастать до тех пор, пока энергия нижнего края зоны проводимости не снизится до уровня Ферми в металле. При этом электроны смогут переходить из металла в кристалл и нейтрализовать возникающий положительный заряд.

Таким образом, продолжительное освещение вблизи электродов понижает уровни зоны проводимости относительно уровней электронов в металле. Отсюда ясно, каким образом кристалл, предварительно освещенный в отсутствие поля, затем оказывается проводящим в темноте под влиянием сильных полей. Электроны при наличии поля могут переходить из металла в зону проводимости кристалла значительно легче, когда уже возникли электрические двойные слои (см. фиг. 74, *б*).

Возможность получения насыщения первичного фототока уже при малых полях, если кристалл предварительно освещался в

отсутствие поля, может быть связана с заполнением уровней прилипания электронами, освобожденными предварительным освещением. Этот вопрос уже рассматривался в гл. IV, разд. 5.

10. ФОТОТОК В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Во многих полупроводниках наблюдается возрастание проводимости при освещении. Согласно Де-Буру и Вервею [17], это должно иметь место только в тех полупроводниках, в которых катион имеет заполненную оболочку, например в Cu_2O, CuI, ZnO, Ag_2S, и не должно иметь места в таких веществах, как MnO, NiO, Fe_2O_3, в которых оболочка катиона не заполнена. Мы не будем обсуждать здесь гипотезу, выдвинутую Де-Буром и Вервеем для объяснения отсутствия фотопроводимости у веществ последнего типа, так как это связано с трудным вопросом, почему в подобных веществах отсутствует металлическая проводимость (см. разд. 4). Мы ограничимся здесь рассмотрением только веществ первого класса.

В дальнейшем будут рассмотрены как электронные, так и „дырочные“ проводники. Можно считать, что механизм проводимости у веществ первого типа подобен механизму, существующему в изоляторах: при поглощении света электроны переводятся в зону проводимости. Различие состоит в том, что зона проводимости уже содержит некоторое количество электронов, перешедших в нее вследствие теплового возбуждения, а также в том, что фотоэлектроны, подобно электронам, возбужденным теплом, рекомбинируют с одним из тех уровней, с которых они были переведены в зону проводимости. Хотя в кристалле имеются и уровни прилипания, их наличие не ограничивает фототок. „Глубокие“ уровни заполняются, а состояния, связанные с „мелкими“ уровнями, слишком нестабильны, чтобы влиять на поведение электронов.

„Дырочные“ полупроводники содержат примесные центры со свободными электронными уровнями, лежащими выше заполненной зоны. Механизм фотопроводимости для них иной. Если поглощение кванта света способно перевести электрон из заполненной зоны на один из таких примесных уровней, то при этом возникает положительная дырка, которая движется со скоростью, определяемой величиной поглощенного кванта $h\nu$. Кинетическая энергия положительной дырки может быть больше или меньше, в зависимости от длины волны применяемого света. При поглощении света такой длины волны, которая еще достаточна для перевода электрона на свободный уровень примеси, может оказаться, что энергия оставшейся положительной дырки недостаточна для преодоления электростатического притяжения электрона. Однако фотопроводимость и при этом может появиться, если дырка затем освобождается тепловыми колебаниями.

Можно попытаться применить эти соображения для объяснение характера спектров поглощения полупроводников. Полоса поглощя-

ния, связанная с ионами решетки, лежит обычно в ультрафиолетовой области или, если кристалл является собственным полупроводником, может попадать в видимую область. С другой стороны, при возбуждении центров примеси следует всегда ожидать, что поглощение будет иметь место в инфракрасной области. Действительно, вещество является полупроводником при комнатной температуре только в том случае, если тепловая энергия активации примесных центров E составляет долю электрон-вольта. Даже если учесть, что оптическая энергия активации всегда больше тепловой (иногда в два раза), то и при этом $h\nu$ все еще будет соответствовать инфракрасной области. В обоих типах полупроводников за возбуждением центра примеси может следовать тепловая диссоциация, приводящая к появлению свободного электрона, а иногда, кроме того, и подвижной положительной дырки.

Экспериментальных данных по спектрам поглощения полупроводников очень мало. Закись меди непрозрачна в видимой области и, как экспериментально показал Шёнвальд [6] (см. разд. 3), поглощает и в инфракрасной. Шёнвальд нашел, что длинноволновая граница внутреннего фотоэффекта в Cu_2O лежит при 0,26 eV, а найденный им максимум при 0,6 eV, как отметил Энгельгард [7], хорошо согласуется с тепловой энергией активации $2\varepsilon = 0{,}7$.

Что касается поглощения закиси меди в видимой области, то оно может быть связано либо с центрами примеси, либо с ионами решетки.

1. Если поглощение связано с центрами примеси, то это должно соответствовать процессам освобождения положительных дырок со значительной кинетической энергией. Однако, даже если начальная скорость положительной дырки велика, она почти мгновенно снижается до тепловых значений. Для этого дырке достаточно пройти 100 средних длин свободного пробега (см. гл. III, разд. 12), что соответствует общему расстоянию порядка 10^{-4} см. Это составляет чрезвычайно малую часть пути, проходимого положительной дыркой до ее захвата (соответствующую оценку см. ниже). Таким образом, почти все время своего существования освобожденные светом положительные дырки обладают тепловыми энергиями и, следовательно, неотличимы от дырок, возбужденных термически и определяющих темновую проводимость вещества.

2. Возможно, что коэфициент поглощения закиси меди слишком велик, чтобы его можно было связывать с поглощением примеси, концентрация которой слишком мала. Если это так, то поглощение в видимой области следует считать длинноволновой частью характеристического поглощения чистого материала. Это соответствует тому, что электрон переводится из заполненной зоны не на свободный уровень примеси, а в свободную зону проводимости. В этом случае свет создает как свободные электроны, так и подвижные положительные дырки. Однако можно показать, что эти

фотоэлектроны весьма быстро прилипают и не влияют заметно на величину проводимости. (Аналогичный вывод может быть сделан и по отношению к электронным полупроводникам, не содержащим в темноте подвижных положительных дырок. Если освещение создает подвижные положительные дырки, то они прилипают столь быстро, что не могут сколько-нибудь заметно увеличить проводимость.) Для проверки этих положений необходимо рассмотреть численные примеры.

Для электронных проводников нужно оценить время, которое фотоэлектрон проводит в зоне проводимости до рекомбинации со свободным примесным центром. Для „дырочного" проводника необходимо определить время, в течение которого положительная дырка остается подвижной в заполненной зоне до ее захвата центром примеси. В гл. IV, разд. 5, мы оценили общую длину броуновского пути, который фотоэлектрон проходит в кристалле, содержащем определенное число центров захвата. В полупроводнике с сопротивлением 10^6 ом · $см^{-1}$ имеется 10^{11} электронов в 1 $см^3$ в зоне проводимости, если их подвижность равна 100 $см^2/V$ · сек. Следовательно, имеется и 10^{11} вакантных центров в 1 $см^3$, с которыми электрон может рекомбинировать. Предполагая, что сечение рекомбинации равно 10^{-15} $см^2$ (см. гл. IV, разд. 5), получаем, что общий путь, проходимый электроном до захвата, равен

$$\frac{1}{10^{11} \cdot 10^{-15}} = 10^4 \text{ см}.$$

Время пребывания электрона в зоне проводимости оказывается порядка 10^{-3} сек. Время существования положительной дырки до захвата оказывается величиной того же порядка.

Рассмотрим теперь поведение фотоэлектрона, освобожденного светом в „дырочном" проводнике, например в Cu_2O. Электрон может быть захвачен любым свободным центром примеси, число которых в кристалле может быть порядка 10^{18} на 1 $см^3$. Таким образом, время, в течение которого фотоэлектрон существует в зоне проводимости, будет в 10^7 раз *меньше*, чем нормальное время жизни подвижной положительной дырки в кристалле.

В обоих случаях действие света сводится лишь к увеличению числа электронов или дырок, но не к изменению их средней энергии или знака проводимости. Это находится в согласии с результатами Энгельгарда [7], измерявшего проводимость σ и постоянную Холла R в темноте и при освещении. Некоторые из его результатов приведены в табл. 25.

Из таблицы следует, что в пределах ошибок опыта σR не зависит от освещения. σR является мерой подвижности носителей тока. Таким образом, эти результаты указывают на то, что фотоэлектроны неотличимы от электронов, возбужденных термически. Поглощение центров примеси слишком слабо, чтобы эти явления можно было

Таблица 25

ПРОВОДИМОСТЬ σ (в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$) И ПОСТОЯННАЯ ХОЛЛА R (в $см^3/А \cdot сек$) ДЛЯ ДВУХ ОБРАЗЦОВ Cu_2O

Образец	В темноте			При освещении		
	σ	R	σR	σ	R	σR
1	$2{,}23 \cdot 10^{-7}$	$5{,}63 \cdot 10^{8}$	126	$1{,}15 \cdot 10^{-6}$	$1{,}10 \cdot 10^{8}$	126
2	$3{,}30 \cdot 10^{-7}$	$4{,}38 \cdot 10^{8}$	145	$1{,}55 \cdot 10^{-6}$	$9{,}56 \cdot 10^{7}$	148

объяснить при номощи F-центров, и мы полагаем, что для закиси меди, например, более вероятен процесс 2. Кроме того, как мы увидим в следующем разделе, такой механизм приводит к простому объяснению действия вентильных фотоэлементов.

В заключение мы произведем оценку изменения проводимости под действием света данной интенсивности.

Рассмотрим случай электронного полупроводника и предположим, что при $T = 0$ из общего числа центров примеси в единице объема кристалла не занято N центров (см. разд. 2). Если число электронов в зоне проводимости на единицу объема равно n, то вероятность того, что данный электрон рекомбинирует с одним из примесных центров, равна

$$B(n + N).$$

Далее, пусть A электронов в секунду срываются с уровней примеси вследствие теплового движения окружающих атомов. Если через n_0 обозначить число электронов проводимости полупроводника в темноте, то

$$A = Bn_0(n_0 + N). \tag{35}$$

Далее предположим, что в результате освещения в единице объема в секунду освобождается I электронов. Тогда число электронов в зоне проводимости определяется из уравнения

$$I + A = Bn(n + N).$$

Так как проводимость пропорциональна n, то отношение проводимости при освещении к проводимости в темноте равно

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\sqrt{N^2 + 4(I + A)/B} - N}{\sqrt{N^2 + 4A/B} - N}.$$

Для „дырочных“ проводников можно получить аналогичное выражение. Если $\sigma - \sigma_0 \ll \sigma_0$, т. е. при малых интенсивностях освещения, предыдущее выражение можно переписать в виде

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{I}{A},$$

так что в этом случае следует ожидать линейного возрастания проводимости; с другой стороны, при больших интенсивностях

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \text{const}\sqrt{I}.$$

Отметим, что при $N = 0$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(1 + \frac{I}{A}\right)^{1/2},$$

так что линейное возрастание σ имеет место только при небольших значениях $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$. Однако если $N \gg n_0$, то линейное возрастание σ наблюдается и при значениях $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$, больших по сравнению с единицей.

Численное значение A определяется выражением (35). Значение B, как мы видели, равно

$$B = \text{скорость электронов} \times \text{сечение захвата каждого центра} \approx$$
$$\approx 10^7 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} \times 10^{-15} \text{ см}^2,$$

так что если при рассматриваемой температуре $n_0 \sim 10^{11}$, то

$$A \sim 10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

11. ФОТОЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ И СВОЙСТВА ВЕНТИЛЬНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

При освещении некоторых полупроводниковых веществ, обладающих фотопроводимостью, между отдельными частями поверхности возникает разность потенциалов. Освещаемая поверхность обычно заряжается положительно по отношению к темной части. Это явление было впервые замечено Кобленцом [37] и позднее вновь открыто Дембером [38]. С тех пор оно исследовалось рядом авторов (см., например, Иоффе [39]). Наиболее известным эффектом такого типа является возникновение эдс в меднозакисных выпрямителях при освещении контакта [1].

Теорию этого явления разработали Иоффе [39], Тейхман [41], Фрёлих [42] и Ландау и Лифшиц [43].

Ландау и Лифшиц показали, что в более ранних работах была допущена ошибка. Предполагалось, что эдс является необходимым следствием возрастания числа свободных электронов вблизи одного из электродов в результате его освещения.

Ниже мы приводим основные соображения, на которых строились ранние теории. Допустим, что кристалл закреплен между двумя электродами и освещен вблизи одного из них A. Поле в кристалле

[1] См., например, [40], где дан ряд ссылок.

на расстоянии x от электрода A обозначим через $E(x)$, а концентрацию электронов через $n(x)$. Тогда при отсутствии тока мы должны получить

$$nvE(x) - D\frac{dn(x)}{dx} = 0, \tag{36}$$

где v — подвижность, а D — коэфициент диффузии электронов. Используя соотношение Эйнштейна между v и D (см. гл. II, разд. 8), мы при интегрировании (36) получаем

$$-\int E\,dx = \frac{kT}{e}\ln\frac{n(0)}{n(L)},$$

где L — толщина кристалла. Левая часть — разность потенциалов между двумя концами кристалла; правая часть может быть переписана в виде

$$\frac{kT}{e}\ln\frac{\sigma_c}{\sigma_т}, \tag{37}$$

где σ_0 и $\sigma_т$ — проводимости соответственно при освещении и в темноте.

Все эти соображения верны, однако неверно было бы утверждать, что эдс (37) действительно появляется в цепи. На самом деле, если исходить из этой модели, эдс вообще не возникнет, так как изменение разности контактных потенциалов между полупроводником и металлом, возникающее вследствие избытка концентрации электронов в последнем, в точности компенсирует член (37) при условии, что фотоэлектроны, подобно тепловым электронам, обладают максвелловским распределением. Это может быть легко показано при помощи методов, примененных в разд. 7 для получения формулы (28).

Ландау и Лифшиц отметили, что фотоэдс может быть отлична от нуля только, если фотоэлектроны не обладают максвелловским распределением или если они попадают не в ту энергетическую зону, где находятся термически возбужденные электроны (оба случая рассмотрены в разд. 10). Они предложили формулу для вычисления фотоэдс в этом случае. Нам неизвестны, однако, какие-либо попытки сравнения их довольно сложных результатов с опытом.

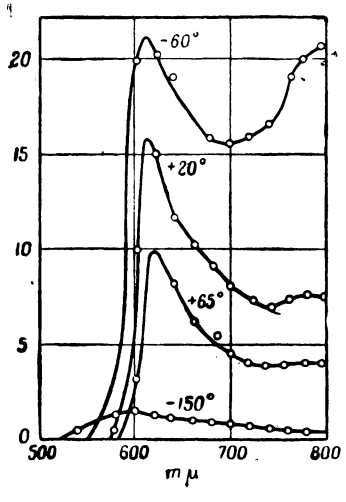
С теоретической точки зрения возникновение эдс на выпрямляющем контакте того типа, который рассмотрен в разд. 8, объясняется весьма просто. Мы изложим здесь теорию этого вопроса, предложенную Моттом [44].

Для меднозакисных фотоэлементов установлены следующие факты:

1. Шоттки, предположив, что источник эдс находится на освещенной поверхности, и рассматривая остальную часть элемента как сопротивление, шунтирующее внешнюю нагрузку, показал, что источник электронов находится на границе между медью и закисью меди.

2. Электроны во всех случаях переходят из закиси в металл, т. е. двигаются в запорном направлении.

3. Ток короткого замыкания прямо пропорционален интенсивности освещения. Вследствие зависимости сопротивления выпрямляющего контакта от напряжения эдс оказывается непропорциональной интенсивности [35].



Фиг. 75. Кривые спектральной чувствительности медно-закисного вентильного фотоэлемента.

4. Число электронов, участвующих в этом процессе, весьма велико, достигая 50% числа поглощенных квантов.

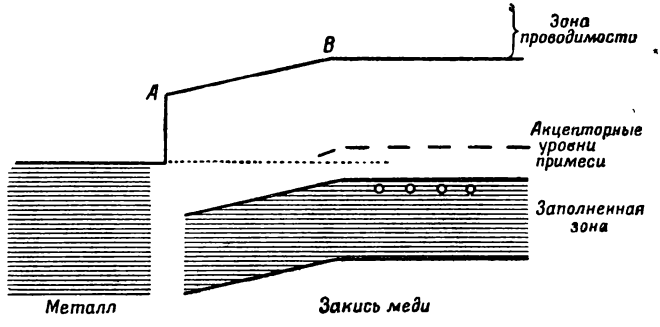
5. Длинноволновая граница фотоэффекта лежит у 1,4 μ, а коротковолновая — у 0,6 μ. Соответствующие кривые, полученные Ланге [45], приведены на фиг. 75. В разд. 10 мы установили, что длинноволновая граница внутреннего фотоэффекта лежит у 5μ и, вероятно, соответствует энергии, необходимой для перевода электрона из заполненной зоны на свободный примесный уровень. Мы также предположили (см. разд. 10), что в видимой области большая часть поглощенного света связана с переводом электронов из заполненной зоны в свободную, т. е. определяется свойствами чистого материала. В упомянутой выше теории предполагается, что фотоэдс может наблюдаться только при достаточно коротких длинах волн, способных вызвать второй из этих процессов. Это предположение теоретически объясняет тот факт, что длинноволновая граница внутреннего фотоэффекта отличается от границы для фотоэдс.

Согласно этому предположению, для появления фотоэдс необходимо производить освещение светом, соответствующим длинноволновой части собственной полосы поглощения. Возможно, что показанный на фиг. 75 резкий спад кривой при 5600 Å возникает вследствие возрастания коэфициента поглощения до столь больших значений, что свет практически не может проникать в вещество.

Рассмотрим, далее, вопрос о возникновении фотоэдс. На фиг. 76 изображены энергетические уровни электронов в насыщенной кислородом закиси меди, отделенной от меди обычным запорным слоем из чистого вещества. Следуя соображениям, изложенным в разд. 8, но применяя их не к электронному, а к „дырочному" проводнику, получаем, что уровни примеси, расположенные вблизи границы

с медью, захватывают электроны из металла, так что в запорном слое возникает поле, препятствующее положительным дыркам и помогающее электронам двигаться к металлу.

Таким образом, в запорном слое, где нет центров примеси, почти каждый электрон, переведенный из заполненной зоны в зону



Фиг. 76. Схема энергетических уровней закиси меди на границе с медью.

Маленькими кружками показаны положительные дырки в заполненной зоне. Между A и B расположен запорный слой.

проводимости, перейдет в металл. Если общий ток равен нулю, то через контакт из закиси в металл должно переходить такое же количество дырок. Таким образом, если освобождаются N электронов на 1 см^2/сек, то разность потенциалов на запорном слое равна

$$V = Ne\rho, \tag{38}$$

где ρ — сопротивление контакта.

Таким образом, теория объясняет порядок величины и направление наблюдаемого тока. Быть может, возникает также некоторая эдс в самом полупроводниковом материале; однако, учитывая большие значения ρ для контакта, мы должны предположить, что эдс, вычисляемая по формуле (38), играет доминирующую роль.

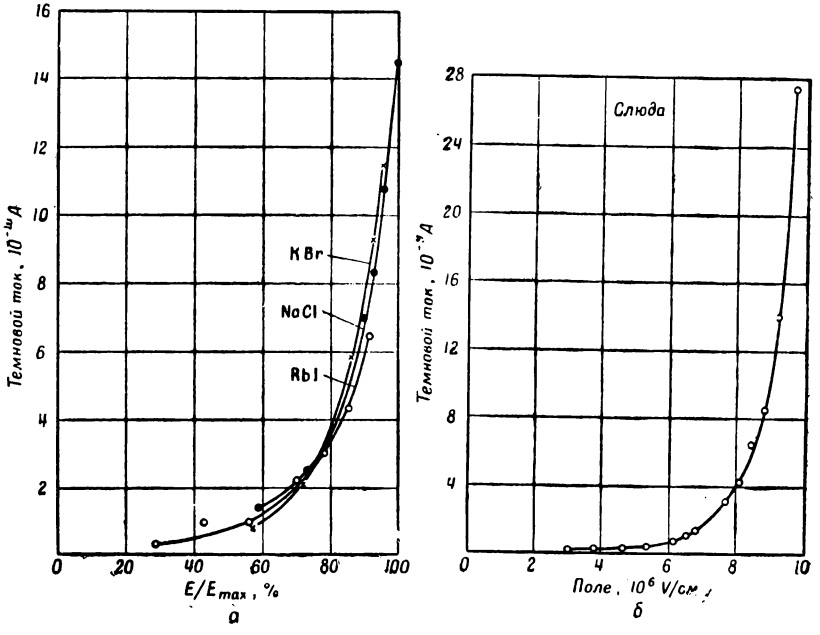
12. ПРОВОДИМОСТЬ В ОЧЕНЬ СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Во многих изоляторах при напряженностях поля ниже пробивных (порядка 10^6 V/см) возникает небольшой ток порядка 10^{-9}A. На фиг. 77 приведены некоторые результаты Гиппеля [46].

Исходя из этих результатов, Гиппель рассчитал величину электронной эмиссии из катода. Если считать его соображения правильными, то ток должен зависеть от работы выхода из катода (см. разд. 6).

С другой стороны, Френкель [47] предположил, что поле помогает тепловым колебаниям решетки в твердом теле срывать элек-

троны с центров примеси. Он отмечает, что применяемые обычно поля недостаточны для перевода электронов непосредственно из заполненной зоны в зону проводимости (этот процесс теоретически рассмотрен Ценером [48]).



Фиг. 77. Зависимость темнового тока от поля:

а — для щелочно-галоидных кристаллов (толщиной 120 μ); *б* — для слюды (толщиной 6,5 μ), E_{max} — величина пробивного поля для каждого вещества (см. табл. 26).

В настоящий момент можно лишь утверждать, что наблюдаемые токи имеют электронную природу [49].

Можно упомянуть также результаты Кларманна и Мюленфорда [50], измерявших проводимость кварцевых пленок толщиной от 0,1 до 0,2 μ, напыленных на серебро, причем серебряный электрод был напылен на кварц. При разности потенциалов в 2V и площади электродов 3 мм^2 были получены токи порядка $5 \cdot 10^{-9}$А. С повышением напряжения сопротивление слегка уменьшалось.

13. ПРОБОЙ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Существующие представления о пробое диэлектриков основываются главным образом на экспериментальных и теоретических работах Гиппеля [51], подробных теоретических работах Фрёлиха [52] и некоторых других авторов [53].

Выше критической температуры T_0 (обычно порядка 100°C) пробивное поле весьма быстро возрастает с температурой и пробой наступает спустя несколько секунд после приложения поля. Хорошо известно [54], что в этом случае пробой вызывается джоулевым теплом, связанным с ионной проводимостью; нагрев приводит к местному плавлению. С другой стороны, для температур ниже T_0 пробой наступает через значительно более короткий промежуток времени — порядка 10^{-8} сек [55], и пробивная прочность не зависит от температуры или даже уменьшается при ее понижении. Это явление называется электрическим пробоем. Возможность местного плавления здесь исключена, так как время пробоя очень мало.

Тщательное исследование диэлектрической прочности щелочно-галоидных кристаллов проведено Гиппелем [51], который установил следующее: пробивная прочность для NaCl, KCl и RbCl меняется от 1,5 до 0,5 MV/см.

Пробой всегда происходит в направлении (110), и проекция поля на это направление в месте пробоя не зависит от направления поля.

Пробивная прочность некоторых смешанных кристаллов KCl и RbCl, образующих непрерывный ряд твердых растворов, как показано на фиг. 78, *а* и *б*, больше для смешанных кристаллов, чем для чистых солей.

Аустен и Хакет [53] показали, что пробивная прочность KBr снижается приблизительно от 0,8 MV/см при комнатной температуре до 0,25 при температуре жидкого воздуха[1]).

Для объяснения своих результатов Гиппель предложил следующий механизм. В сильном электрическом поле, как было показано в предыдущем разделе, в зоне проводимости кристалла появляется небольшое количество электронов. Если эти электроны получают от поля энергию, достаточную для того, чтобы отрывать электроны от ионов решетки, то число свободных электронов, а следовательно, и ток будут быстро возрастать. Возникнет „электронная лавина", подобно тому, как это имеет место при возникновении искры в газах.

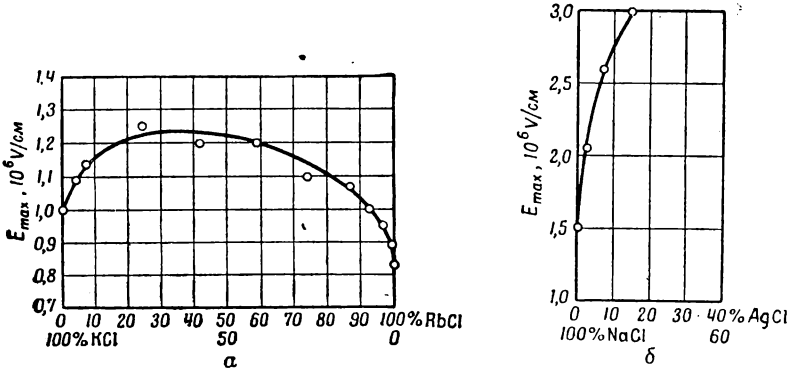
Фрёлих [52], а также Зигер и Теллер [57] попытались развить идеи Гиппеля на основе волновой механики. В этих работах было показано, что для возникновения пробоя электроны должны получать энергию от поля быстрее, чем они ее отдают в форме тепла колебаниям решетки. Зигер и Теллер предположили, что поле должно быть достаточно сильным, чтобы ускорять все электроны в зоне проводимости, в то время как Фрёлих считает, что поле

---

[1]) См. также работу Гиппеля [56], который получил аналогичные результаты.

должно ускорять лишь те электроны, которые уже обладают энергией, почти достаточной для образования вторичных электронов [1].

Вопрос о том, какая из теорий правильна, не может быть решен определенно до тех пор, пока не будут проделаны тщательные исследования условий, при которых в кристалле может существовать стационарный ток. Однако тот факт, что пробой в щелочно-галоидных кристаллах происходит в направлении (110), указывает, что



Фиг. 78. Пробивное поле E_{max} для смешанных кристаллов.

мы имеем дело с быстрыми электронами. Как было отмечено в гл. III разд. 3, электроны тепловых энергий могут двигаться одинаково легко во всех направлениях, что, повидимому, исключает критерий пробоя, требующий, чтобы поле было достаточно сильным для ускорения самых медленных электронов. В связи с этим мы рассмотрим ниже только теорию Фрёлиха.

Электрон, перемещаясь в направлении поля F со скоростью u, приобретает в секунду энергию, равную eFu. Скорость дрейфа u определяется выражением

$$u = \frac{e}{m} \tau (E) F,$$

где $\tau (E)$ — время релаксации электрона с энергией E. Таким образом, скорость приобретения энергии электроном от поля равна

$$\frac{e^2F^2}{m} \tau (E).$$

[1] Согласно Фрёлиху [58], Зигер и Теллер получили для пробивной прочности такие же значения в результате ошибки при вычислении скорости потери энергии.

Скорость потери энергии в форме тепла $(dE/dt)_{\text{тепло}}$ не будет зависеть от F. Стационарный ток, согласно Фрёлиху, может иметь место, если для всех энергий E, меньших чем энергия I, необходимая для образования вторичных электронов,

$$-\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{тепло}} > \frac{e^2F^2}{m}\tau(E).$$

Условие пробоя можно записать в виде

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{тепло}} = \frac{e^2F^2}{m}\tau(E) \qquad (E=I).$$

Так как $\tau(E)$ пропорционально средней длине свободного пробега, то сразу видно, что всякая причина, уменьшающая среднюю длину свободного пробега, увеличивает пробивную прочность. Поскольку, согласно соображениям, изложенным в гл. III, разд. 12, средняя длина свободного пробега возрастает с понижением температуры, то следует ожидать, что при низких температурах пробивная прочность будет меньше. Это согласуется с результатами Аустена и Хакета.

Таким же образом можно объяснить высокое значение пробивной прочности, найденное Гиппелем для смешанных кристаллов. Поле решетки в смешанном кристалле искажено, и средняя длина свободного пробега меньше, чем в совершенном кристалле [59]. Фрёлих количественно рассчитал этот эффект [60].

Пока еще не удалось удовлетворительно объяснить тот факт, что пробой происходит вдоль направления (110).

Применяя для определения средней длины свободного пробега и скорости потери энергии методы, описанные в гл. III, Фрёлих получил для пробивного поля в кристаллах щелочно-галоидного типа следующую формулу:

$$F = 1{,}64\cdot 10^5\left(\frac{\rho}{G}\right)^{1/3}\frac{\lambda_0}{\lambda_1^{3/2}}\left(\frac{m^*}{m}\right)^{1/2}(\varkappa-\varkappa_0)\left\{1+\frac{2}{e^{\theta/T}-1}\right\}^{-1/2}\text{V}\cdot\text{см}^{-1}.$$

Здесь ρ — плотность, G — молекулярный вес, λ_0, λ_1 — длины волн в ангстремах соответственно для первой ультрафиолетовой полосы поглощения и для инфракрасной линии поглощения, $\varkappa$ и $\varkappa_0$ — соответствующие значения диэлектрической постоянной, $\theta = hc/k\lambda_1$ и m^* — эффективная масса электрона в зоне проводимости с энергией, близкой к hc/λ_0. Аналогичные формулы для более сложных соединений приведены в статьях Фрёлиха.

Пробивные прочности, рассчитанные из этой формулы в предположении, что $m^*/m = 1$, прекрасно согласуются с измерениями Гиппеля (табл. 26).

Таблица 26

ПРОБИВНАЯ ПРОЧНОСТЬ в $V \cdot см^{-1} \cdot 10^5$ В НАПРАВЛЕНИИ (100) при 300° К

	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI	RbCl	RbBr	RbI
Теоретич. . .	15	13	14	8,9	7,3	6,3	8,4	5,4	4,7
Эксперим. . .	15	10	8	8	7	6	7	6	5

Очень хорошее согласие здесь отчасти случайно, так как в теории были допущены некоторые приближения, например предполагалось, что частота коротких продольных поляризационных волн, обусловливающих рассеяние, является частотой оптически активных поперечных колебаний.

Однако эти результаты, несомненно, свидетельствуют о том, что эффективная масса электрона m^* с энергией в несколько электрон-вольт, двигающегося в направлении (110), по порядку равна m, т. е. массе свободного электрона.

Дополнение ко второму изданию

За годы войны теория полупроводников получила некоторое дальнейшее развитие. Мы хотели бы здесь упомянуть работу Шоттки о выпрямлении на контакте, которая была недостаточно известна авторам при написании книги. Теория выпрямления Шоттки может рассматриваться как дальнейшее развитие теории, изложенной в разд. 8. Разница состоит в том, что Шоттки рассматривает случай, когда в пограничных слоях имеется объемный заряд. Получены формулы, мало отличающиеся от тех, которые приведены в разд. 8. Однако по Шоттки емкость запорных слоев зависит от приложенного поля. Простое объяснение этих результатов дано в некоторых книгах [61, 62]. Следует также отметить работу Буша и Лабарта [63] которые произвели измерение температурной зависимости проводимости карбида кремния до температур, где бо́льшая часть электронов оказывается в зоне проводимости и проводимость снижается вследствие уменьшения средней длины свободного пробега. Представляет интерес статья Бардина [64], в которой обсуждается роль поверхностных уровней в полупроводниках и их влияние на выпрямляющие свойства. Эти уровни играют существенную роль для контактов между металлическим острием и такими полупроводниками, как кремний или германий. Для полупроводников образованных химическим путем на металле (например, Cu_2O на меди) они не играют существенной роли.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A), **133**, 458 (1931); **134**, 277 (1932); А. Вильсон, Квантовая теория металлов, М. — Л., 1941; Semi-conductors and Metals, Cambridge, 1939.
2. R. H. Fowler, Statistical Mechanics, 2-е изд., Cambridge, 1936.
3. N. F. Mott and H. Jones, Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.

4. J. H. de Boer and W. C. van Geel, Physica **2**, 286 (1935).
5. B. R. A. Nijboer, Proc. Phys. Soc. **51**, 575 (1939).
6. B. Schönwald, Ann. d. Phys. **15**, 395 (1932).
7. E. Engelhard, Ann. d. Phys. **17**, 501 (1933).
8. В. П. Жузе и Б. В. Курчатов, Phys. Zs. d. Sowjetunion **2**, 453 (1933).
9. W. Klemm und W. Schüth, Zs. f. anorg. Chem. **203**, 104 (1931).
10. S. S. Bhatnagar and N. G. Mitra, Current Science **1**, 343 (1933).
11. W. Hartmann, Zs. f. Phys. **102**, 709 (1936).
12. B. R. A. Nijboer, Proc. Phys. Soc. **51**, 575 (1939).
13. W. Jander und W. Stamm, Zs. f. anorg. Chem. **199**, 165 (1931).
14. A. A. von Baumbach und C. Wagner, Zs. f. phys. Chem. (B), **22**, 199 (1933).
15. O. Fritsch, Ann. d. Phys. **22**, 375 (1935).
16. W. Meyer und H. Neldel, Phys. Zs. **38**, 1014 (1937).
17. J. H. de Boer and E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. **49**, 59 (1937).
18. H. Fröhlich and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), **171**, 496 (1939).
19. N. F. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 568 (1938).
20. L. O. Grondahl, Rev. Mod. Phys. **5**, 141 (1933).
21. W. Schottky und W. Deutschmann, Phys. Zs. **30**, 839 (1929).
22. W. Schottky, R. Störmer und F. Waibel, Zs. f. Hochfrequenztechn. **37**, 162 и 175 (1931).
23. W. Schottky und F. Waibel, Naturwiss. **20**, 297 (1932).
24. F. Waibel, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken **15**, 75 (1938).
25. W. Hartmann, Phys. Zs. **37**, 862 (1936).
26. W. Schottky und W. Hartmann, Zs. f. techn. Phys. **16**, 512 (1935); Naturwiss. **24**, 558 (1936).
27. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A), **136**, 487 (1932).
28. L. Nordheim, Zs. f. Phys. **75**, 434 (1932).
29 Я. Френкель и А. Иоффе, Phys. Zs. d. Sowjetunion **1**, 60 (1932).
30. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), **171**, 27 (1939).
31. W. Schottky, Zs. f. Phys. **113**, 367 (1939).
32. Б. Давыдов, ЖТФ **5**, 87 (1938).
33. B. Gudden and R. W. Pohl, Zs. f. Phys. **6**, 248 (1921).
34. A. L. Hughes and L. A. Du Bridge, Photoelectric Phenomena, N. Y., 1932.
35. F. C. Nix, Rev. Mod. Phys. **4**, 742 (1932).
36. W. Lehfeldt, Göttinger Nachrichten, Fachgruppe II, **1**, 171 (1935).
37. W. W. Coblentz, Sci. Papers Bureau of Standards, 1919—1921.
38. H. Dember, Phys. Zs. **32**, 554 и 856 (1931); **33**, 207 (1932).
39. А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, Phys. Zs. d. Sowjetunion **7**, 347 (1935).
40. L. O. Grondahl, Rev. Mod. Phys. **5**, 162 (1933).
41. H. Teichmann, Proc. Roy. Soc. (A), **139**, 105 (1933).
42. H. Frölich, Phys. Zs. d. Sowjetunion **8**, 501 (1935).
43. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Phys. Zs. d. Sowjetunion **9**, 477 (1936).
44. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), **171**, 281 (1939).
45. B. Lange, Phys. Zs. **32**, 850 (1931).
46. A. von Hippel, Phys. Rev. **54**, 1096 (1938).
47. Я. И. Френкель, ЖТФ **5**, 685 (1938).
48. C. Zener, Proc. Roy. Soc. (A), **145**, 523 (1934).
49. В. Пружинина-Грановская, Phys. Zs. d. Sowjetunion **11**, 369 (1937).
50. H. Klarmann und J. Mühlenpfordt, Zs. f. Elektrochem. **44**, 603 (1938).
51. A. von Hippel, Zs. f. Phys. **75**, 145 (1932); Ergeb. d. exakt. Naturwiss. **14**, 79 (1935).
52. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. (A), **160**, 230 (1937).
53. A. E. W. Austen and W. Hackett, Nature **143**, 637 (1939).

54. S. Whitehead, Dielectric Phenomena, London, 1932.
55. W. Rogowski, Probleme der modernen Physik, Sommerfeld Festschrift, Leipzig, 1928.
56. A. von Hippel, Phys. Rev. **56**, 941 (1939).
57. R. J. Seeger and E. Teller, Phys. Rev. **54**, 515 (1938).
58. H. Fröhlich, Phys. Rev. **56**, 349 (1939).
59. N. F. Mott and H. Jones, Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.
60. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. (A) (в печати).
61. H. Henisch, Metal Rectifiers, Oxford, 1948.
62. N. F. Mott and I. N. Sneddon, Wave Mechanics and its Applications, Oxford, 1948.
63. G. Busch and H. Labhart, Helv. Phys. Acta **19**, 463 (1946).
64. J. Bardeen, Phys. Rev. 71, 717 (1947).

Глава VI

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ЭНЕРГИИ

1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих главах мы уже рассматривали явления, происходящие при ионизации атома или иона твердого тела, вызванной поглощением кванта света. В гл. IV мы в основном имели дело с процессами в кристаллах при наличии внешнего электрического поля. Многие явления, которые мы обсудим далее, также тесно связаны с фотопроводимостью.

Рассмотрим кристалл, в котором атом или ион переведен в возбужденное состояние или ионизован в результате поглощения света, α-частицы или каким-нибудь иным способом. Если не имеет места фотохимическая реакция, приводящая к необратимому изменению состояния твердого тела, то оно должно возвратиться, в конце концов, в свое исходное состояние, а поглощенная им энергия должна быть каким-либо образом рассеяна.

Цель настоящей главы состоит в рассмотрении механизма рассеяния этой энергии в твердом теле. Почти во всех случаях некоторая часть энергии или вся энергия рассеивается в виде тепла. Однако в определенных случаях часть энергии испускается в виде излучения. При этом говорят, что вещество люминесцирует. Реальное существование таких люминесцирующих материалов придает особый интерес вопросам, рассматриваемым в этой главе.

По вопросу о люминесценции твердых тел имеется богатый экспериментальный материал (см., например, [1,2]). В настоящее время только очень небольшая его часть допускает теоретическую интерпретацию. В этой главе мы не стараемся дать общего обзора существующих экспериментальных данных, а лишь пытаемся описать теоретические представления, касающиеся этой области вопросов, и применить их к некоторым конкретным экспериментальным фактам.

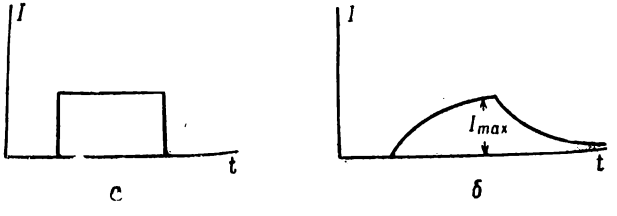
Мы рассмотрим следующие вопросы:

1. При каких условиях вещество вообще является люминесцирующим. С этой целью мы должны рассмотреть роль примесей в фосфорах, а также механизм, при помощи которого нелюминесцирующие материалы рассеивают поглощенную ими энергию.
2. Спектры поглощения и испускания.
3. Интенсивность и длительность послесвечения.

Если фосфор освещается светом или катодными лучами, интенсивность которых изменяется со временем, как это показано на

фиг. 79, *а*, то изменение во времени интенсивности излучения следует кривой, изображенной на фиг. 79, *б*. Мы будем интересоваться как равновесным значением интенсивности излучения I_{max}, которое может быть определено числом излучаемых квантов, приходящимся на один поглощенный квант, так и длительностью послесвечения. Длительность послесвечения может быть как порядка минут, так и меньше микросекунды. Длительное послесвечение называют фосфоресценцией, а испускание света во время освещения — флуоресценцией. Термин „люминесценция" включает оба эти явления.

Как время, в течение которого происходит послесвечение, так и величина I_{max} могут зависеть от температуры.



а *б*

Фиг. 79.

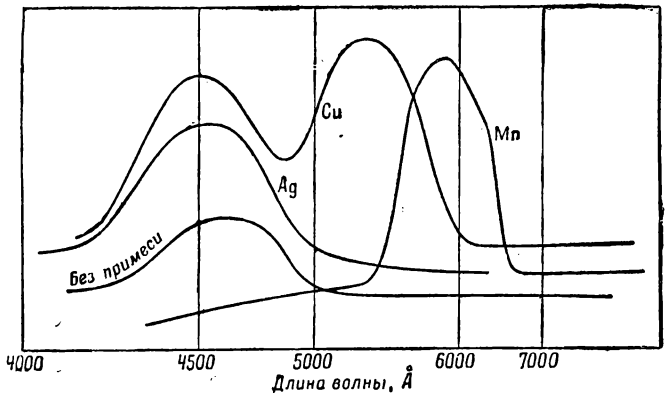
Фосфоры могут быть подразделены на два класса: люминесцирующие в чистом состоянии и фосфоры, свойства которых зависят от присутствия активирующей примеси. С теоретической точки зрения, чистые вещества, люминесценция которых зависит от предварительной термической обработки, должны быть отнесены к последнему классу. Примером является чистый сернистый цинк, активированный термической обработкой. Люминесценция, повидимому, связана с наличием стехиометрического избытка цинка, т. е. с атомами цинка, находящимися в междоузлиях [3].

Рандалл [4] предположил, что вещество способно флуоресцировать в чистом состоянии лишь в том случае, если каждая элементарная ячейка кристалла содержит ион или координационную группу с незаполненной электронной оболочкой, полностью экранированной от влияния окружающей среды. Такая система будет вести себя подобно свободному атому. При этом следует ожидать весьма резких линий поглощения и испускания и отсутствия фотопроводимости, связанной с люминесценцией. К числу фосфоров этого типа относятся галоидные соединения марганца, соли редких земель, цианиды платины, вольфраматы и молибденаты и ураниловые соли. Резкость исследованных спектров излучения весьма различна для разных веществ (см. фиг. 80*б* и 80*в*). Ураниловые соли дают резкие линии, в то время как платиновые цианиды бария и магния дают размытые линии. Ураниловые соли при интенсивном освещении в ультрафиолетовой области не обнаруживают фотопроводимости [5].

Весьма вероятно, что в большинстве из этих веществ мы имеем дело с запрещенными переходами (квадрупольного или более высокого порядка). Длительность послесвечения в этом случае должна быть порядка 10^{-4} сек. С другой стороны, в вольфраматах Стренж [6] обнаружил очень короткое послесвечение ($< 10^{-5}$ сек). Быть может, здесь имеют место разрешенные переходы.

В дальнейшем фосфоры этого типа нами рассматриваться не будут.

Весьма замечателен тот факт, что за исключением ограниченного ряда веществ, рассмотренных выше, чистые вещества не обнаруживают люминесценции. С теоретической точки зрения, поглощение

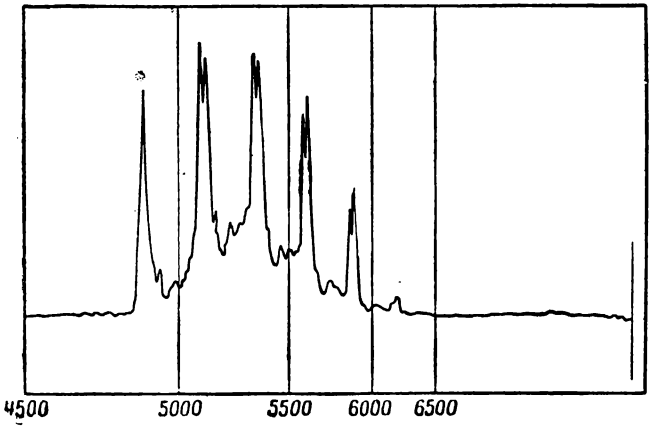


Фиг. 80*а*. Спектры испускания ZnS-фосфоров, активированных Cu, Ag, Mn, и чистого ZnS, активированного при помощи тепловой обработки.

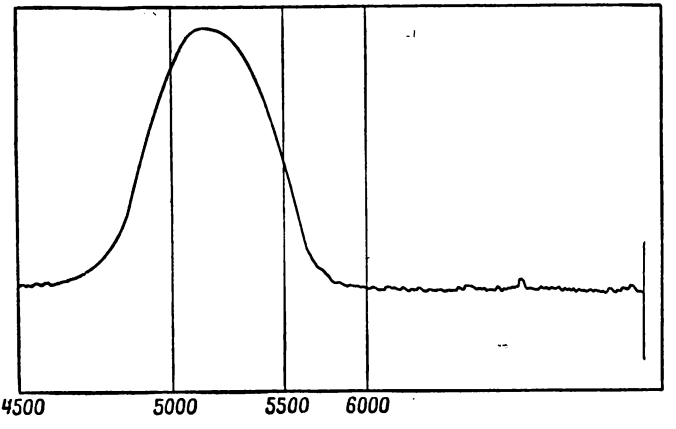
кванта света чистым неметаллическим кристаллом приводит к возникновению либо электрона и свободной положительной дырки, либо экситона (см. гл. III, разд. 6), т. е., другими словами, электрона и положительной дырки, которые остаются связанными друг с другом своим электростатическим притяжением. В дальнейшем, повидимому, электрон и дырка рекомбинируют, но, вообще говоря, без излучения, за исключением специальных случаев, когда экситон экранирован от воздействия колебаний решетки. В большинстве случаев они должны передавать свою энергию порядка 3 eV решетке в виде тепла.

Благодаря этому факту мы можем понять до некоторой степени роль примесных центров в активированных примесями фосфорах. Примесные центры действуют как места, где электрон и положительная дырка могут рекомбинировать с излучением. Каким-то путем, который до сих пор полностью неясен, в примесном центре они

более экранированы, чем в любом другом месте, от влияния колебаний решетки и с меньшей вероятностью отдают свою энергию окружающим атомам в форме тепла.



Фиг. 80*б*. Фотометрическая кривая спектра испускания нитрата урана.



Фиг. 80*в*. Фотометрическая кривая спектра испускания $BaPt(CN_4)4H_2O$.

Спектры излучения и, следовательно, окраска флуоресценции в активированных примесями фосфорах зависят от природы активирующих примесей. Некоторые типичные примеры спектров испус-

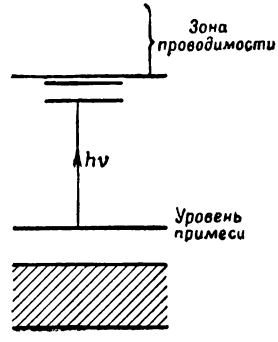
кания, которые были получены при возбуждении ультрафиолетовым светом, приведены на фиг. 80*а*. При возбуждении катодными лучами спектр излучения имеет почти такой же характер [7]. В ZnS-фосфорах, активированных марганцем, ширина полос испускания невелика, в то время как при активации медью полоса простирается на бóльшую часть видимой области спектра.

В фосфорах, активированных медью, излучение флуоресценции имеет зеленую окраску, при активации марганцем — желтую [8,9]. Отсюда, повидимому, следует, что каждый квант света излучается электроном, связанным с примесным центром [1]. Однако этот квант не всегда поглощается центром. Можно различать два случая:

1. Свет поглощается примесными центрами.

2. Свет поглощается атомами основной решетки или, быть может, атомами на поверхности трещин (поглощение по Герцфельду, см. гл. III, разд. 9).

Если введение примеси в кристалл приводит к появлению новой полосы поглощения, отсутствовавшей у чистого вещества, то освещение светом, соответствующим этой новой полосе, очевидно, приведет только к возбуждению или ионизации примесных центров (см. гл. III, разд. 9). Примерами кристаллов, полосы поглощения которых связаны с примесями, являются щелочно-галоидные кристаллы с *F*-центрами (см. гл. IV, разд. 3) или *U*-центрами (см. гл. IV, разд. 9) и щелочно-галоидные фосфоры, активированные таллием.



Фиг. 81.

На фиг. 81 показана схема, иллюстрирующая механизм поглощения примесным центром. Квант света переводит электрон либо в возбужденное состояние, где он остается еще связанным с соответствующим положительным зарядом, либо непосредственно в зону проводимости.

Точное истолкование ультрафиолетовых спектров поглощения в таких веществах, как чистые галоиды серебра или сернистый цинк, в настоящий момент отсутствует (см. гл. III, разд. 8, и гл. IV, разд. 6). Неизвестно, связано ли поглощение, вызывающее фотопроводимость и флуоресценцию, с поглощением ионов идеальной

[1] Термин „центр" мы применяем для описания примесного атома и тех окружающих его атомов, на спектр поглощения которых он влияет. Спектр испускания, разумеется, должен отличаться от того спектра, который соответствовал бы центру, удаленному из кристалла.

Рассматриваемые в этой главе центры являются, повидимому, либо атомами в междоузлии (см. гл. IV, разд. 1), как в ZnS-фосфорах, либо посторонними ионами, замещающими ионы решетки (например, ионы таллия, замещающие ионы щелочного металла в щелочно-галоидных фосфорах).

решетки или же только с ионами, расположенными на поверхностях трещин (или, наконец, с атомами в междоузлиях) [1]. До сих пор также нет единой точки зрения по вопросу о том, зависит ли спектр поглощения в этой области от активирующей примеси.

Наконец, к счастью, имеется целая группа опытов, в которых энергия, несомненно, поглощается атомами основной решетки. Мы имеем в виду возникновение люминесценции или фотопроводимости при бомбардировке кристаллов α- или β-лучами, катодными лучами или при освещении их рентгеновскими лучами. В этих случаях в поглощении энергии падающих частиц, несомненно, принимают участие все атомы кристалла. Тот факт, что примесные атомы или ионы могут поглощать значительно меньшие кванты энергии, чем атомы или ионы основной решетки, в данном случае не имеет особого значения.

Особый интерес представляет флуоресценция ZnS-фосфоров, активированных медью, при бомбардировке α-лучами. В этих кристаллах на 10 000 молекул ZnS приходится приблизительно один атом меди. Спектр испускания, возбужденный светом или α-частицами, резко отличается от спектра чистого люминесцирующего ZnS. В первом случае окраска зеленая, во втором — синяя. Следовательно, свет должен испускаться примесными центрами. С другой стороны, при возбуждении флуоресценции α-частицами ясно, что сначала почти вся энергия поглощается ионами основной решетки, а не примесными центрами. Несмотря на это, выход люминесценции очень велик. Риль [11] и его сотрудники утверждают, что при комнатной температуре до 80% энергии α-частицы может испускаться в виде света [2]. Таким образом, должен существовать высокоэффективный механизм передачи энергии от поглощающего иона к атому меди.

α-частицы теряют почти всю свою энергию на образование электронов, обладающих энергией до 500 V или выше. В свою очередь, наиболее быстрые из них теряют бóльшую часть своей энергии на образование вторичных электронов. Таким образом, частица затрачивает бóльшую часть своей энергии на образование свободных электронов в зоне проводимости и положительных дырок в заполненной зоне. Как те, так и другие могут быть подвижными. Если, однако, положительная дырка, двигающаяся в кристалле, встречает атом меди в междоузлии, которому соответствует заполненный примесный уровень, расположенный над заполненной зоной (см. фиг. 81), то электрон перейдет с примесного уровня в заполненную зону. При этом состояние кристалла становится таким, как если бы электрон был вырван с примесного центра. Электроны, переведенные в зону проводимости α-частицами, в конце концов

[1] Последняя гипотеза рассмотрена Зейтцем [3, 10]. См. также сноску на стр. 235.

[2] При возбуждении катодными лучами выход также велик — порядка 10% (см. Зейтц [10]).

встречают эти незанятые примесные центры и, рекомбинируя с ними, дают характеристическое излучение примесного центра.

Таким образом, поглощение энергии ионом решетки может привести к излучению, характерному для примесного центра. Можно считать, что подобный процесс может иметь место не только для α-частиц, но и при поглощении ультрафиолетового света. Для того чтобы ионизовать примесный центр падающим светом, нет необходимости, чтобы квант был поглощен именно этим центром. Если падающее излучение создает в решетке положительную дырку, то происходит ионизация примесного центра при условии, во-первых, что положительная дырка подвижна и, во-вторых, что электрон в примесном центре обладает энергией, расположенной выше энергетической зоны, в которой движется положительная дырка.

Некоторые авторы [10, 12, 13] предполагают, что передача энергии от той точки кристалла, где поглотился квант, к излучающему центру происходит при помощи экситона (см. гл. III, разд. 6). Атом кристалла поглощает квант света, недостаточный для его ионизации. Однако, хотя положительные и отрицательные заряды не разделены, энергия может передаваться от одного атома к соседнему посредством процесса, сходного с так называемыми „ударами второго рода". Хотя такой процесс в принципе, конечно, возможен, не следует думать, что он существенно влияет на поведение ZnS-фосфоров, бомбардируемых α-частицами, так как энергия α-частицы затрачивается главным образом на образование свободных электронов в кристалле.

На самом деле, очень может быть, что большая часть энергии в ZnS-фосфорах, возбужденных ультрафиолетовым светом, поглощается непосредственно примесными центрами. Согласно Зейтцу [3] [1]), длинноволновая часть полосы поглощения связана с этими центрами. Однако приведенные выше соображения показывают, что может иметь место также и передача энергии от решетки к примесному центру.

2. ЗАТУХАНИЕ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ

На основании соображений, изложенных в предыдущем разделе, можно заключить, что в активированных примесями фосфорах имеются два типа люминесценции:

1. Люминесценция, связанная с возбуждением примесных центров (однако не с их ионизацией).

2. Люминесценция, связанная с удалением электрона из центра либо непосредственно поглощенным светом, либо в результате

[1]) Фотопроводимость ZnS, активированного медью, исследовалась Гудденом и Полем [14]. Они нашли, что максимумы поглощения, соответствующие наибольшей люминесценции и наибольшей фотопроводимости, практически совпадают и лежат целиком в близкой ультрафиолетовой области спектра.

сложного процесса, описанного выше. Так как мы рассматриваем вещества, в которых при освещении не происходят фотохимические изменения, то электрон в конце концов должен возвратиться либо к своему первоначальному центру, либо к какому-нибудь другому и рекомбинировать. Вначале рекомбинирующий электрон, повидимому, попадает в возбужденное состояние, а затем возвращается в основное.

Переход из возбужденного в основное состояние может происходить одним из следующих способов:

а) с излучением;

б) с превращением всей энергии электрона в энергию тепловых колебаний окружающих атомов.

В таких веществах, в которых не имеет места ни люминесценция, ни фотохимические реакции, всегда осуществляется случай (б).

В разд. 3 мы определим относительную вероятность этих двух процессов. Ниже в настоящем разделе мы будем предполагать, что (а) осуществляется либо во всех случаях, либо с определенной вероятностью, которую мы обозначим через P.

Нашей основной целью в этом разделе является рассмотрение затухания излучения активированных примесями фосфоров после прекращения возбуждающего освещения. Изменение P с температурой не влияет на закон затухания, определяя лишь полную интенсивность излучения.

Для люминесценции первого типа, не сопровождающейся появлением фотопроводимости, после прекращения возбуждающего освещения излучение спадает по закону

$$I = I_0 e^{-\alpha t}.$$

Для разрешенных переходов α порядка 10^8 сек$^{-1}$, для запрещенных — порядка 10^4 сек$^{-1}$ и в обоих случаях не зависит от температуры [1]. В некоторых специальных случаях, которые будут рассмотрены в п. А разд. 4, α может быть значительно меньше по величине и зависеть от температуры.

Перейдем к рассмотрению люминесценции второго типа, которая при наличии электрического поля сопровождается фотопроводимостью. Важнейшим примером этого типа является люминесценция ZnS-фосфоров [2]. Начав с рассмотрения простейшего случая, предположим, что кристалл содержит определенное число примесных центров, с которых могут быть сорваны электроны [3], и для того чтобы имело место излучение энергии, электрон должен возвратиться на один из тех центров, которые ранее потеряли свои электроны.

[1] Например, для ураниловых солей; см. [5].

[2] ZnS, активированный марганцем, повидимому, относится к классу 1 (см. примечание в конце главы).

[3] Они могут быть сорваны либо при непосредственном поглощении энергии, либо посредством механизма, рассмотренного в последнем разделе.

Далее, если в зоне проводимости имеется n электронов на единицу объема, то имеется также и n свободных уровней примеси, и мы можем записать вероятность того, что за время dt данный электрон, возвратившись к центру примеси, перейдет в основное состояние с излучением [1] в виде

$$An\,dt,$$

где A — константа, смысл которой будет выяснен позднее. Таким образом, число электронов в зоне проводимости уменьшается по закону

$$\frac{dn}{dt} = -An^2. \tag{1}$$

После интегрирования получаем

$$\frac{1}{n} = At + \text{const},$$

или

$$n = \frac{n_0}{n_0 At + 1}, \tag{2}$$

где n_0 есть значение n при $t = 0$. Отсюда число квантов, излучаемых в секунду единицей объема вещества N_q, равно [2]

$$N_q = An^2 = \frac{An_0^2}{(n_0 At + 1)^2}. \tag{3}$$

Таким образом, если I — интенсивность излучения, то $1/\sqrt{I}$ является линейной функцией времени, т. е.

$$\frac{1}{\sqrt{I}} = \frac{1}{\sqrt{I_0}}(1 + An_0 t). \tag{3а}$$

Аналогичным образом можно найти закон возрастания интенсивности излучения после включения возбуждающего света. Если в секунду в зону проводимости переводятся p электронов, то

$$\frac{dn}{dt} = p - An^2,$$

откуда

$$n = \sqrt{\frac{p}{A}}\,\text{th}\,\{\sqrt{Ap}\,t\}.$$

---

[1] До излучения электрон уже будет захвачен в возбужденное состояние центра примеси (см. ниже).

[2] Для учета превращения энергии в тепло следует ввести множитель P. Все следующие формулы даны для случая $P = 1$.

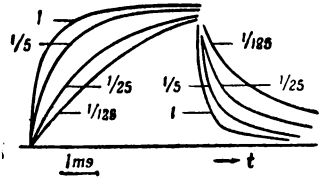
Можно сделать следующее замечание о бимолекулярном законе (3). Время, необходимое для уменьшения интенсивности в 2 раза, равное

$$\frac{\sqrt{2}-1}{n_0 A},$$

зависит от n_0 и, следовательно, от начальной интенсивности I (равной An_0^2), так что

$$t_0 = \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{I_0 A}}.$$

Следовательно, при больших интенсивностях имеет место быстрое затухание. Такой эффект был обнаружен, например, Антоновым-Романовским [15] и Де-Гроотом [16] на ZnS-фосфорах, активированных медью. Результаты Де-Гроота приведены на фиг. 82.



Фиг. 82. Изменение во времени излучения ZnS—Cu-фосфора при возбуждении светом $\lambda = 3700$ Å.

Цифры у кривых соответствуют относительным интенсивностям возбуждающего света. Амплитуды кривых приблизительно совмещены в точке, соответствующей включению возбуждающего освещения.

Де-Гроот обнаружил также, что затухание происходит быстрее при возбуждении коротковолновым светом (3150 Å), чем при возбуждении более длинноволновым светом (3700 Å). Он объяснял это тем, что более коротковолновый свет поглощается в слоях вещества меньшей толщины и, следовательно, интенсивность излучения единицы объема вещества больше для коротких длин волн.

Если учесть, что в различных частях кристалла плотность электронов различна, то должен иметь место более общий закон затухания, чем (3), а именно

$$N_q = \sum_r \frac{v_r A n_r^2}{(n_r A t + 1)^2},$$

где v_r — область кристалла, в которой плотность электронов равна n_r. Однако для больших t отсюда получаем

$$N_q = \frac{\text{const}}{At^2}.$$

При некоторых условиях в фотопроводящих фосфорах бимолекулярный закон типа (3) может не иметь места. Если примесные центры появляются вследствие стехиометрического избытка одной из компонент, то, как мы отмечали при рассмотрении свойств полупроводников (см. гл. V, разд. 1), часть примесных центров может быть при обычных условиях не занята электронами. Напри-

мер, предполагалось [3], что в чистых ZnS-фосфорах примесными центрами являются атомы цинка в междоузлиях, или, иными словами, электроны, захваченные полем иона цинка в междоузлии. Повидимому, при комнатной температуре кристалл сернистого цинка содержит также определенное число ионов цинка, „замороженных" в междоузлиях, и равное число вакантных узлов решетки. Первые из них являются при обычных условиях свободными примесными центрами. В таких случаях закон (3) справедлив только при больших n. Найдем закон затухания, справедливый в общем случае.

Пусть, кроме обычных примесных центров, имеются ν незанятых центров. Тогда вероятность излучения кванта света данным электроном в единицу времени равна

$$A(n+\nu),$$

так что вместо уравнения (1) в этом случае следует написать

$$\frac{dn}{dt} = -An(n+\nu).$$

Отсюда получаем

$$n = \frac{\nu}{Be^{\nu At}-1}, \tag{4}$$

где

$$B = 1 + \frac{\nu}{n_0}.$$

Таким образом, по истечении достаточно длительного промежутка времени число электронов в зоне проводимости уменьшается экспоненциально:

$$n = \frac{\nu}{B} e^{-\nu At},$$

и так как $n \ll \nu$, то число квантов, излучаемых в секунду единицей объема, равно

$$\frac{A\nu^2}{B} e^{-\nu At}. \tag{5}$$

При этом следует ожидать экспоненциального затухания фосфоресценции. Однако вначале, если n_0 велико по сравнению с ν, (4) превращается в (2) и, следовательно, закон затухания определяется соотношением (3). Формула, соответствующая общему случаю, такова [1]:

$$N_q = An(n+\nu), \tag{6}$$

где n определяется из (4).

[1] Эту формулу впервые предложил С. И. Вавилов [17].

Продолжительность фосфоресценции меняется для разных веществ от времени, меньшего микросекунды, до нескольких часов или дней, и, как мы увидим, механизм является обычно весьма сложным. Однако это не означает, что простые соотношения (3), (5) и (6) должны быть изменены. Из этого лишь следует, прежде всего, что значение коэфициента A зависит от ряда факторов, определяющих состояние кристалла.

Когда фотоэлектрон в зоне проводимости встречает незанятый примесный центр, то он, вообще говоря, захватывается в возбужденное состояние, причем одновременно небольшая избыточная энергия переходит в виде тепла к решетке. В гл. IV, разд. 5 было указано, что вероятность захвата в возбужденное состояние, при котором должно освобождаться небольшое количество энергии, может быть весьма велика. Электрон, повидимому, захватывается первым же встретившимся центром. В то же время мы отмечали тот факт, что при комнатной температуре электрон из возбужденного состояния, прежде чем он успеет излучить, тепловыми колебаниями часто переводится в зону проводимости. Отметим, что в соответствии с этим коэфициент A в выражении (1) был определен не как вероятность захвата, а как вероятность излучения при захвате. Повидимому, электрон должен побывать много раз на примесных центрах, прежде чем время его пребывания на одном из них окажется достаточным для рекомбинации, сопровождащейся излучением.

В гл. IV, разд. 5 мы также указывали, что во всех реальных кристаллах даже в чистом состоянии имеются электронные „ловушки“, т. е. состояния, в которые может переходить электрон зоны проводимости. Активированный примесью фосфор, вероятно, также содержит электронные „ловушки“, подобные тем, которые имеются в чистом кристалле, отличные от примесных центров. Присутствие таких „ловушек“ является одним из факторов, определяющих значение коэфициента A в формулах (3) и (6)[1].

Хорошо известно, что если ZnS-фосфор освещается при низкой температуре, например при температуре жидкого воздуха, и затем после прекращения освещения нагревается, то возникает вспышка люминесценции. В холодном фосфоре запасается энергия, которая вновь излучается только в том случае, если кристалл нагревается до комнатной температуры. Очевидное объяснение этого явления состоит в том, что в фосфоре имеются „неглубокие“ электронные „ловушки“, т. е. места захвата для электрона, в которых он может длительно находиться при низких температурах и из которых он освобождается при более высоких температурах.

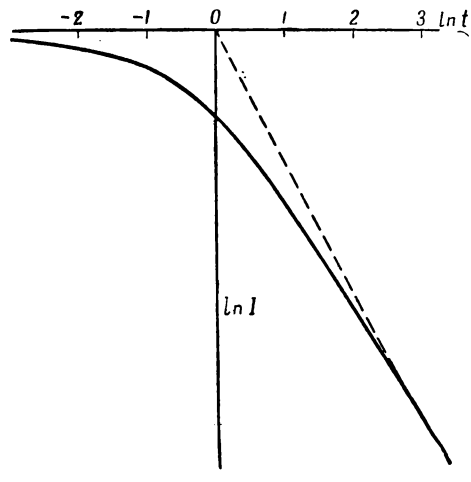
Мы предполагаем, что если в кристаллах рассматриваемого здесь типа[2] при некоторой температуре возникает послесвечение,

[1] Величина n в этих формулах обозначает число электронов в зоне проводимости, включая электроны, находящиеся в „ловушках“.

[2] То есть в фотопроводящих фосфорах.

длящееся несколько секунд или более (длительное послесвечение $An \sim 1$ сек$^{-1}$), то это во всех случаях может быть связано с возвращением электронов на центры люминесценции с каких-нибудь „ловушек“ иного типа. Чем скорее электроны покидают эти „ловушки“, тем больше величина A, поэтому следует ожидать, что A быстро возрастает с температурой [1].

Медленное затухание свечения в ZnS-фосфорах, длящееся секунды или минуты при комнатных или более высоких температурах, было исследовано главным образом школой русских физиков [15, 18, 19, 20, 21]. Авторы этих исследований обычно выражают свои результаты в виде зависимости $\ln I$ от $\ln t$.



Фиг. 83. Затухание фосфора согласно формуле (3а).

Типичная кривая, соответствующая формуле (3а), приведена на фиг. 83. Наклон кривой при больших t стремится к постоянному значению

$$\alpha = \frac{d(\ln I)}{d(\ln t)} = -2.$$

Антонов-Романовский нашел, что наклон α для крупнозернистых порошков (величина зерна ~ 50 μ) действительно приближается к этому значению. При меньшей величине зерен (~ 10 μ) наклон может уменьшиться до единицы; некоторые из полученных им результатов приведены на фиг. 85.

Малый наклон при небольшой величине зерна, возможно, связан с наличием двух типов центров захвата, например поверхностных уровней Тамма (гл. III, разд. 5, п. Б) и уровней некоторого другого типа (см. гл. IV, разд. 5). Если эти два типа уровней несколько отличаются по глубине, то электрон связан с одним из них слабее, чем с другим, и в первом случае освобождение электрона происходит раньше. Чем дольше длится фосфоресценция, тем меньше становится величина A. Так как

$$\ln I \sim \ln \frac{1}{A} - 2 \ln t,$$

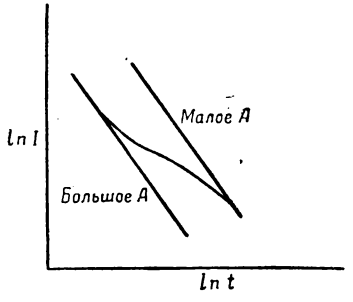
[1] Если кристалл подвергается воздействию постоянного во времени излучения, то скорость, с которой люминесценция достигает своего максимального значения, определяется типом „ловушек“. Однако после достижения стационарного состояния присутствие „ловушек“ может не влиять на интенсивность излучения.

то уменьшение значения A приводит к кажущемуся уменьшению наклона кривой, как это показано на фиг. 84. При этом коэфициент α становится меньше двух.

Возрастание наклона при очень малых интенсивностях, показанное на фиг. 85, *б*, может быть связано с нарушением бимолекулярного закона вследствие наличия „замороженных" ионов описанного выше типа.

Русские исследователи нашли, что A возрастает при возрастании температуры, как это показано на фиг. 85.

Результаты изучения фотопроводимости ZnS подтверждают выводы, сделанные русскими исследователями. Если ZnS-фосфор облучался ультрафиолетовым светом при температуре —196 °С, то последующее освещение инфракрасным светом при той же температуре приводит к возникновению электропроводности, которая медленно спадает. Рейман [22] нашел, что спад проводимости σ происходит по закону (см. гл. IV, разд. 5)



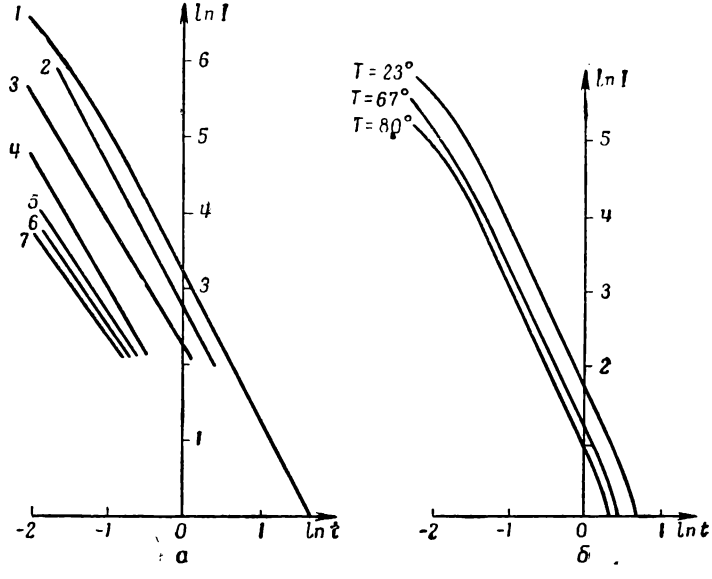
Фиг. 84.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \alpha t}.$$

Поскольку проводимость пропорциональна числу свободных электронов, этот результат согласуется с формулой (2).

Однако это слабое бимолекулярное затухание типа (3), обнаруженное русскими исследователями и подтвержденное опытами Реймана, не единственный тип затухания в этом классе фосфоров. Медленному бимолекулярному затуханию может предшествовать более быстрое затухание. Такие явления наблюдались после интенсивного возбуждения кристалла. Стренж [6] измерил затухание люминесценции в ZnS-фосфорах, активированных медью и серебром, а также в вольфраматах после возбуждения катодными лучами. Для очень больших интенсивностей возбуждающей радиации он получил очень быстрое (менее чем за 10^{-6} сек) экспоненциальное затухание. При меньших интенсивностях период затухания оказался более продолжительным — порядка 10^{-5} сек. Для ZnS-фосфоров, активированных медью, периоды затухания, определенные Де-Гроотом [16], оказались порядка миллисекунд. Температурная зависимость затухания в интервале от 22 до 430° С весьма незначительна. Результаты Де-Гроота для комнатных температур уже приводились выше (см. фиг. 82). Характер зависимости от интенсивности свидетельствует о том, что в этом случае затухание приблизительно следует бимолекулярному закону.

В связи с этим следует отметить, что в некоторых фотопроводящих фосфорах (однако не во всех, см. разд. 3) во время их освещения возникает излучение, интенсивность которого не уменьшается при низких температурах. Очевидная интерпретация этого явления такова: при интенсивном освещении „ловушки" через некоторое время полностью заполняются электронами, так что для



Фиг. 85. Данные Антонова-Романовского:

а — средние размеры кристаллов и наклоны кривых при затухании ZnS-фосфора:

	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Размеры кристалла (μ)	69	54	27	17	14	12	10
Наклон	1,96	1,88	1,70	1,72	1,60	1,51	1,44

б — температурная зависимость фосфоресценции по данным того же автора:

Температура, ° С	23	67	80
Наклон	2,06	2,05	2,09

свободных электронов не остается препятствий для быстрого возвращения к центрам люминесценции [1]. Мы полагаем, что, в то время как конечная часть („хвост") послесвечения должна спадать медленно по закону (3) или (6) и должна быть очень чувствительна к температуре, при больших интенсивностях падающего света все „ловушки" заполняются, так что начальные стадии бимолекуляр-

[1] В гл. IV, разд. 5 было показано, как заполнение „ловушек" в кристалле бромистого серебра может приводить к увеличению первичного фотоэлектрического тока.

ного затухания оказываются значительно более быстрыми. Затухание такого типа объясняет результаты Де-Гроота.

До тех пор пока электронные „ловушки" могут захватывать электроны, величина коэфициента A в формулах (3) и (6) может быть определена только в том случае, если мы имеем независимые данные о глубине „ловушек". С другой стороны, как только эти „ловушки" заполнены, кристалл ведет себя подобно идеальному кристаллу, не содержащему „ловушек", и при этом можно определить величину A. Допустим, в кристалле имеется N примесных центров и пусть в некоторый момент в зоне проводимости имеется n электронов в 1 см^3. Пусть, далее, u есть средняя скорость одного из этих электронов и σ — поперечное сечение его захвата в возбужденное состояние примесного центра. Верхний предел величины A мы получим, предполагая, что тепловые колебания недостаточно интенсивны для освобождения электрона. Таким образом, электроны захватываются и затем переходят в основное состояние согласно закону (1), причем

$$A \ll \sigma u.$$

Исходя из данных гл. IV, разд. 5, можно ожидать для σ значения порядка 10^{-15} см^2. Если $u \sim 10^7$ см/сек, то это дает

$$A \ll 10^{-8} \text{ см}^3/\text{сек}.$$

Если вначале число электронов в зоне проводимости равно n_0, то временная характеристика затухания t_0 есть $1/An_0$. Удобнее выразить t_0 через начальную интенсивность излучения N_q (в квантах на см^3/сек), равную $N_q = An_0^2$. Таким образом, получаем

$$\frac{1}{t_0} = \sqrt{AN_q} \ll 10^{-4}\sqrt{N_q}\ \text{сек}^{-1}.$$

Если мы подвергаем кристалл очень интенсивному возбуждению, то число свободных электронов n_0 может достичь максимальных значений, очень близких к N, т. е. к числу центров примеси в 1 см^3. Если N и n_0 порядка 10^{18}/см^3, то это приведет к значению времени затухания порядка 10^{-10} сек [1]. Однако это время меньше времени, необходимого электрону для перехода с излучением из возбужденного в основное состояние. Таким образом, при достаточно больших интенсивностях возбуждающей радиации скорость затухания определяется временем жизни возбужденных состояний отдельных центров. Это приводит к быстрому экспоненциальному затуханию $I = I_0 e^{-t/\tau}$. Мы считаем, что это может служить

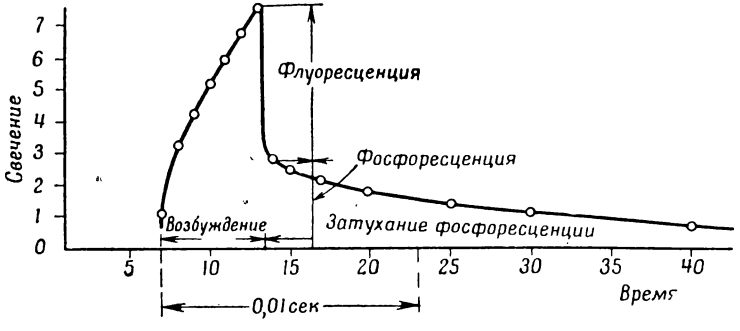
[1] Если тепловые колебания вновь освобождают электрон, захваченный в возбужденное состояние, прежде чем он сможет излучить, то величина $1/An_0$ может быть несколько больше, например 10^{-8} сек. Но и при этом она еще много меньше микросекунды.

объяснением существования тех малых (меньше микросекунды) времен затухания, которые были обнаружены Стренжем.

Время τ должно быть порядка $10^{-8} f^{-1}$ сек (см. гл. III, разд. 10), где f есть сила осциллятора — численная постоянная, меньшая единицы. Время затухания порядка 1 μсек соответствует довольно малым значениям f. Такие значения не невозможны. f определяется выражением типа

$$f \infty \left| \int \psi_n x \psi_0 \, dx \right|^2,$$

где ψ_n и ψ_0 — волновые функции возбужденного и нормального состояний. В гл. V, разд. 4 мы отмечали, что радиальная протяженность возбужденных состояний примесных центров очень велика. Если пространственная протяженность возбужденного состояния значительно больше протяженности нормального состояния, то сила осциллятора безусловно мала.



Фиг. 86.

Резюмируя, определим, какой тип затухания должен иметь место для активированных примесями фосфоров, обнаруживающих фотопроводимость.

1. При очень больших интенсивностях излучения имеет место экспоненциальное затухание за время порядка долей микросекунды, независящее от температуры.

2. При уменьшении интенсивности должен иметь место переход к быстрому бимолекулярному затуханию, не зависящему от температуры.

3. При еще меньших интенсивностях имеет место медленное бимолекулярное затухание, причем величина A сильно зависит от T.

4. Наконец, затухание может снова стать экспоненциальным и зависящим от температуры вследствие присутствия „замороженных“ ионов. Это может иметь место только в том случае, если активирующей примесью является стехиометрический избыток одной из компонент кристалла.

Переход от быстрого затухания к медленному виден из результатов Бизе [23] для смеси фосфоров ZnO и $SiO_2 + Mn$, которые иллюстрируются фиг. 86.

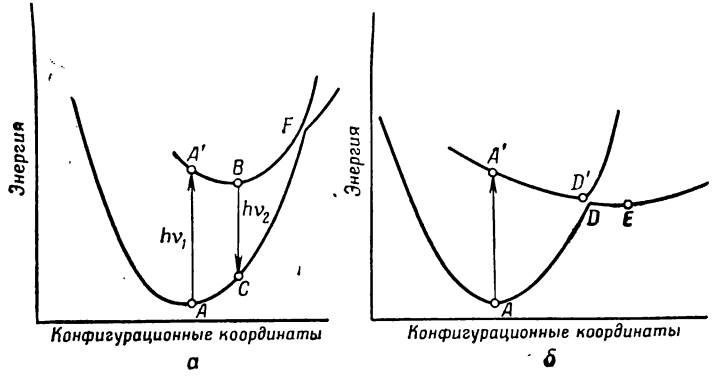
3. РАССЕЯНИЕ ЭНЕРГИИ В ВИДЕ ТЕПЛА. УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЗАВИСИМОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Мы видели, что в фосфоресцирующих материалах, активированных какой-либо примесью, электрон либо переводится в возбужденное состояние вблизи примесного центра, либо забрасывается в зону проводимости и затем по истечении некоторого времени возвращается к примесному центру. При этом он захватывается на возбужденное состояние и, следовательно, отдает свою энергию. Электрон может возвратиться в основное состояние примесного центра двумя способами: либо с излучением, либо в результате передачи своей энергии колебаниям окружающих атомов. В последнем случае энергия рассеивается в виде тепла. Для того чтобы выяснить, какие вещества будут вести себя, как фосфоры, а также выяснить характер температурной зависимости интенсивности высвечивания, необходимо иметь представление о факторах, определяющих относительную вероятность этих двух процессов. Вероятность излучения в разд. 2 была обозначена нами через P. Следует подчеркнуть, что величина P, определяя выход фосфора, т. е. ту часть поглощенной энергии, которая высвечивается, не влияет на законы затухания (рассмотренные в предыдущем разделе).

Вообще говоря, следует ожидать, что энергия излучаемого кванта меньше энергии поглощенного, иными словами, излучаемая область спектра должна быть смещена в сторону длинноволнового края полосы поглощения (закон Стокса). В общем виде это показано на фиг. 87 (по Зейтцу [10] и Гиппелю [24]). На этой фигуре представлены зависимости энергий нормального и возбужденного состояний примесного центра от некоторой конфигурационной координаты, например смещения некоторых атомов вблизи центра или смещения самого центра. Если центр находится в состоянии с наименьшей энергией, то конфигурационные координаты принимают значения, для которых энергия минимальна, а именно значения, характеризуемые точкой A. Согласно принципу Франка — Кондона, при любых оптических переходах атомные ядра остаются неподвижными. Таким образом, примесный центр может поглотить квант энергии $h\nu_1$, соответствующий расстоянию AA' на фиг. 87. Однако в общем случае, когда электрон примесного центра находится в возбужденном состоянии, значения конфигурационных координат не остаются теми же, что и прежде, они примут такие новые значения, для которых энергия возбужденного состояния минимальна (точка B на фиг. 87, *а*).

Энергия $A'B$ рассеивается при этом в виде тепла. Высвечиваемый квант обладает энергией BC, а энергия CA превращается в тепло.

Зейтц [10] предположил, что кривые для нормального и возбужденного энергетических уровней могут в некоторых случаях пересекаться (фиг. 87, *б*)[1]. Действительно, две энергетические кривые могут пересекаться только в том случае, если соответствующие состояния комбинируют. В этих случаях наличие примесных центров не вызывает люминесценции, и вся энергия превращается в тепло. Имеются две возможности. Одна заключается в том, что система после поглощения кванта переходит из A' в D', затем



Фиг. 87. Два возможных типа расположения энергетических кривых для нормального и возбужденного состояний примесного центра.

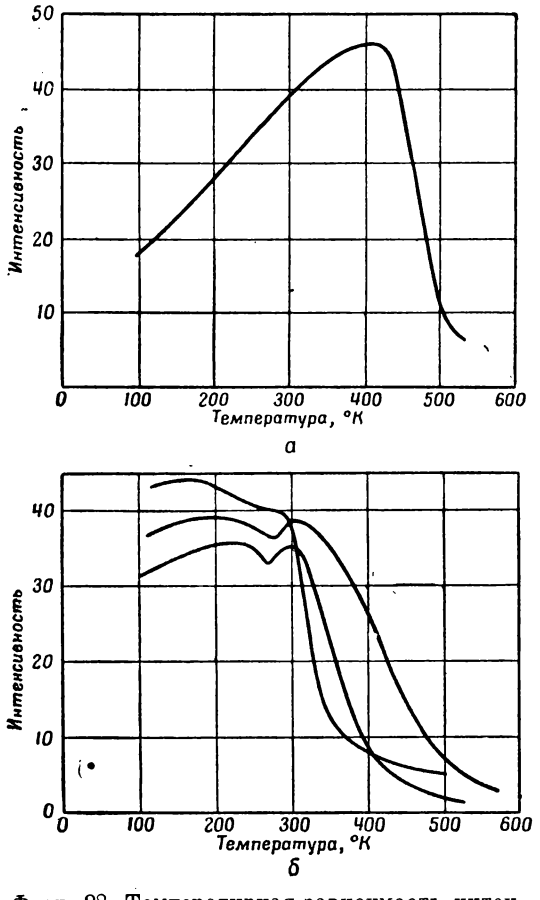
с излучением в далекой инфракрасной области переходит из D' в D и, наконец, из D в A. Вторая возможность заключается в том, что система, достигнув точки D', обладает достаточной кинетической энергией, чтобы преодолеть зазор $D'D$ и достичь точки E. Здесь система будет оставаться до тех пор, пока тепловое движение не переведет ее в точку D, откуда она возвратится в A.

Из первой гипотезы следует, что многие вещества, которые кажутся нелюминесцирующими, могут флуоресцировать в инфракрасной части спектра; из второй следует, что при низких температурах, когда тепловое движение недостаточно для перевода системы из E в D, число поглощающих центров при продолжительном освещении уменьшается, так что коэфициент поглощения должен измениться. Существование таких случаев нам, однако, неизвестно.

Зейтц считает, что энергетические кривые, изображенные на фиг. 87, *б*, типичны для нелюминесцирующих материалов. Так ли это на самом деле, станет яснее, когда мы выясним смысл конфигура-

[1] См. для сравнения гл. IV, разд. 6.

ционных координат. Однако пока мы можем сказать лишь, что даже если энергетические кривые расположены так, как это показано на фиг. 87, *а*, то вполне возможно, что вещество не люминесцирует, так как электрон может совершить переход типа перехода из B в C без излучения, передав энергию колебаниям окружающих атомов. Возможность такого перехода была рассмотрена Пайерлсом [25, 26, 27], но пока еще нельзя дать численной оценки его вероятности. При низких температурах, поскольку одновременно должно поглощаться большое число колебательных квантов, вероятность перехода может быть очень мала. Пайерлс показал, что вероятность такого перехода быстро возрастает с ростом температуры. Если этот процесс на самом деле имеет место, то следует ожидать, что выход фосфоресценции будет уменьшаться с ростом температуры.



Фиг. 88. Температурная зависимость интенсивности флуоресценции для ZnS-фосфоров:
а—примеси Mn, Mg, Ba, Si; *б*—различные образцы, активированные Ag, Cu, Mg.

На самом деле найдено, что большое число веществ, нефлуоресцирующих при комнатной температуре, начинает флуоресцировать при низких температурах. Для ZnS-фосфоров уменьшение интенсивности высвечивания с ростом температуры наблюдалось Рандаллом [28] в некоторой области температур. Его результаты частично приведены на фиг. 88.

Может быть предложен иной механизм [29], при помощи которого фосфоры, имеющие энергетические кривые, подобные изображенным на фиг. 87, *а*, при высоких температурах могут рассеивать свою энергию в виде тепла. В том случае, если непо-

средственный переход BC с одновременным возбуждением большого числа колебательных квантов маловероятен, может оказаться, что переход из одного состояния в другое легко осуществится, если система сначала поглотит достаточную энергию для достижения точки F на фиг. 87, *а*, где энергетические кривые расположены близко друг к другу. Вероятность перехода при этом имеет вид $Ae^{-W/kT}$, где W соответствует энергии BF.

Вернемся теперь к выяснению смысла конфигурационных координат. Существуют два основных типа таких координат. Первый измеряет смещение окружающих ионов в направлении к центру или от центра. Рассмотрим, например, случай F-центра (электрон, замещающий отрицательный ион решетки). F-центр нейтрален, так что вне орбиты его электрона на ионы не действует какое-либо добавочное электростатическое поле. Однако, когда электрон переходит в возбужденное состояние, его орбита увеличивается, и при этом на ионы, расположенные внутри орбиты, действует добавочное электростатическое поле. Ионы переходят в новые положения равновесия, или, другими словами, появляется поляризация среды (см. гл. III, разд. 5, и гл. V, разд. 3).

Мы не думаем, что смещение такого рода приведет к пересечению энергетических уровней, изображенному на фиг. 87, *б*.

Если примесным центром является атом или ион в твердом растворе (например, ионы H^-, замещающие ионы галоидов в щелочно-галоидных кристаллах, атомы Zn или Cu, растворенные в междоузлиях ZnS), то следует рассмотреть также смещение растворенных атомов из их средних положений. Возможно, что в некоторых случаях энергия в центральном положении уже не минимальна, а напротив, максимальна, если электрон возбужден. Рассмотрим, например, случай, когда ион водорода H^- замещает один из ионов галоида в щелочно-галоидных кристаллах (гл. IV, разд. 9). При поглощении кванта света электрон переходит от иона водорода к соседнему щелочному иону. При этом образуется нейтральный атом водорода. Вполне возможно, что между атомом водорода и атомом щелочного металла может иметь место нечто вроде гомеополярного притяжения и что это приведет к возрастанию энергии при смещении атома H. Более того, так как для смещения большого иона H^- требуется произвести значительно большую работу, чем для смещения небольшого нейтрального атома, то вполне возможно, что энергетические кривые при этом пересекутся, как это показано на фиг. 87, *б*. Большой интерес представил бы подробный расчет энергетических кривых для некоторых частных случаев.

Пересечение кривых такого типа не может, однако, иметь места, когда примесным центром является электрон (или положительная дырка), захваченный вакантным узлом решетки, и мы склоняемся к мнению, что такой центр при достаточно низких температурах будет всегда флуоресцировать. В гл. IV, разд. 6 мы привели неко-

торые косвенные доказательства того, что F-центры возвращаются в свое нормальное состояние с испусканием инфракрасного света.

В результате мы видим, что для всех типов фосфоров при повышении температуры превращение энергии возбуждения в тепло становится более вероятным. Таким образом, следует ожидать падения интенсивности высвечивания, наблюдаемого при облучении ультрафиолетовым светом или катодными лучами при повышении температуры. Такое уменьшение интенсивности, как видно из фиг. 88, обычно наблюдается на опыте.

Причина спада интенсивности в некоторых фосфорах при низких температурах точно не установлена. Единственное объяснение, которое можно предложить, заключается в следующем. Длина волны падающего света в этих случаях такова, что в решетке могут появляться только экситоны. При комнатной температуре тепловая энергия оказывается достаточной для разделения электрона и положительной дырки. Ионизация примесного центра происходит так, как это описано в гл. IV, разд. 6, и сопровождается излучением. Однако при низких температурах тепловая энергия может оказаться недостаточной для диссоциации экситонов. В гл. IV, разд. 6 мы уже воспользовались этими представлениями для объяснения быстрого спада первичного фототока, обнаруженного у многих веществ. Очень может быть, что аналогичный спад фототока имеет место и в рассматриваемых фосфорах и что энергия экситона при возвращении электрона в основное состояние превращается в тепло. Это достаточно ясно объясняет спад флуоресценции при низких температурах.

Наконец, нам следует рассмотреть довольно сложную модель, необходимую для объяснения существования нефотопроводящих фосфоров с длительностью послесвечения порядка секунд. Необходимо, чтобы после поглощения кванта света система перешла в метастабильное состояние. Однако тепловое движение должно затем перевести систему в такое состояние, из которого возможно излучение. Для щелочно-галоидных фосфоров, активированных таллием, подобная модель была предложена Зейтцем [3]. Она будет рассмотрена нами в следующем разделе.

4. НЕФОТОПРОВОДЯЩИЕ ФОСФОРЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ ПРИМЕСЯМИ. ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫЕ ФОСФОРЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ ТАЛЛИЕМ

Фосфоры такого типа были исследованы Полем и его сотрудниками [1]. Довольно детальная теоретическая интерпретация полученных результатов была предложена Зейтцем [3]. Мы дадим общую характеристику этих фосфоров и изложим теоретические соображения Зейтца.

[1] Для справок см., например, [30].

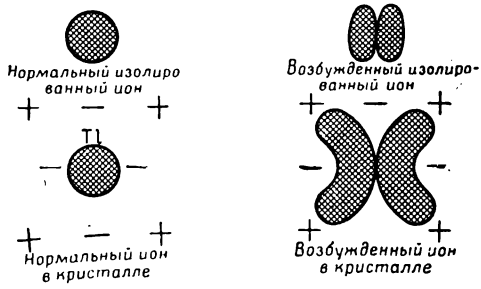
При изготовлении кристаллов к расплаву соответствующего щелочно-галоидного вещества добавлялось небольшое количество галоидов таллия. Это приводит к появлению новых полос поглощения в ультрафиолете у длинноволнового края собственной полосы поглощения. Освещение светом, соответствующим этим полосам, вызывает люминесценцию, но не сопровождается появлением фотопроводимости. Кох [31] показал, что число электронов, ответственных за возникновение этих полос, пропорционально концентрации галоида таллия в фосфоре. Это указывает на то, что галоид таллия находится в виде твердого раствора, и Зейтц предположил, что ионы таллия (Tl^+) замещают ионы щелочного металла в кристаллической решетке.

Имеются два возможных типа переходов, с которыми можно связать эти полосы поглощения. Мы видели (гл. III, разд. 7), что в чистых щелочно-галоидных кристаллах поглощение связано с переходом электрона от галоидного иона к смежному иону щелочного металла. Работа, необходимая для перевода электрона от иона галоида к смежному иону таллия, меньше, чем работа перехода к щелочному иону, так как ионизационный потенциал у таллия (6,07 eV) выше, чем у любого щелочного металла (5,37 eV для Li, 5,12 eV для Na). Следовательно, такие переходы приводят к появлению линий поглощения у длинноволнового края собственной полосы. Другая возможность состоит в том, что поглощение полностью связано с самими ионами таллия. Этой точки зрения придерживается Зейтц. Основным подтверждением ее правильности он считает тот факт, что спектры поглощения не изменяются при переходе от одного типа щелочно-галоидного кристалла к другому, а также отсутствие дублетной структуры спектра, связанной с поглощением ионов галоида (см. гл. III, разд. 7). Зейтц рассмотрел также вопрос о причинах того, что спектр поглощения свободных ионов таллия отличается от спектров поглощения ионов, замещающих ионы щелочного металла в кристаллах. Коротко можно сказать, что волновые функции возбужденных состояний простираются и на область, занятую окружающими ионами. В результате возникает поляризация среды, что приводит к уменьшению силы притяжения электрона к иону, с которым он связан. Радиальная протяженность волновых функций поэтому возрастает, как показано на фиг. 89 (по Зейтцу), и, кроме того, энергетические уровни возбужденных состояний сближаются[1]).

Что касается спектров излучения, то экспериментальные факты таковы. Спектр испускания фосфоров состоит из ряда широких полос, лежащих у длинноволнового края полос поглощения. Квантовый выход при 50° и 150° С близок к единице в том смысле,

[1]) Ср. с соображениями, изложенными в гл. III, разд. 5; гл. V, разд. 4, и гл. VI, разд. 2.

что число излученных квантов, соответствующее всем полосам, примерно равно числу поглощенных квантов [32]. При малых концентрациях активатора (например, меньше 0,0015 мол. %) фосфоресценция отсутствует, а наблюдается флуоресценция с периодом затухания меньше $5 \cdot 10^{-5}$ сек.



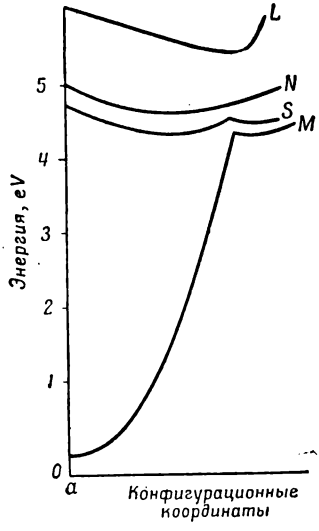
Фиг. 89. Схематическое изображение пространства, занимаемого нормальным и возбужденным валентным электронами иона таллия (по Зейтцу).

Однако при высоких концентрациях активатора имеет место фосфоресценция. Отношение общей световой суммы фосфоресценции к количеству поглощенной энергии приблизительно пропорционально концентрации таллия. Так как и поглощение пропорционально его концентрации, то, следовательно, та часть поглощения, которая связана с фосфоресценцией, пропорциональна квадрату концентрации. Зейтц считает, что это связано с наличием пар ионов таллия, находящихся в смежных узлах решетки. Фосфоресценция затухает по экспоненциальному закону

$$I = I_0 e^{-\alpha t},$$

где I—интенсивность света и α — постоянная, зависящая от температуры по закону (для KCl)

$$\alpha = 2{,}9 \cdot 10^9 e^{-0{,}67\text{eV}/kT}\text{сек}^{-1}.$$



Фиг. 90. Энергетические кривые для центра, образованного парой смежных ионов Tl (по Зейтцу).

Более того, высвечивание при данной температуре может быть ускорено, если освещать кристалл добавочным светом подходящей длины волны [33]. Эффективность действия этого света зависит от длины волны. Кванты, энергия которых меньше 0,67 eV, на высвечивание не влияют.

Для учета фосфоресценции, вызванной парами смежных ионов таллия, Зейтц предложил схему энергетических уровней, изображенную на фиг. 90. Система, поглотив квант излучения, достигает точки L и отсюда переходит в метастабильное состояние M. Зейтц предположил,

что затем система под влиянием теплового движения или добавочного (ускоряющего высвечивание) света переходит в возбужденное состояние N ($MN = 0{,}67$ eV), так что она может затем возвратиться в основное состояние с излучением. Он предположил, что, исключая случай низких температур, это может произойти, прежде чем система достигнет седловины кривой, так как вероятность нахождения системы именно в этой точке большой области многомерного конфигурационного пространства мала.

Примечание

В последней статье И. Рандалла и М. Вилкинса [5] было сделано предположение, что в большинстве фосфоров, активированных марганцем, электроны вырываются не из примесных центров и что наблюдаемая фотопроводимость не связана с люминесценцией.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pringsheim, Fluorescenz und Phosphorescenz, Berlin, 1928.
2. E. Hirschlaff, Fluorescence and Phosphorescence, London, 1938.
3. F. Seitz, Journ. Chem. Phys. **6**, 454 (1938).
4. J. T. Randall, Trans. Farad. Soc. **35**, 2 (1939).
5. J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. (A) (в печати).
6. J. W. Strange, Trans. Farad. Soc. **35**, 95 (1939).
7. S. T. Henderson, Proc. Roy. Soc. (A), **173**, 323 (1939).
8. F. A. Kröger, Physica **6**, 369 (1939).
9. S. Rotschild, Zs. f. Phys. **108**, 24 (1937).
10. F. Seitz, Trans. Farad. Soc. **35**, 74 (1939).
11. N. Riehl, Ann. d. Phys. **29**, 640 (1937).
12. J. Frank and E. Teller, Journ. Chem. Phys. **6**, 861 (1938).
13. C. F. Goodeve and J. A. Kitchener, Trans. Farad. Soc. **34**, 907 (1938).
14. B. Gudden und R. W. Pohl, Zs. f. Phys. **2**, 181 (1920).
15. В. В. Антонов-Романовский, Phys. Zs. d. Sowjetunion **7**, 366 (1935).
16. W. de Groot, Physika **6**, 275 (1939).
17. С. И. Вавилов, Phys. Zs. d. Sowjetunion **5**, 369 (1934).
18. В. Л. Левшин, Acta Physika Polonica **5**, 301 (1936).
19. С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, Zs. f. Phys. **35**, 920 (1926).
20. А. А. Шишловский и С. И. Вавилов, Phys. Zs. d. Sowjetunion **5**, 379 (1934).
21. В. Л. Левшин и В. В. Антонов-Романовский, Phys. Zs. d. Sowjetunion **5**, 796 (1934).
22. A. L. Reimann, Nature **140**, 501 (1937).
23. N. C. Beese, Journ. Opt. Soc. Am. **29**, 28 (1939).
24. A. von Hippel, Zs. f. Phys. **101**, 680 (1936).
25. R. Peierls, Ann. d. Phys. **13**, 905 (1932)
26. Я. И. Френкель, Phys. Rev. **37**, 17 и 1276 (1931).
27. Я. И. Френкель, Phys. Zs. d. Sowjetunion **9**, 158 (1936).
28. J. T. Randall, Proc. Phys. Soc. **49**, 46 (1937).
29. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), **167**, 384 (1938).
30. R. Hilsch, Proc. Phys. Soc. **49**, 40 (1937).
31. W. Koch, Zs. f. Phys. **57**, 638 (1929); **59**, 378 (1930).
32. W. Bünger, Zs. f. Phys. **66**, 311 (1930).
33. W. Bünger und W. Flechsig, Zs. f. Phys. **67**, 42 (1931).

Глава VII

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЛОИДАХ СЕРЕБРА И СКРЫТОЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ

1. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГАЛОИДОВ СЕРЕБРА

Основной целью этой главы является рассмотрение фотолиза галоидов серебра и, в частности, вопроса об их разложении под действием света на серебро и галоид. Этот процесс имеет большое практическое значение, так как определяет свойства большинства фотографических эмульсий. Нас будет интересовать как применение теоретических представлений, развитых в предшествующих главах для создания теории действия света на фотографическую пластинку, так и использование экспериментальных данных, полученных при изучении фотопластинок, для выяснения механизма процессов, происходящих при воздействии света на полярные соли.

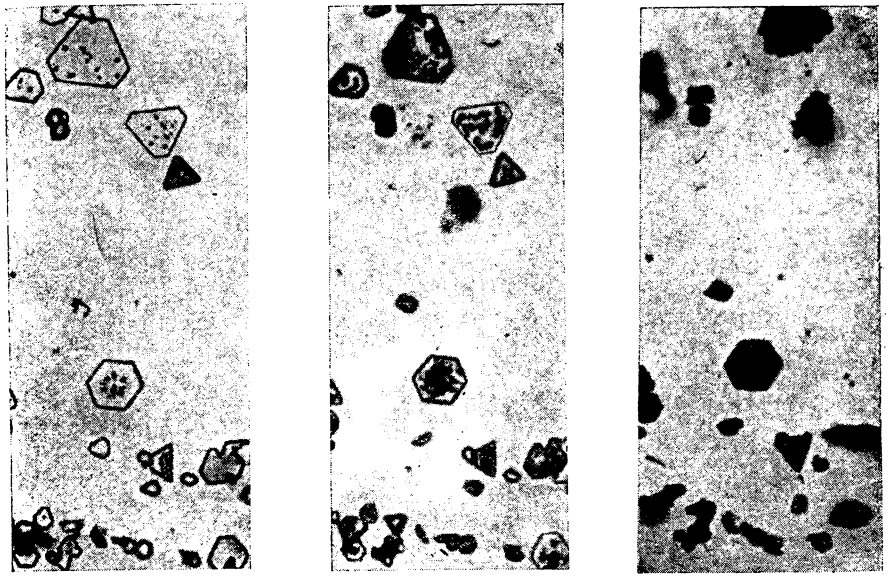
При рассмотрении процессов в фотографических пластинках удобно делать различие между экспозициями, которые приводят к образованию видимого количества металлического серебра, так что пластинка темнеет (эффект „видимого потемнения"), и такими значительно меньшими экспозициями, при которых эффект может быть выявлен только проявлением. Насколько нам известно, эффект „видимого потемнения" не слишком структурно-чувствителен. Скорость образования серебра не должна зависеть от присутствия малых количеств примеси. Однако чувствительность эмульсии к малым экспозициям (если за этим следует проявление) весьма сильно зависит от малых количеств примеси. Удаление с поверхности зерен серебра и сернистого серебра посредством обработки перекисью марганца может уменьшить скорость образования серебра в 1500 раз [1].

Удобнее начать с рассмотрения явления „видимого потемнения". Как видно из фиг. 91, на которой изображена микрофотография частично потемневшей эмульсии, серебро после экспозиции обнаруживается в виде коллоидных частиц, каждая из которых содержит много миллионов атомов. В этом отношении процессы, описываемые в настоящей главе, коренным образом отличаются от процессов, рассмотренных в гл. IV (например, от процесса образования F-центров из U-центров), когда фотохимический продукт остается диспергированным в виде атомов по всей решетке исходного кристалла.

---

[1] Согласно данным О. Блоха.

Образование коллоидных частиц металлического серебра может наблюдаться не только в фотографических эмульсиях, но и в больших монокристаллах. Для начала удобнее рассмотреть явления в монокристаллах.



Фиг. 91. Непосредственное потемнение зерен бромистого серебра на протяжении периода освещения без проявления.

При освещении кристалла галоида серебра при комнатной температуре [1] он становится окрашенным и в видимой области спектра появляется новая полоса поглощения. Это явление было исследовано Хильшем и Полем [1]. Оно объясняется образованием коллоидных частиц металла. Полоса поглощения такого типа отличается от F-полосы двумя особенностями:

1. Поглощение почти не зависит от температуры.

2. Монохроматическое освещение в новой области поглощения приводит к обесцвечиванию только вблизи длины волны применяемого света вместо обесцвечивания всей полосы, как это имеет место для F-центров (гл. V, разд. 2).

---

[1] Заметим, что опыты по фотопроводимости в галоидах серебра, рассмотренные в гл. IV, разд. 5, проведены при температуре жидкого воздуха. При комнатной температуре фототок маскируется электролитической проводимостью.

Природа процессов поглощения и обесцвечивания будет рассмотрена в разд. 10. Сейчас необходимо лишь отметить, что количество присутствующего коллоидного серебра может быть определено оптическим методом по спектрам поглощения только в том случае, если имеется полная ясность по вопросу о механизме возникновения этих спектров [1].

2. ЯВЛЕНИЕ „ВИДИМОГО ПОТЕМНЕНИЯ“

Вернемся вновь к рассмотрению явлений, имеющих место в фотографических эмульсиях. В обычной фотографической эмульсии мелкие щелочно-галоидные кристаллы, включенные в слой желатины, имеют различные размеры, однако диаметр большинства из них лежит в пределах от 10^{-4} до 10^{-5} см, и, следовательно, они содержат от 10^{12} до 10^{11} пар ионов. Эти кристаллы обычно называют „зернами“. При действии света в таких отдельных зернах растут коллоидные крупинки серебра, и после длительного освещения общее количество металлического серебра может быть определено химическим путем, как это было сделано, например, в работе Эггерта и Ноддака [3].

Полученные ими результаты частично приведены в табл. 27.

Таблица 27

Количество падающих квантов, $см^{-2}$ ($\times 10^{16}$)	Количество поглощенных квантов, $см^{-2}$ ($\times 10^{16}$)	Количество образовавшихся атомов серебра, $см^{-2}$ ($\times 10^{16}$)	Квантовый выход
0,76	0,08	0,08	1,00
13	1,43	0,71	0,5

Примечание. Эмульсией „Агфа“ поглощалось 11% падающего света ($\lambda = 4360$ Å).

При не слишком больших экспозициях квантовый выход близок к единице. Таким образом, при поглощении зерном одного кванта к крупинке серебра добавляется один атом.

На фиг. 91 показаны микрофотографии зерен бромистого серебра в эмульсии на различных стадиях процесса потемнения. Из них видно, что здесь, так же как и в больших монокристаллах, число крупинок коллоидного серебра относительно мало; при этом каждая крупинка к моменту, когда она становится видимой в микроскопе, уже содержит много миллионов атомов серебра.

[1] Хильш и Поль [2] оценили количество серебра, предполагая, что оно диспергировано в виде атомов, однако в более поздней статье [1] они пришли к заключению, что серебро находится в коллоидном виде.

При анализе этого процесса следует согласовать между собой следующие факты. Во-первых, кванты света распределяются по зерну статистически, т. е. приблизительно равномерно, однако серебро обнаруживается затем в виде относительно малого числа отдельных крупинок. Далее, почти каждый квант, поглощенный зерном, добавляет атом серебра к той или иной из этих крупинок. Следовательно, теория прежде всего должна объяснить, каким образом квант, поглощенный в некоторой точке, может добавить атом серебра к крупинке, расположенной на значительном расстоянии от этой точки.

Для объяснения этого явления рассмотрим кристалл или зерно галоидного серебра, уже содержащее по крайней мере одну небольшую крупинку металлического серебра, и проследим за ростом этой крупинки под действием света. Вопрос о том, каким образом крупинка образовалась вначале, будет рассмотрен позднее. Рассуждения, приведенные в гл. IV, позволяют на основании опытов на кристаллах бромистого серебра сделать следующие заключения:

1. Почти каждый квант света, поглощенный бромистым серебром, переводит электрон в зону проводимости кристалла (см. гл. IV, разд. 4).

2. Каждый такой электрон через некоторое время в конце концов встретит крупинку металла и будет ею захвачен[1]).

Однако это произойдет со всеми электронами, только если кристалл содержит относительно большое число крупинок серебра. В противном случае для некоторых электронов промежуток времени до встречи с крупинкой серебра может оказаться столь большим, что появляется заметная вероятность рекомбинации электрона с одним из атомов галоида (т. е. его возврата в прежнее состояние). Мы будем, однако, предполагать, что рекомбинация незначительна.

Отсюда следует, что *поглощение кристаллом каждого кванта света сопровождается увеличением отрицательного заряда крупинки серебра на величину e.*

Следует отметить, что эти заключения основаны на опытах, проведенных при температуре жидкого воздуха. Однако есть основания считать, что они справедливы и для явлений при комнатных температурах.

При комнатных температурах чистые галоиды серебра являются электролитическими проводниками, причем их проводимость связана с присутствием в междоузлиях решетки ионов металла и с наличием узлов решетки, в которых отсутствуют такие ионы (см. гл. II, разд. 5). Электростатическое поле, возникающее в кристалле при захвате электрона крупинкой серебра, приводит к появлению электролитического тока. Ионы серебра в междоузлиях, уже имевшиеся

[1]) До захвата электрон может временно прилипать один или несколько раз в той или иной точке кристалла, прежде чем встретит крупинку металла (см. разд. 7).

к этому моменту в кристалле, двигаются по направлению к серебряной крупинке и прилипают к ней. Такой процесс продолжается и после прекращения освещения до полной нейтрализации заряда серебряной крупинки. Однако во время освещения он может продолжаться неограниченно, так как тепловое движение ионов в кристалле галоидного серебра вновь создает ионы в междоузлиях по мере их ухода к крупинкам серебра.

Таким образом, эта теория фотолиза, предложенная впервые Герни и Моттом [4], дает возможность понять, почему серебро присутствует в эмульсии в виде небольшого количества отдельных коллоидных частиц и каким образом энергия передается от точки, где поглощен квант, к точке, где находится серебро [1]. Это объясняет также высокий квантовый выход процесса и совпадение кривых спектральной чувствительности „проявленной плотности" в чувствительных к синему свету эмульсиях и кривых фототока в монокристаллах AgBr [6]. Попытаемся теперь сделать некоторые предположения о деталях процесса.

Прежде всего рассмотрим геометрию процесса. В чистом бромистом серебре проводимость может быть связана как с движением ионов серебра по междоузлиям, так и с движением вакантных узлов решетки, обычно занятых ионами серебра. Для образования крупинок серебра существенную роль может играть только первый процесс. Движение ионов к крупинкам серебра приводит к увеличению размеров крупинок. Мы представляем себе, что крупинка всегда выталкивается наружу, если она образуется на поверхности. Мы предполагаем далее, что большая крупинка не может поместиться внутри кристалла. Она может образоваться только на поверхности кристалла или на поверхности внутренней трещины.

Обнаруживаемое иногда при фотолизе галоидов серебра выпадение серебра вдоль кристаллографических плоскостей может быть связано с раскалыванием кристалла вдоль этих плоскостей вследствие появления ядер серебра внутри кристалла. В образовавшихся таким образом трещинах может выпадать новое серебро.

Далее мы должны рассмотреть вопрос о том, каким образом из кристалла выделяется галоид. Согласно излагаемой теории, галоид выделяется с поверхности кристалла галоидного серебра, а не с поверхности раздела между металлом и галоидом серебра. С другой стороны, ионы галоида не могут перемещаться в кристалле.

Выход атомов галоида на поверхность происходит следующим образом. Первоначальный переход электрона от иона галоида внутрь

[1] Выдвигалось предположение [5], что энергия переносится экситонами. Так как, однако, фотопроводимость в галоидах серебра имеет место при тех же длинах волн, при которых они светочувствительны, и так как квантовый выход фотоэффекта велик, то мы считаем значительно более вероятным сделанное выше предположение о том, что энергия переносится электронами.

кристалла сопровождается появлением так называемой „положительной дырки“ в заполненной зоне энергетических уровней, соответствующей $4p$-состоянию электрона в ионе брома. Следует предположить, что эти положительные дырки диффундируют к поверхности и образуют там галоидные атомы. Положительная дырка будет притягиваться к заряженной крупинке серебра. Для нашей теории существенно, что потеря заряда крупинкой происходит гораздо чаще вследствие притяжения ионов серебра из междоузлий, чем в результате притяжения положительных дырок. К сожалению, мы не имеем априорных сведений о подвижности положительных дырок. При температуре жидкого воздуха (см. гл. IV, разд. 5) они, повидимому, совсем неподвижны. С другой стороны, мы должны постулировать, что при комнатной температуре дырки до некоторой степени подвижны, так что они могут диффундировать к поверхности и образовывать там атомы галоида, которые затем могут покидать кристалл (см. гл. VIII, разд. 2).

В состоянии теплового равновесия в кристалле галоидного серебра имеются узлы решетки, в которых недостает ионов серебра. Эти узлы являются отрицательно заряженными центрами. „Положительные дырки“, т. е. узлы, в которых ион галоида потерял электрон, притягиваются к этим центрам. Возможно, что они соединяются друг с другом. При этом вблизи галоидного атома появляется вакантный узел решетки, в котором отсутствует ион металла. Такое образование является нейтральным центром [1] и может диффундировать к поверхности как единое целое.

Развитые здесь соображения о фотохимическом разложении солей могут быть распространены и на другие соли (например, азиды металлов, см. гл. VIII, разд. 2). Резюмируем сделанные выше предположения:

1. Кристалл является ионным проводником, причем подвижны ионы металла.

2. При поглощении света появляются электроны с большой подвижностью, которые в конце концов захватываются уже образовавшимися крупинками металла.

3. При поглощении света появляются значительно менее подвижные положительные дырки, которые через некоторое время диффундируют к поверхности.

4. Попав на поверхность, положительная дырка превращает отрицательный ион в атом, который может покинуть кристалл.

Заметим, что если имеет место поглощение в полосе, связанной с примесями, то положительные дырки оказываются неподвижными и фотохимическое восстановление вообще не должно иметь места.

---

[1] Как и в случае F-центров в щелочно-галоидных кристаллах, вакантный положительный узел решетки замещает отрицательный узел, а положительная дырка замещает электрон.

Однако щелочно-галоидные кристаллы с U-центрами (см. гл. IV, разд. 9) являются исключением, потому что атом водорода, образующийся при удалении электрона из U-центра, может диффундировать по кристаллу (перенос атомов вместо электронов). В этом случае действительно не появляются ни свободные электроны, ни положительные дырки.

3. СКОРОСТЬ РОСТА КРУПИНОК СЕРЕБРА

Рассмотрим крупинку серебра, находящуюся на поверхности галоидного кристалла. Если заряд крупинки равен ne, то поле на расстоянии r от нее будет $ne/\varkappa r^2$, где $\varkappa$—диэлектрическая постоянная. Тогда, в случае плоской поверхности, полный ток ионов, текущих по направлению к крупинке со всех сторон, равен

$$\pi n \sigma e/\varkappa,$$

где σ — электролитическая проводимость. Следовательно, число ионов, собирающихся на серебряной крупинке в единицу времени, равно $\pi n\sigma/\varkappa$.

Если крупинка вначале обладала зарядом, то время, необходимое для его нейтрализации, оказывается величиной порядка $\varkappa/\pi\sigma$ или $(\varkappa/\pi\sigma)\cdot 9\cdot 10^{11}$, если σ измеряется в омах. Ниже приведены некоторые значения этой величины для AgBr ($\varkappa\sim 12$):

T (°C)	—50	0	50	100
σ (ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$)	10^{-11}	$3\cdot 10^{-9}$	10^{-7}	10^{-5}
$(\varkappa/\pi\sigma)\cdot 9\cdot 10^{11}$ (сек). . .	0,4	10^{-3}	$4\ 10^{-5}$	$4\cdot 10^{-7}$

Предположим теперь, что крупинка растет с постоянной скоростью и приобретает p электронов в секунду. Затем приравняем p числу ионов, оседающих на крупинке в секунду, так что

$$p = 2\pi n\sigma/\varkappa.$$

Это уравнение определяет средний заряд ne крупинки. Если, однако, заряд слишком велик, то крупинка будет отталкивать приближающиеся к ней электроны. Потенциал на границе сферической крупинки радиуса R равен $ne/\varkappa R$. Для грубой оценки предположим, что крупинка перестает захватывать электроны при

$$\frac{ne^2}{\varkappa R} > kT$$

и, следовательно, при

$$n > \frac{\varkappa RkT}{e^2}.$$

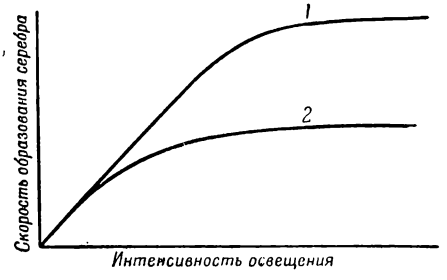
Отсюда следует, что скорость роста крупинки не может превзойти скорость, определяемую выражением

$$p = \frac{2\pi\sigma RkT}{e^2},$$

где p — число атомов, добавляющееся к крупинке за 1 сек. Если, далее, зерно галоидного серебра содержит $\mathfrak{N}$ металлических серебряных крупинок со средним радиусом R, то каждый поглощенный квант сможет образовать атом серебра только в том случае, если число поглощаемых в секунду квантов не превышает

$$\mathfrak{N}\frac{\sigma\pi RkT}{e^2}.$$

Если интенсивность освещения превосходит это значение, то дополнительные электроны, созданные светом, уже не смогут достичь крупинок и, таким образом, в конце концов должны будут рекомбинировать с теми атомами галоида, с которых они были сорваны светом. Следовательно, если построить график зависимости скорости образования серебра в фотографической эмульсии от интенсивности освещения, то мы должны получить кривые, подобные тем, которые изображены на фиг. 92. Не следует, однако, ожидать очень резкого перегиба на кривой, так как размеры зерен различны.



Фиг. 92. *1* — высокая температура; *2* — низкая температура.

В качестве примера положим $\mathfrak{N} = 10$ и $R = 5 \cdot 10^{-5}$ см. При этом мы получаем следующие значения максимального числа атомов серебра, которые могут присоединиться к уже существующим крупинкам серебра за одну секунду[1]:

T (°C)	20	—100
σ (ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$)	10^{-8}	10^{-13}
$\mathfrak{N}\sigma\pi RkT/e^2$ (сек$^{-1}$)	$2\cdot10^5$	2

Если зерно содержит $2 \cdot 10^{10}$ пар ионов, то, согласно расчету, потребуется по крайней мере 10^5 сек, или приблизительно один день, для его полного восстановления при комнатной температуре. Однако время, полученное посредством такого приближенного расчета, может

[1] Как показано в гл. II, разд. 2, наличие примеси в бромистом серебре может привести к образованию вакантных узлов решетки и, следовательно, к возрастанию проводимости. Однако на начальной стадии процесса это исключено и поэтому мы можем воспользоваться значением проводимости для чистого бромистого серебра.

отличаться от истинного в 10 или более раз. При —100° С время будет равно 10^{10} сек, или 300 лет.

Берг и Мендельсон [7] показали, что при температуре жидкого воздуха скорость образования видимого потемнения уменьшается в 10^5 раз. Зависимость этого эффекта от интенсивности света при этом, однако, исследована не была.

4. СКРЫТОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ

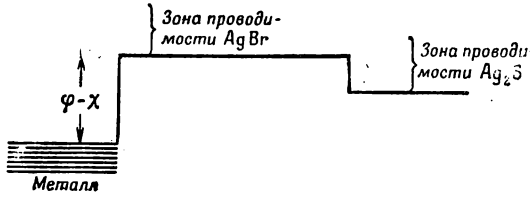
При экспозициях, обычно применяемых в фотографии, видимого изменения зерен галоидного серебра в эмульсии не происходит.

В настоящей книге мы сделаем общее предположение, что скрытое изображение связано с субмикроскопическими крупинками металлического серебра, расположенными на поверхности зерен, так что они могут подвергаться воздействию проявителя. Оценка числа падающих на зерно квантов при обычных экспозициях (10—1000) показывает, что такая крупинка едва ли может иметь видимые размеры.

В зернах галоидного серебра частично проявленной эмульсии имеются крупинки коллоидного серебра заметной величины (как в частично „потемневшей" эмульсии, см. фиг. 91). В процессе дальнейшего проявления можно наблюдать рост этих крупинок серебра на поверхности зерен, как показано ниже, на фиг. 94. Далее, нам известно, что зерна, содержащие видимые коллоидные крупинки серебра, способны к проявлению. Поэтому естественно предположить, что тот же эффект будет иметь место и в субмикроскопических крупинках.

Таким образом, вопрос о чувствительности эмульсии к обычным экспозициям с последующим проявлением сводится к выяснению условий, при которых в зерне галоидного серебра может возникнуть и начать расти крупинка серебра. Рассмотрим далее, что произойдет, если при поглощении кванта света галоидным зерном, не содержащим металлического серебра, освобождается электрон. Для того чтобы начала формироваться крупинка серебра, необходимо, чтобы электрон, который вначале может свободно перемещаться по всему галоидному зерну, был захвачен в некоторой точке, которая должна лежать на поверхности зерна. В этой точке может начаться образование крупинки серебра. Однако мы видели (см. гл. IV, разд. 5), что в чистых кристаллах бромистого серебра на 10^{12} пар ионов приходится лишь один активный при температуре жидкого воздуха центр захвата (ион серебра в междоузлии?), так что многие из галоидных зерен совсем не содержат таких центров. Кроме того, состояния электронов, захваченных этими центрами, при комнатной температуре не являются устойчивыми. Следовательно, в эмульсии чистого бромистого серебра при комнатной температуре большинство освобожденных светом электронов не будет захвачено и возвратится в первоначальное состояние.

В работе Шеппарда и его сотрудников [8] показано, что зерна чувствительных эмульсий содержат на поверхности так называемые „ядра чувствительности", образованные в течение процесса „созревания" [1]. Природа „ядер чувствительности" неизвестна; они, вероятно,



Фиг. 93. Схема энергетических уровней Ag, AgBr и Ag_2S.

состоят из кристаллических крупинок сульфида серебра (Ag_2S) или крупинок металлического серебра, слишком малых, чтобы действовать как скрытое изображение. Согласно Шеппарду, роль этих ядер состоит в „собирании" атомов серебра, образованных светом. С точки зрения излагаемой здесь теории, их роль сводится к захвату на поверхности зерна электронов, освобожденных светом. Для этой цели могут служить крупинки любого материала, у которого наинизший уровень зоны проводимости лежит ниже, чем в AgBr (фиг. 93). Весьма естественно предположить, что это имеет место в Ag_2S.

5. ХИМИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ

Далее мы должны рассмотреть действие проявителя на зерна галоида и выяснить, в чем состоит различие его действия на экспонированные и неэкспонированные зерна. При изучении проявления мы должны рассмотреть две величины: среднее время τ, которое проходит до начала видимого проявления каждого зерна (период индукции), и время t, необходимое для видимого проявления зерна. Это время может быть определено при помощи наблюдения под микроскопом. В обычных условиях проявления период индукции длится значительно дольше, чем t.

Процесс видимого проявления отдельного зерна исследован Рабиновичем [9] в условиях, при которых проявление начинается от одного центра. Некоторые из полученных им результатов приведены на фиг. 94. Он обнаружил, что радиус проявленной области линейно возрастает со временем, отсчитываемым от момента начала роста области. Среднее время t, отсчитываемое от начала видимого

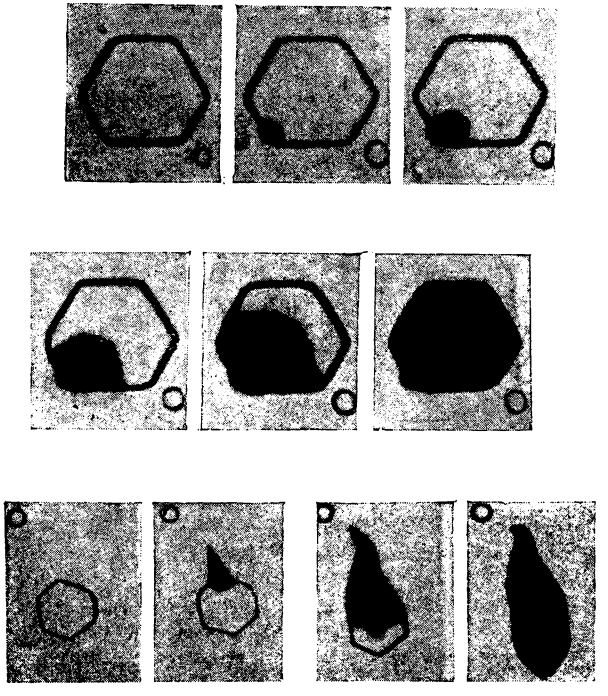
[1] Для „созревания" эмульсия содержится при повышенной температуре значительное время, в течение которого размер зерна возрастает и фоточувствительность становится больше.

проявления любого данного зерна до его завершения, не зависит от предшествовавшей экспозиции.

Проявление бромистого серебра в эмульсии с образованием металлического серебра может быть представлено в виде следующей химической реакции:

$$AgBr + \text{проявитель} \rightleftarrows Ag + \text{окисленный проявитель}.$$

Для того чтобы равновесие было заметно сдвинуто вправо, окислительно-восстановительный потенциал проявляющего раствора должен



Фиг. 94. Развитие зерна галоидного серебра.

быть ниже определенного значения. Применяя ряд проявителей с уменьшающимися значениями окислительно-восстановительного потенциала, Рейндерс [10] нашел, что проявление экспонированных зерен начинается только тогда, когда этот потенциал лежит ниже на 0,55 V, чем потенциал стандартного электрода $Fe^{++} — Fe^{+++}$. Эта величина с точностью до 0,1 V совпадает с величиной, которую можно получить из известных значений свободных энергий для AgBr и Ag. Расхождение в 0,1 V Рейндерс приписывает малости крупинок серебра, действующих как скрытое изображение. Таким

образом, он предположил, что для начала реакции требуется более низкий окислительно-восстановительный потенциал [1], чем для ее продолжения. Действительно, оказалось, что окислительно-восстановительный потенциал, необходимый для полного проявления, если оно уже началось, хорошо согласуется с теоретическим значением.

Что касается кинетики процесса, то имеются две возможности [9]:

1. Бромистое серебро растворяется в проявителе, и ионы серебра переходят от бромида к серебру через раствор.

2. Реакция происходит на границе раздела между металлом и бромистым серебром, причем ионы серебра уходят от бромида к серебру, не переходя в раствор.

Авторы настоящей книги предположили, что если реакция происходит на границе раздела, то нет необходимости в том, чтобы каждая молекула проявителя проникала к этой поверхности между серебром и AgBr. Хороший проявитель передаст электроны уже осажденному серебру. При этом возникает разность потенциалов между ним и бромистым серебром. Это приводит к появлению потока ионов серебра, движущихся по междоузлиям сквозь твердое бромистое серебро непосредственно к его границе с металлическим серебром. Для осуществления этого процесса необходимо лишь, чтобы молекулы проявителя пришли в соприкосновение с серебром.

Наличие разности потенциалов между серебром и бромидом приведет также к появлению потока ионов через раствор проявителя. Эти ионы осаждаются на скрытом изображении. Таким образом, процесс химического проявления должен происходить частично по типу 1, а частично по типу 2. Однако вследствие малой растворимости AgBr процесс, повидимому, главным образом происходит по типу 1 [2]. Если имеет место этот случай, то время от начала видимого проявления отдельного зерна до его завершения должно зависеть от температуры так же, как электролитическая проводимость (см. гл. II, разд. 4).

Далее мы изучим условия, при которых начинается проявление в экспонированном или неэкспонированном зерне и определим среднее время τ до начала видимого проявления. Окислительно-восстановительный потенциал раствора проявителя является мерой его способности образовывать двойные электрические слои на поверх-

---

[1] Чем ниже окислительно-восстановительный потенциал, тем выше способность к восстановлению.

[2] Предположение (см. [10]), что в проявителе, из которого происходит осаждение серебра, образуется пересыщенный раствор атомов серебра, нам кажется неприемлемым. Энергия возгонки серебра равна 2,9 eV на атом. Следовательно, при нейтрализации иона в растворе до осаждения нейтрального атома на поверхности система должна перейти в состояние с энергией, которая выше необходимой на 2,9 eV. Так как, согласно Рейндерсу, окислительно-восстановительный потенциал для проявления совпадает с теоретическим значением в пределах 0,1 V, то этот механизм требует энергии активации 2,8 eV и, следовательно, не будет иметь места.

ности проводника, с которым он соприкасается [1]). Если проявитель переносит электроны к скрытому изображению, то он будет обладать также по крайней мере небольшой тенденцией к переводу электронов и к „ядрам чувствительности“ неэкспонированного зерна. Но так как на протяжении нормального проявления „ядра чувствительности“ не действуют как центры проявления, то следует предположить, что эта тенденция очень незначительна. Это действительно так, если свободные электронные уровни у „ядер чувствительности“ лежат несколько выше, чем в металлическом серебре. Действительно, если они лежат, например, на $^1/_4$ eV выше, то величина больцмановского множителя уже оказывается меньше 10^{-4}.

Таким образом, для того чтобы крупинка могла действовать как скрытое изображение, нужно, чтобы ее свободные электронные уровни лежали достаточно низко, так чтобы проявитель мог заряжать крупинки отрицательно. Эта теория предполагает, что любая особенность поверхности зерна может действовать как скрытое изображение, если она создает достаточно глубокую потенциальную яму. Можно ожидать, что как работа выхода φ крупинки металла, так и электронное сродство сернистого серебра χ для очень малых частиц, порядка 100 атомов или меньше, уменьшается с уменьшением размера крупинки. Таким образом, мы видим, что очень малая крупинка серебра может действовать как „ядро чувствительности“, но не как скрытое изображение. Напротив, возможно, что большие крупинки Ag_2S могут действовать как скрытое изображение. На самом деле было обнаружено, что длительное созревание и, следовательно, возрастание размера „ядер чувствительности“ увеличивают вуаль в эмульсии, а значит, и число зерен, способных к проявлению до экспонирования [12].

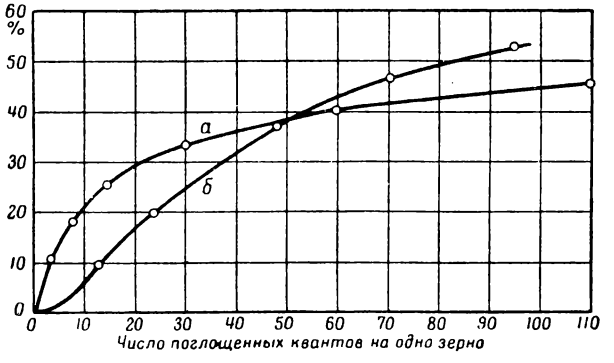
Как хорошо известно, передержка приводит к уменьшению проявленной плотности фотографического изображения. Это явление называется соляризацией и, вероятно, связано с образованием слоя галоидного серебра, покрывающего скрытое изображение, на которое действует галоид, освобождающийся при реакции [14]. Этот слой мешает молекулам проявителя приходить в контакт со скрытым изображением.

6. РАЗМЕРЫ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Из опытов с однослойными пластинками, т. е. на эмульсиях, в которых перекрытие зерен незначительно, можно определить число квантов, которое, поглощаясь зерном, делает возможным его проявление. Кривые, приведенные на фиг. 95, определяют число квантов, рассчитанное на одно зерно, которое должно быть поглощено для того, чтобы было возможно проявление некоторого дан-

[1]) О механизме процесса см. [11].

ного процента зерен. Кривые относятся к двум разным эмульсиям (быстрой и медленной). Для того чтобы было возможно проявление 50% всех зерен для обеих эмульсий, необходимо, чтобы одним зерном поглощалось около 50 квантов. Если предположить, что почти все эти кванты способствуют росту лежащей на поверхности зерна крупинки серебра, то отсюда следует, что скрытое изображение в любом зерне состоит из крупинок серебра, содержащих около 50 атомов. Такой порядок величины подтверждается опытами



Фиг. 95. *а* — быстрая эмульсия; *б* — медленная эмульсия [13].

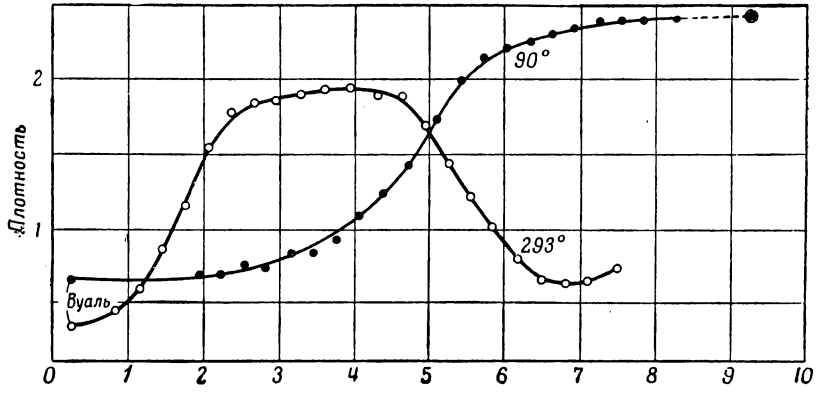
на эмульсиях Липпмана (очень мелкозернистые эмульсии, в которых зерно содержит около 10^6 молекул). Эмульсия экспонировалась так, чтобы можно было проявить 50% зерен. Получающееся при этом количество серебра определялось химическим путем и оказалось порядка 50—100 атомов на зерно (см. [13]).

Как видно из фиг. 95, некоторое небольшое число зерен в быстрой эмульсии чувствительно к значительно меньшему числу квантов (одному или двум). Мы полагаем, что каждое из этих зерен уже содержит „ядро чувствительности" (серебро или сульфид серебра), которое по величине почти достаточно, чтобы действовать как скрытое изображение; добавление одного или двух атомов серебра делает его размер достаточным для этого.

7. ВЛИЯНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ОБРАЗОВАНИЕ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

При низких температурах чувствительность фотографической пластинки уменьшается. На фиг. 96 приведены кривые плотность — экспозиция для фотографической эмульсии при 293 и 90° К (по результатам Берга [15]). Аналогичные кривые были получены также Веббом и Эвансом [16], которые предложили следующее объяснение спада чувствительности при низких температурах.

Электролитическая проводимость бромида серебра при температуре жидкого воздуха спадает до ничтожных размеров. Хотя при этих температурах освобожденные светом электроны могут перемещаться к ядрам и захватываться ими, однако скрытое изображение не может образоваться до тех пор, пока эмульсия не будет нагрета до погружения в проявитель. При этом „ядра чувствительности" могут захватить лишь небольшое число электронов. Если представить себе такое ядро в виде сферы радиуса r, то n электронов создадут на ее поверхности потенциал $ne/\varkappa r$, и, как мы видели, если этот потенциал значительно больше kT/e, то электроны не



Фиг. 96. Кривые плотность — экспозиция для быстрых чувствительных к синему свету пленок при 293 и 90° К.

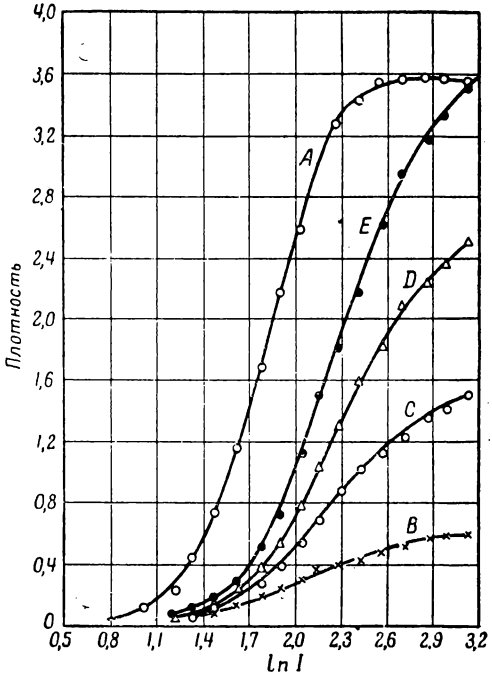
Сильная вуаль, особенно при 90°, вызвана светом, рассеянным при длительной экспозиции. Верхняя точка на кривой, соответствующей 90°, получена в отдельном опыте. По оси абсцисс отложен натуральный логарифм относительной экспозиции.

смогут приблизиться к ядру. При $r < 10^{-6}$ см крупинкой может быть захвачено не более одного или двух электронов. Таким образом, при низких температурах и сколь угодно больших экспозициях в каждом зерне может быть захвачено только несколько электронов; остальные будут рекомбинировать с атомами галоида. Следовательно, при нагревании способными к проявлению оказываются только те зерна, которые в обычных условиях чувствительны к нескольким квантам.

Вебб и Эванс нашли, что при — 186° С можно получить при данной экспозиции значительно бо́льшие плотности, если экспозиция производится в виде некоторого числа отдельных вспышек и между вспышками эмульсия нагревается (фиг. 97). Предлагаемое объяснение этого явления состоит в том, что при нагревании ионы серебра могут двигаться к ядрам и нейтрализовать их отрицательный заряд, так что на протяжении следующей вспышки крупинка может захватить большее число электронов.

Другое объяснение, выдвинутое Бергом [15], состоит в том, что все электроны, освобожденные светом при низких температурах, остаются в зерне в „электронных ловушках“, возможно того же типа, что и „ловушки“, ограничивающие „сдвиг“ фотоэлектронов в монокристаллах. Для учета уменьшения спада чувствительности он предположил, что освобождение электронов при нагревании происходит прежде, чем движение ионов приобретает существенное значение. Таким образом, некоторая часть электронов теряется вследствие рекомбинации, и эта часть тем больше, чем больше число электронов, оставшихся в зерне [1]. Таким образом, могут быть объяснены результаты опытов Вебба и Эванса со вспышками.

В качестве подтверждения той точки зрения, что при экспозиции в области низких температур в образовании скрытого изображения сможет принять участие очень большое число электронов, Берг приводит тот факт, что при низких температурах максимум плотности после химического проявления может получиться даже несколько большим, чем при комнатных температурах (см. фиг. 96).



Фиг. 97. Кривые, иллюстрирующие влияние увеличения числа перерывов (с нагревом) между экспозициями на чувствительность чистых AgBr-эмульсий.

Кривая	Температура, °С	Число экспозиций	Время каждой экспозиции (сек)
A	20	1	160
B	—186	1	160
C	—186	2	80
D	—186	4	40
E	—186	8	20

Эмульсии *B*, *C*, *D*, *E* между экспозициями нагревались до 20° С; *I*—интенсивность.

[1] Предположим, что время, на протяжении которого электроны освобождаются, а ионная проводимость мала, равно t. Если вначале имеются n_0 свободных электронов, то скорость рекомбинации пропорциональна n_0^2, и отсюда, согласно уравнению (2) гл. VI, теряемая часть электронов пропорциональна n_0.

Природа „ловушек", ответственных за захват в зерне столь большого числа электронов (несколько тысяч?), не ясна. Их число должно быть много больше числа „ловушек" в монокристаллах. Повидимому, при этом не имеет место захват электронов „своими собственными потенциальными ямами", поскольку это явление не наблюдается в монокристаллах (см. гл. IV, разд. 5). Электроны, возможно, захватываются уровнями Тамма на поверхности зерна. С другой стороны, они могут захватываться в непосредственной близости от атома галоида, как описано в гл. VI, разд. 3.

8. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПЕРВИЧНЫЙ ПРОЦЕСС

Падение чувствительности сенсибилизированных панхроматических эмульсий при низких температурах оказывается значительно более сильным, чем у эмульсий, чувствительных к синему свету [7,17]. Например, при 20° К чувствительность панхроматической эмульсии к красному свету падает до 0,02% значения чувствительности при комнатной температуре, в то время как для несенсибилизированных эмульсий чувствительность падает до 4%. Мы полагаем, что это объясняется уменьшением эффективности первичного процесса, т. е. процесса освобождения электрона из молекулы красителя. Этот спад может быть объяснен так же, как спад фототока в щелочно-галоидных кристаллах, содержащих F-центры (см. гл. IV, разд. 6).

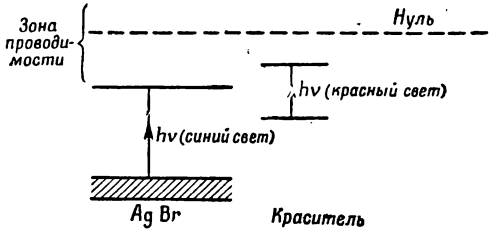
Опыты по фотопроводимости в чистых кристаллах бромистого серебра показали, что вплоть до температуры жидкого водорода падения выхода первичного тока не наблюдается. Однако предполагается, что оно должно наступить при более низких температурах [18]. С другой стороны, в интервале от 20 до 4° К заметного падения чувствительности эмульсии обнаружить не удалось [19]. Объяснить этот факт мы пока не можем (см. гл. IV, разд. 6, п. Б).

9. СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ КРАСИТЕЛЯМИ

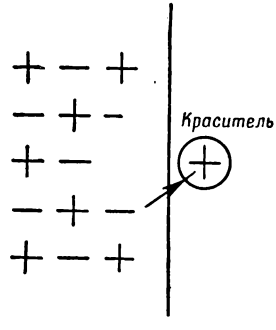
Как хорошо известно, адсорбция некоторых красителей на поверхности зерен галоидного серебра распространяет область спектральной чувствительности на красную и даже инфракрасную часть спектра. Авторы настоящей книги предположили [4], что адсорбированные молекулы красителя обладают энергетическими уровнями, лежащими выше уровней AgBr, так что свет, к которому AgBr нечувствителен, может переводить электроны от молекулы красителя в зону проводимости AgBr. Соответствующая система энергетических уровней приведена на фиг. 98. Необходимое условие для того, чтобы краситель действовал как сенсибилизатор для поглощаемого им света, состоит в том, чтобы уровень возбуждения красителя лежал выше самого нижнего уровня в зоне проводимости AgBr.

Тогда каждый раз при поглощении молекулой красителя кванта света появляется некоторая вероятность (которая может быть даже близка к единице) того, что электрон перейдет от молекулы красителя в зону проводимости зерна AgBr.

Имеются доказательства, что каждая молекула красителя может способствовать появлению нескольких атомов серебра [20]. Было сделано также заключение, что молекула красителя не может потерять свой электрон. Мы, однако, полагаем, что это заключение неверно. Когда молекула красителя теряет электрон, то она остается заряженной положительно. Следовательно, она отталкивает ионы Ag^+, находящиеся в междоузлиях, и притягивает свободные от ионов Ag^+ узлы решетки из кристалла. При этом энергия электрона в ионе галоида вблизи вакантного узла иона серебра (фиг. 99) весьма существенно возрастает (благодаря отсутствию смежного положительного заряда). Она может даже стать выше энергии основного состояния ионизованной молекулы красителя. В этом случае электрон может перейти от иона галоида к молекуле красителя.



Фиг. 98. Уровни электрона в зерне галоидного серебра в молекуле сенсибилизирующего красителя.



Фиг. 99.

Франк и Теллер [21] предложили, однако, механизм, посредством которого молекулы красителя могут сенсибилизировать эмульсию в красной области, не теряя при освещении электронов. Чтобы перевести электрон из заполненной зоны в зону проводимости, необходим квант синего света. После процесса поглощения как электрон, так и положительная дырка могут поляризовать окружающую среду и тем самым захватываться „своими собственными потенциальными ямами“ (см. гл. III, разд. 5, п. В). При этом процессе выделяется значительное количество энергии. Таким образом, электрон и положительная дырка могут быть образованы с затратой энергии, меньшей чем $h\nu_{\text{синее}}$, если в то же время окружающие ионы могут переходить в новые положения равновесия. Франк и Теллер предположили, что возбужденная молекула красителя может отдавать свою энергию, образуя электрон и дырку, которые поляризуют окружающую среду.

10. ЭФФЕКТ ГЕРШЕЛЯ

Если экспонированная, но непроявленная фотографическая пластинка вновь значительное время экспонируется при красном свете, то эффект от предварительной экспозиции при синем свете частично пропадает. Другими словами, после проявления пластинки плотность оказывается меньшей, чем она была бы без дополнительной экспозиции при красном свете. Это явление называется эффектом Гершеля. В некоторых зернах эмульсии скрытое изображение оказывается при этом разрушенным или нечувствительным к проявлению. Эффективность красного света при комнатной температуре чрезвычайно мала. Экспозиция, необходимая для появления заметного эффекта, значительно больше предварительной экспозиции в синем свете (согласно Толлерту [22] на 10^{10} квантов, а согласно Веббу и Эвансу — на 10^6 квантов).

Авторы настоящей книги предложили следующее объяснение этого явления. Первичное действие красного света заключается в переводе электронов от скрытого изображения (крупинки металлического серебра) в зону проводимости бромистого серебра. Спектральная чувствительность этого процесса должна характеризоваться кривой, подобной кривой, изображенной на фиг. 25. Крупинка серебра остается заряженной положительно. Это приводит к появлению электролитического тока ионов серебра, текущего от скрытого изображения в кристалл бромистого серебра в результате перемещения либо вакантных узлов решетки Ag^+ по направлению к скрытому изображению, либо ионов, покидающих скрытое изображение и переходящих в междоузлия решетки зерна галоида.

Дальнейшее течение процесса будет зависеть от того, удалены ли уже соответствующие атомы галоида из экспонированного зерна, содержащего скрытое изображение или крупинку серебра. Если атомы галоида все еще находятся в зерне, то электроны могут рекомбинировать с ними и кристалл возвратится в свое первоначальное состояние. Однако Вебб и Эванс [16] показали, что в эмульсии, экспонированной при комнатной температуре, освещение красным светом при температуре жидкого воздуха обесцвечивания не вызывает. Если атомы галоида были еще внутри зерна, то они могут рекомбинировать с электронами, освобожденными из серебра, даже при температуре жидкого воздуха, и при нагревании эмульсии может иметь место движение ионов. Таким образом, освещение красным светом при температуре жидкого воздуха с последующим нагреванием приводит к удалению из крупинки серебра по крайней мере одного атома, т. е. к ослаблению скрытого изображения. Это вызывает некоторое обесцвечивание. Для проведения решающего опыта необходимо осуществить ряд экспозиций красным светом с нагреванием в промежутках между ними.

Если при образовании скрытого изображения галоид уходит, то действие последующего освещения приводит к тому, что в результате вырывания из скрытого изображения электронов вслед за ними уходят и ионы. Затем может происходить рекомбинация этих электронов и ионов с образованием атомов серебра в междоузлиях кристалла бромистого серебра. Следует ожидать, что эти атомы серебра будут конденсироваться с образованием новой крупинки серебра. Однако возможно, что эта крупинка образуется в ином месте, например внутри зерна, где она не может действовать как скрытое изображение.

В пользу этой точки зрения свидетельствуют опыты с передержанными эмульсиями, когда измерение количества серебра скрытого изображения может быть осуществлено химическими методами [22]. Экспонирование в красном свете не приводит к уменьшению содержания серебра.

Вебб и Эванс [16] обнаружили, что эмульсия, экспонированная при температуре жидкого воздуха, при этой же температуре может быть обесцвечена, если в промежутке между двумя экспозициями она не нагревалась. В этом случае ни о каком движении ионов, разумеется, не может быть и речи. Электрон, освобожденный красным светом из „ядра чувствительности", может затем, прежде чем он вновь встретит ядро, рекомбинировать со своим собственным атомом галоида.

Аналогичный эффект наблюдался Бергом [15], который обнаружил, что для процесса обесцвечивания при температуре жидкого воздуха требуется в 1000 раз меньшая экспозиция, чем для такого же обесцвечивания при комнатной температуре.

Спектральная чувствительность эффекта Гершеля (при комнатных температурах) исследовалась в чистых бромистых и хлористых эмульсиях [23, 24]. Было найдено, что в этих эмульсиях обесцвечивание уменьшается до нуля для длин волн, несколько превышающих 10 000 Å. Таким образом, энергия, необходимая для перевода электрона из скрытого изображения в зону проводимости, оказывается величиной порядка 1 eV.

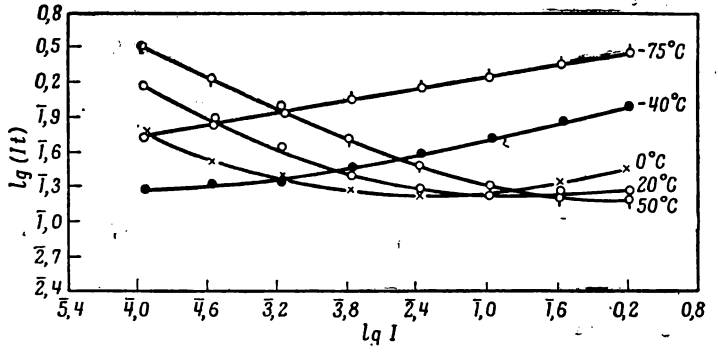
Нет оснований предполагать, что энергия, необходимая для вырывания электрона из крупинки серебра, размеры которой соответствуют скрытому изображению, не отличается от энергии вырывания из большой крупинки серебра. Если, однако, сделать подобное предположение, то можно определить энергию χ, отвечающую нижнему состоянию в зоне проводимости, так как $\varphi - \chi \sim 1$ eV, где φ — работа выхода с чистой поверхности серебра. Поскольку $\varphi \sim 4{,}6$ eV, то χ должно быть порядка 3,6 eV.

Далее мы должны подчеркнуть, что стабильность скрытого изображения при обычных температурах объясняется тем, что *электроны* не могут переходить из него в зону проводимости кристалла. В галоидных кристаллах имеется большое число подвижных ионов

в междоузлиях. Ионы серебра также могут покидать скрытое изображение и переходить в междоузлия. Однако этому препятствует заряд, образующийся на крупинке серебра, так как электроны не могут уходить с крупинки.

11. НАРУШЕНИЕ ЗАКОНА ВЗАИМНОСТИ

Проявленная плотность фотографической эмульсии в общем случае не является только функцией произведения It интенсивности освещения I и времени экспозиции t. Для заданной экспозиции It существует оптимум интенсивности освещения. Этот оптимум интенсивности зависит от температуры, при которой производится экспозиция, смещаясь с понижением температуры в сторону меньших интенсивностей. На фиг. 100 представлена зависимость экспозиции It, необходимой для получения данной плотности, от I по измерениям Вебба [25].



Фиг. 100. Зависимость экспозиции It, необходимой для получения заданной проявленной плотности, от I.

Возможное объяснение нарушения закона взаимности при больших интенсивностях состоит в следующем. Мы видели (см. разд. 7), что заряд ядра или крупинки скрытого изображения никогда не превышает заряда электрона более чем в два или три раза, так как поле вокруг крупинки становится при этом столь большим, что дальнейшая диффузия по направлению к ней и захват ею электронов становятся невозможными. Мы видели также, что нейтрализация крупинки серебра в результате притяжения положительных ионов требует определенного времени. Если интенсивность освещения столь велика, что появление электронов в зерне происходит быстрее, чем образование скрытого изображения, то внутри зерна создается некоторая концентрация свободных электронов

Это может уменьшать проявленную плотность по двум причинам:

1. Вследствие рекомбинации электронов с атомами галоида.

2. В результате образования некоторого количества крупинок серебра, часть которых, повидимому, находится внутри зерна, а часть слишком мала, чтобы действовать как скрытое изображение [26].

При высокой концентрации электронов „мелкие“ ловушки, в которых электрон мог бы находиться только короткое время, могут обладать достаточно большим средним зарядом, чтобы началось образование крупинок серебра. Эффект Клаудена (десенсибилизирующее действие начальной вспышки, проявляющееся при последующей экспозиции) предполагает, что при экспозициях большой интенсивности внутри зерна образуются крупинки серебра, причем зерно десенсибилизируется, так как при последующей экспозиции большое число электронов затрачивается на образование крупинок серебра внутри зерна.

Оба объяснения совместимы с тем фактом, что нарушение закона взаимности (при больших интенсивностях) более заметно при достаточно низких температурах[1]). При низких температурах ионная проводимость падает и, следовательно, время нейтрализации заряженных крупинок серебра увеличивается (см. разд. 3).

Нарушение закона взаимности при малых интенсивностях мы объясняем следующим образом (см. [16]). Из рассмотрения эффекта Гершеля известно, что если при поглощении красного света происходит вырывание электронов из скрытого изображения, то последнее ослабевает. Это происходит, повидимому, потому, что ионы уходят вслед за электронами. Так как при комнатной температуре скрытое изображение стабильно, то отсюда следует, что работа $(\varphi—\chi)$, необходимая для вырывания электрона из скрытого изображения в зону проводимости соли, слишком велика, чтобы этот переход мог произойти благодаря тепловому возбуждению. Из этого следует также, что $\varphi—\chi$ должно быть больше 0,7 eV, что соответствует нашей оценке этой величины (~ 1 eV), полученной из рассмотрения спектральной чувствительности эффекта Гершеля.

Однако работа, необходимая для освобождения электрона из „ядра чувствительности“ или для удаления электрона из очень маленькой крупинки серебра, состоящей из трех или четырех атомов, может быть меньше. Таким образом, можно считать, что при малых интенсивностях освещения происходит следующее. Электрон освобождается светом и перемещается по направлению к ядру. Затем ион серебра в междоузлии приближается к ядру и прилипает к нему.

---

[1]) При совсем низких температурах (например, при температуре жидкого воздуха) закон взаимности оказывается верным. Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Однако, прежде чем подойдет следующий электрон, электрон, находящийся в ядре, освобождается в результате теплового возбуждения. Такой процесс захвата и освобождения электрона может происходить даже несколько раз. В течение времени, пока электрон свободен, имеется вероятность, что он рекомбинирует с атомом галоида и выйдет из игры.

Ясно, что при понижении температуры, время, затрачиваемое на освобождение электрона из ядра, возрастет, так что для обнаружения падения чувствительности следует перейти к меньшим интенсивностям. Это также находится в согласии с опытными данными (см. фиг. 100).

Некоторые исследователи [27, 28] показали, что при температуре жидкого воздуха закон взаимности на самом деле удовлетворяется. При экспозициях в этой области температур движение ионов имеет место только при последующем нагревании эмульсии. При низких температурах электроны освобождаются с тех центров, которые при этих температурах стабильны. Нарушения закона взаимности следует ожидать только в том случае, если время между освобождением и захватом электрона сравнимо с временем экспозиции. При этом следует ожидать, что в зерне создается высокая концентрация свободных электронов, что ведет к некоторой их потере вследствие рекомбинации. Однако, поскольку нам не известен механизм захвата электронов, оценка этого времени невозможна.

12. ДОПОЛНЕНИЕ

Берг [29] показал, что если экспозиция не превышает 1/25000 сек, то дальнейшее ее уменьшение не приводит к потере чувствительности. Кривая на фиг. 100, например при 0° С, выпрямляется и дает постоянное значение It при более высоких значениях I и, следовательно, более коротком времени t. Этот результат, по мнению автора, доказывает, что время, необходимое для достижения ионами крупинки серебра и нейтрализации ее заряда, оказывается того же порядка. Это заключение хорошо согласуется с оценкой, сделанной в разд. 3 (около 10^{-4} сек при 25° С). Время экспозиции, при котором имеет место изгиб кривой, возрастает с понижением температуры соответственно с уменьшением подвижности ионов серебра в междоузлиях.

Дополнение ко второму изданию

С тех пор как вышло первое издание этой книги, появились следующие работы, посвященные теории скрытого изображения:

1. Работа Отта с сотрудниками [1]), касающаяся распределения внутреннего скрытого изображения. Заслуживает внимания тот факт, что красный

[1]) Опубликована в серии статей в Bull. Soc. Roy. Sci., Liège.

свет, увеличивая внутреннее изображение, в то же время разрушает поверхностное изображение.

2. Работа Каролла и Веста [30]. Авторы обнаружили, что как сенсибилизированные красителями, так и несенсибилизированные фотографические эмульсии при освещении слегка увеличивают свою проводимость для тех длин волн, для которых они фотографически чувствительны.

3. Новая теория действия сенсибилизирующих красителей Мотта [31], согласно которой электрон не переходит от молекулы красителей к скрытому изображению. Адсорбированный слой красителя весьма сильно действует на „красную" чувствительность вследствие какой-то причины, уже существующей заранее [31].

4. Модель проявления, предложенная в разд. 5, подтверждается фотографиями, сделанными при помощи электронного микроскопа [32]. Эти фотографии показывают, что серебро образуется в виде нитей, как бы вытолкнутых из зерна. Следует, однако, отметить, что эта модель не является общепринятой [33].

5. Статья Барщевского [34], в которой показано, что пленки галоидов серебра толщиной 10^{-6} см обнаруживают максимум фотопроводимости для длины волны 3130 Å.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hilsch und R. W. Pohl, Zs. f. Phys. **77**, 421 (1932).
2. R. Hilsch und R. W. Pohl, Zs. f. Phys. **64**, 612 (1930).
3. J. Eggert und W. Noddack, Zs. f. Phys. **20**, 299 (1923); J. Eggert und W. Noddack, Handb. d. wissenschaftl. u. angewandten Photogr. **5**, 132 (1932).
4. R. W. Gurney and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), **164**, 151 (1938).
5. C. F. Goodeve and J. A. Kitchener, Trans. Farad. Soc. **34**, 902 (1938).
6. F. C. Toy, 7th Internat. Cong. Phot. London, стр. 14, 1928.
7. W. F. Berg and K. Mendelssohn, Proc. Phys. Soc. **49**, 38 (1937).
8. S. E. Sheppard, A. P. Trivelli and R. P. Loveland, Journ. Franklin Inst. **200**, 51 (1925).
9. A. J. Rabinovitch, Trans. Farad. Soc. **34**, 920 (1938).
10. W. Reinders, Journ. Phys. Chem. **38**, 784 (1934).
11. R. W. Gurney, Ions in Solution, Cambridge, 1936.
12. A. P. H. Trivelli, E. P. Wightman and S. E. Sheppard, Phot. Journal, **65**, 138 (1925).
13. Handb. d. Photographie **5**, 263 (1932).
14. J. M. Eder, Zs. f. phys. Chem. **117**, 293 (1925).
15. W. F. Berg, Trans. Farad. Soc. **35**, 445 (1939).
16. J. H. Webb and C. H. Evans, Journ. Opt. Soc. Am. **28**, 249 (1938).
17. S. E. Sheppard, E. P. Wightman and R. F. Quirk, Journ. Phys. Chem. **38**, 817 (1934).
18. W. Lehfeldt, Göttinger Nachrichten, Fachgruppe II, **1**, 171 (1935).
19. W. F. Berg and K. Mendelssohn, Trans. Farad. Soc. **35**, 457 (1939).
20. W. Leszynski, Zs. f. wiss. Phot. **24**, 261 (1926).
21. J. Franck and E. Teller, Journ. Chem. Phys. **6**, 861 (1938).
22. H. Tollert, Zs. f. phys. Chem. **140**, 355 (1929).
23. O. Bartelt und H. Klug, Zs. f. Phys. **89**, 779 (1934).
24. B. H. Carroll and C. M. Kretchmann, Bur. Stand. J. Res. **10**, 449 (1933).

25. J. H. Webb, Journ. Opt. Soc. Am.. **26**, 367 (1936).
26. H. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. **72**, 1 (1936).
27. W. F. Berg and K. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc. (A), **168**, 168 (1938).
28. C. H. Evans and E. Hirschlaff, Journ. Opt. Soc. Am. **29**, 164 (1939).
29. W. F. Berg, Proc. Roy. Soc. (A), **174**, 559 (1940).
30. B. Caroll and West, Journ. Chem. Phys. (в печати).
31. N. Mott. Journ. de Physique **7**, 249 (1946); Photographic Journal (в печати).
32. Миз, Теория фотографического процесса, М. — Л., 1949.,
33. James and Kornfeld, Chem. Rev. **30**, 1 (1942).
34. Барщевский, ЖЭТФ **16**, 815 (1946).

Глава VIII

ПРОЦЕССЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПЕРЕНОСОМ ИОНОВ И ЭЛЕКТРОНОВ

1. ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

В гл. VII нами был исследован один из процессов, связанных с перемещением по кристаллу как ионов, так и электронов, а именно фотохимическая реакция восстановления галоидов серебра. В настоящей главе мы рассмотрим более общий вопрос—о восстановлении и окислении полярных кристаллов. При этом мы ограничимся, однако, исследованием реакций, при которых движение ионов и электронов происходит в объеме кристалла, и исключим из рассмотрения такие реакции, как, например, электрохимическая коррозия металлов, первой стадией которой является растворение реагирующих веществ в некотором растворителе, например в воде [1].

Рассмотрим, прежде всего, процесс окисления металла. Вагнер [1] ввел термин „явления побежалости" для описания таких реакций, при которых металл подвергается воздействию какого-либо электроотрицательного вещества, находящегося обычно в газообразном или жидком состоянии (например, газообразного кислорода, какого-либо галоида или жидкой серы), причем между двумя реагирующими компонентами образуется плотный слой продукта реакции. При этих условиях начавшаяся реакция может продолжаться только путем дальнейшего переноса вещества через слой продукта реакции, толщина которого с течением времени постепенно увеличивается. Характерной особенностью таких реакций является, таким образом, то обстоятельство, что либо атомы металла должны диффундировать через образующийся слой для реакции с электроотрицательным веществом, либо, наоборот, атомы последнего должны диффундировать через этот слой для реакции с металлом.

Примеры подобных реакций — окисление металлов при нагревании их на воздухе, а также образование слоя Ag_2S на кристаллах серебра при контакте их с жидкой серой.

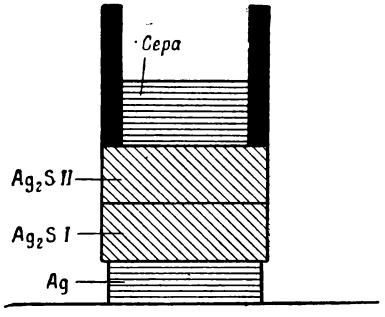
В следующем разделе нами будут рассмотрены также и обратные реакции — восстановление солей, приводящее к выделению металла и электроотрицательной компоненты соли. При этих реакциях, как и в случае исследованных нами выше фотохимических

---

[1] В гл. VII, разд. 5 было указано, что вопрос о том, к какому типу реакций следует отнести химическое проявление фотографических эмульсий, не вполне ясен.

реакций, металл образуется в виде крупинок или зерен, распределенных по объему кристалла, а электроотрицательная компонента выделяется обычно в виде газа. Нас будут интересовать условия, при которых становится возможным образование зерен металла, а также факторы, определяющие скорость их роста.

При изучении этих реакций прежде всего возникает следующий вопрос: какая компонента соли — металлическая или электроотрицательная — диффундирует через кристалл соли? Для случая реакции серебра с жидкой серой ответ на этот вопрос был получен экспериментальным путем [1]. С этой целью жидкая сера была отделена от металлического серебра двумя пластинками соответствующего сульфида Ag_2S (фиг. 101). Спустя некоторое время было обнаружено, что масса верхней пластинки *II* увеличилась, в то время как масса нижней пластинки *I* осталась неизменной. Это свидетельствует о том, что серебро диффундирует через сульфид и реакция происходит на границе раздела между серой и Ag_2S. Если бы сера диффундировала через сульфид, то реакция шла бы частично также и на границе раздела между Ag_2S и кристаллом серебра, в результате чего масса пластинки *I* также должна была бы увеличиваться.



Фиг. 101. Схема опыта для изучения реакции соединения серебра с серой.

В общем случае диффундирует обычно та компонента, которая обусловливает ионную проводимость данной соли (см. гл. II, разд. 5). В тех солях, где подвижны ионы обоего знака, диффундировать могут оба сорта атомов.

Следующий интересующий нас вопрос — определение скорости роста слоя продукта реакции. Имеются две возможности:

1. Скорость роста этого слоя определяется градиентом концентрации диффундирующих атомов; в этом случае, как мы покажем в дальнейшем, толщина слоя x меняется с течением времени по закону

$$\frac{dx}{dt} = \frac{A}{x}, \tag{1}$$

так что

$$x = \sqrt{2At}. \tag{2}$$

Толщина слоя пропорциональна, таким образом, квадратному корню из времени, прошедшего от начала реакции.

2. Скорость роста слоя определяется скоростью реакции, идущей на одной из границ раздела между фазами. В этом случае она не

зависит от толщины самого слоя, так что

$$\frac{dx}{dt} = B. \tag{3}$$

Прежде чем исследовать эти типы реакций, рассмотрим тот случай, когда кристалл соли соприкасается только с какой-либо одной из ее компонент. Если соль граничит с металлом и вся система в целом находится в состоянии термодинамического равновесия, то кристалл соли должен содержать небольшой избыток металла (см. гл. IV, разд. 1 и 8). Например, если кристалл хлористого серебра соприкасается с металлическим серебром, то он содержит небольшое количество избыточных атомов серебра, причем почти все эти атомы диссоциированы на ионы в междоузлиях и электроны. Пусть число таких избыточных атомов (т. е. ионов и электронов), приходящееся на единицу объема, равно n_1. Аналогичным образом может быть рассмотрен контакт кристалла соли с ее электроотрицательной компонентой, например в случае кристалла хлористого серебра, помещенного в атмосферу газообразного хлора. В этом случае в состоянии равновесия некоторое количество нейтральных атомов хлора переходит из кристалла AgCl в газовую фазу и образует двухатомные молекулы хлора. В результате в кристалле остаются электроны, оторвавшиеся от этих ионов хлора, и соответствующие положительные ионы серебра. Если каждый из таких ионов серебра перейдет в междоузлие, то этот процесс не будет сопровождаться образованием вакантных узлов в кристалле. Число атомов хлора, переходящих из кристалла AgCl в газовую фазу, будет при этом определяться давлением газообразного хлора, с которым соприкасается кристалл. Обозначим в этом случае концентрацию избыточных ионов металла через n_2. Соотношения, определяющие значения n_1 и n_2, будут приведены нами ниже.

Мы видим, таким образом, что независимо от того, находится ли кристалл соли в контакте со своей металлической или же со своей электроотрицательной компонентой, в обоих случаях он должен содержать некоторое число добавочных ионов металла в междоузлиях и такое же число свободных электронов в зоне проводимости, равномерно распределенных по объему кристалла.

Для ряда веществ это действительно имеет место; однако у некоторых других веществ наблюдается обратная картина. Например, кристаллы Cu_2O, помещенные в атмосферу кислорода, содержат избыток кислорода (см. гл. V, разд. 1).

Вернемся теперь к рассмотрению вопроса о промежуточном слое соли или окиси, разделяющем ее две компоненты. Этот слой, с одной стороны, граничит с металлом, а с другой — с электроотрицательным веществом. В этом случае распределение атомов по междоузлиям уже неравномерно; в рассматриваемом слое будет иметь место градиент концентрации, под влиянием которого толщина слоя должна

постепенно увеличиваться. Скорость роста слоя, как мы видели, может при этом следовать одной из двух упомянутых выше закономерностей.

Первый случай, которому отвечает параболический закон для скорости роста слоя, может осуществляться при условии, что концентрация избыточных атомов в слое соли вблизи ее поверхности, примыкающей к металлу, а также и концентрация избыточных атомов в слое соли, примыкающем к электроотрицательному веществу, такова, как если бы контакт имел место в условиях термодинамического равновесия. Соответствующие значения концентраций избыточных атомов были обозначены нами выше через n_1 и n_2. Иными словами, как и в приведенных выше примерах, предполагается, что введение добавочного атома металла в кристалл соли или образование нового слоя соли из атомов, находящихся в междоузлиях вблизи поверхности, и атомов газообразного хлора не сопровождается изменением свободной энергии системы. Это предположение было бы справедливым только в том случае, если бы на обеих поверхностях раздела непрерывно осуществлялся обмен атомами; каждый атом, прежде чем он в конце концов займет место в новом слое кристалла соли, должен был бы при этом несколько раз перейти из соли в металл и обратно, или же из соли в газообразный хлор и обратно.

Подобный процесс, безусловно, далеко не всегда происходит в действительности. Например, при реакции двухатомного газа с металлом необходима некоторая энергия активации молекул газа на атомы, прежде чем последние смогут вступить в реакцию. В этом случае скорость реакции при не слишком больших значениях x может определяться скоростью процесса активации молекул газа вблизи поверхности, и скорость роста слоя продукта реакции будет следовать уравнению (3). В качестве другого примера следует упомянуть о реакции обратного типа — восстановлении соли или окисла при прогреве в вакууме. Поверхностные слои окиси не могут быть в равновесии с газом, если давление последнего равно нулю. В этом случае скорость реакции должна определяться скоростью, с которой кислород покидает поверхность. К более подробному рассмотрению реакций такого типа мы вернемся несколько позднее.

Если обе поверхности слоя соли находятся в равновесии, то скорость роста этого слоя должна определяться уравнением типа (2)

$$x = \text{const}\sqrt{t}, \tag{4}$$

где x — толщина слоя через время t после начала реакции. Так как значения концентраций на обеих границах слоя не зависят от его толщины, то градиент концентрации должен быть обратно пропорционален x. Отсюда следует, что поток атомов и, следовательно, dx/dt также обратно пропорционально x:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{A}{x}, \tag{5}$$

где A — постоянная. Интегрируя это уравнение, получаем соотношение (4) [1].

Если, с другой стороны, скорость реакции определяется только условиями, существующими на поверхности слоя, то dx/dt должно оставаться постоянным:

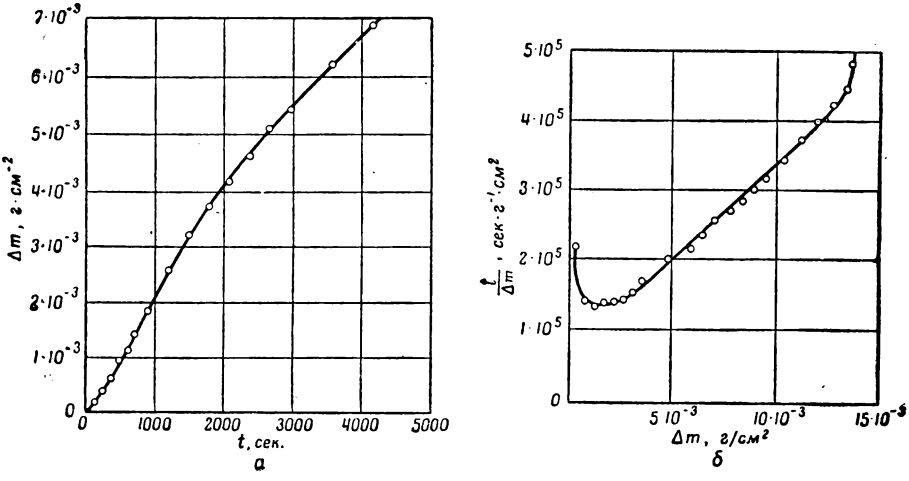
$$\frac{dx}{dt} = B, \tag{6}$$

откуда

$$x = Bt.$$

В общем случае скорость реакции должна определяться скоростью более медленного из этих процессов.

Для иллюстрации этих двух типов реакций можно упомянуть об опытных данных Вагнера и Грюнвальда [4] по окислению меди



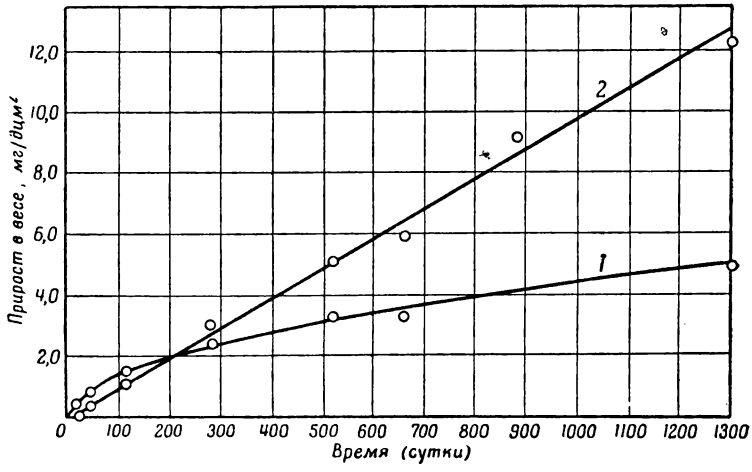
Фиг. 102. Реакция меди с кислородом (O_2):

Δm — количество закиси, образующееся за время t на единице поверхности; $а$ — давление O_2 равно 0,23 мм Hg; $б$ — давление O_2 равно 1,17 мм Hg.

при 1000° С. На фиг. 102, $а$ приведен полученный ими график зависимости прироста количества Δm образующей закиси, приходящегося на 1 см^2 поверхности, от времени. В этом случае Δm пропорционально x. На фиг. 102, $б$ приведен график зависимости отношения $t/\Delta m$ от Δm. Как мы видим, при малых давлениях на начальной стадии реакции Δm растет со временем быстрее, чем по линейному закону, вероятно, благодаря медленному образованию ядер; далее следует область, в которой Δm является линейной функцией t

[1] Параболический закон роста (4) впервые был получен Таммaном [2] и несколько позднее Пиллингом и Бедвортом [3].

($\Delta m/t$ остается постоянным) и, наконец, Δm становится пропорциональным $t^{1/2}$ ($\Delta m/t$ пропорционально Δm). Отсюда следует, что коль скоро ядра уже образовались, то скорость реакции окисления сперва определяется скоростью процесса, идущего на поверхности (случай 2), а затем при больших значениях толщины слоя продукта реакции, когда градиент концентрации заметно снизился, величиной этого градиента (случай 1).



Фиг. 103. Окисление меди на воздухе при обычных температурах:
1 — прирост в весе; *2* — квадрат прироста в весе.

Скорость роста слоя продукта окисления подчиняется параболическому закону также и при медленном окислении многих металлов на воздухе при комнатных температурах [5]. На фиг. 103 приведены некоторые результаты, полученные Верноном [6] при окислении меди в атмосферных условиях при комнатной температуре. Параболический закон выполняется в этом случае очень точно.

Окисление некоторых других металлов, в частности алюминия, не подчиняется этому закону; когда образующийся слой продукта реакции окисления достигает толщины порядка 50—100 Å, его дальнейший рост прекращается. К этому вопросу мы вернемся в конце данного раздела.

Ден [7] измерил постоянную A, входящую в формулу (1), для случая окисления меди. При этом было установлено, что увеличение количества окисленного вещества W, приходящееся на 1 дм^2 поверхности, определяется соотношением

$$W^2 = At,$$

где

$$A = A_0 e^{-Q/RT}$$

и

$$Q \sim 40 \text{ ккал}.$$

Перейдем теперь к выяснению теоретического смысла постоянных A и B в формулах (5) и (6), определяющих скорость реакций.

Необходимо отметить, что теоретическому вычислению постоянной B в уравнении (6) посвящено весьма незначительное количество работ. К вопросу о механизме поверхностных реакций мы вернемся в разд. 2. Попытаемся теперь определить постоянную A, входящую в уравнение (5).

Если избыточные атомы металла, присутствующие в соли, не диссоциированы на ионы и электроны, то постоянная A может быть определена следующим образом. Пусть n — концентрация таких атомов на расстоянии x от поверхности металла, а D — коэфициент диффузии. В таком случае число j атомов, проходящих за единицу времени через единицу площади, равно

$$j = -D\frac{dn}{dx}. \tag{7}$$

Проинтегрировав это выражение по x от 0 до x_0, где x_0—толщина слоя, получаем

$$jx_0 = D(n_1 - n_2).$$

Таким образом, если Ω—объем, приходящийся на один ион металла в кристалле соли, то

$$\frac{dx_0}{dt} = j\Omega = \frac{D(n_1 - n_2)\Omega}{x_0}, \tag{8}$$

откуда

$$A = \Omega D(n_1 - n_2). \tag{9}$$

Если избыточные атомы диссоциированы, то имеет место аналогичное соотношение при условии, что кристалл соли стехиометрического состава является изолятором, так что перемещаться могут только эти избыточные атомы. Под D в этом случае следует подразумевать коэфициент диффузии ионов; значительно более подвижные электроны будут удерживаться медленно движущимися ионами. Следует также отметить, что [см. уравнение (13)] при наличии процесса диссоциации формула, определяющая постоянную A, содержит дополнительный численный множитель 2.

Если, однако, рассматриваемое вещество является ионным проводником даже тогда, когда оно обладает стехиометрическим составом, так что при наличии в нем добавочных атомов число ионов в междоузлиях много больше числа электронов, то электроны уже не будут удерживаться ионами. Скорость реакции будет в этом

случае определяться скоростью диффузии электронов. Электрон, вошедший через одну из поверхностей в слой продукта реакции, будет проходить через весь этот слой. Однако ион металла, с которым этот электрон образует затем электроотрицательную компоненту нового слоя кристалла соли, вовсе не является одним из тех ионов, которые вошли в кристалл одновременно с электроном. Ионы металла продиффундировали за это время на значительно меньшее расстояние.

И в том и в другом случае для простоты можно предположить, что подвижными являются только ионы металла. Обозначим через x расстояние от поверхности металла, а через $n_e(x)$ и $n_i(x)$ — плотность электронов и подвижных ионов (ионов в междоузлиях). Пусть, далее, v_e и v_i — значения подвижности, а D_e и D_i — коэфициенты диффузии соответственно электронов и ионов. Если напряженность электростатического поля, создаваемого в рассматриваемой среде объемными зарядами, равна F, то электронный ток (выраженный в единицах e) определится выражением

$$j_e = -D_e \frac{\partial n_e}{\partial x} + F n_e v_e,$$

а ионный ток

$$-j_i = -D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} - F n_i v_i.$$

В стационарном состоянии j_e и j_i должны быть равны друг другу и противоположны по знаку. Если мы исключим из этих уравнений величину F и воспользуемся соотношением $D/v = kT/e$, то число j атомов (число электронов + число ионов), проходящих за единицу времени через единицу площади поперечного сечения, определится уравнением

$$j\left[\frac{1}{n_e v_e} + \frac{1}{n_i v_i}\right] = -\frac{kT}{e}\left[\frac{\partial}{\partial x} \ln (n_e n_i)\right]. \tag{10}$$

Можно положить

$$e n_e v_e = \sigma_e, \qquad e n_i v_i = \sigma_i,$$

где σ_e и σ_i — соответственно значения электронной и ионной проводимости в точке x; при этом σ_e, как уже отмечалось, не обязательно равно электронной проводимости кристалла стехиометрического состава и может принимать значения различного порядка величины. Мы можем также записать

$$\sigma_e = \theta_e \sigma, \qquad \sigma_i = \theta_i \sigma,$$

где σ — полная проводимость, а θ_e и θ_i — числа переноса.

Уравнение (10) приобретает в результате вид

$$j = -\theta_e \theta_i \sigma \frac{kT}{e^2} \frac{\partial}{\partial x} \ln (n_e n_i). \tag{11}$$

Полученные выше уравнения могут быть проинтегрированы в двух специальных случаях. Если ионная проводимость превышает электронную и ее можно считать постоянной во всем слое соли, то уравнение (10) дает

$$j = -\frac{kT}{e} v_e \frac{dn_e}{dx}.$$

откуда

$$A = \Omega v_e \frac{kT}{e} [(n_e)_1 - (n_e)_2]. \qquad (12)$$

Второй случай отвечает условию $n_e = n_i$, когда продукт реакции является, вообще говоря, изолятором, но приобретает электронную и ионную проводимость в связи с присутствием в нем избыточных атомов. В этом случае $\sigma_e \gg \sigma_i$. Полагая $n_e = n_i = n$, можно записать

$$j = -\frac{kT}{e} v_i 2 \frac{dn}{dx}.$$

Следует отметить наличие множителя 2 в этом выражении. Интегрируя, получаем

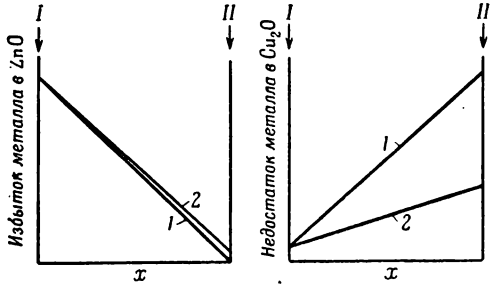
$$A = 2\Omega v_i \frac{kT}{e} [n_1 - n_2]. \qquad (13)$$

Таким образом, согласно (12) и (13), A пропорционально либо электронной, либо ионной проводимости, а именно той из них, которая имеет меньшее численное значение.

Для большинства рассматриваемых реакций концентрация избыточных атомов на одной из границ раздела ничтожно мала по сравнению с концентрацией на другой границе, так что, согласно соотношениям (12) и (13), скорость реакции должна определяться только условиями, существующими на одной из границ. Вагнер [4] показал это, изучая скорости реакций окисления цинка и меди в атмосфере кислорода. Он установил, что скорость окисления меди возрастает по мере увеличения давления кислорода, тогда как скорость окисления цинка от давления кислорода практически не зависит. В гл. V было в то же время показано, что закись меди является проводником лишь в том случае, когда она содержит избыток кислорода, а также что проводимость закиси возрастает при увеличении давления кислорода, в атмосфере которого она находится. С другой стороны, закись меди на границе с медью обладает практически стехиометрическим составом. Таким образом, в рассматриваемом случае $n_1 \ll n_2$, и скорость реакции определяется величиной n_2, т. е. концентрацией избыточного кислорода на свободной поверхности закиси меди.

При окислении цинка дело обстоит, однако, совершенно иначе. Окись цинка является проводником только в том случае, когда она содержит избыток цинка. При реакции окисления слой окиси цинка,

находящийся в равновесии с металлом, содержит избыток цинка; однако вблизи свободной поверхности слоя состав окиси является почти стехиометрическим. Таким образом, скорость реакции окисления в этом случае почти не зависит от давления кислорода при условии, что последнее достаточно велико для того, чтобы атомы кислорода могли прореагировать с атомами цинка, диффундирующими к свободной поверхности слоя окиси. При очень низких давлениях кислорода следует, конечно, ожидать уменьшения скорости реакции окисления.



Фиг. 104. Схематическое изображение градиента концентрации Zn в ZnO и O в Cu_2O:

I — поверхность раздела между металлом и окисью; *II* — поверхность раздела между окисью и кислородом; *1* — давление кислорода равно 1 атм; *2* — давление кислорода равно 0,1 атм.

Фиг. 104 иллюстрирует градиент концентрации атомов Zn в ZnO и атомов кислорода в Cu_2O.

Вагнер и Грюнвальд показали, что при окислении меди скорость реакции окисления пропорциональна $p^{1/7}$, где p — давление кислорода. Аналогичная зависимость от давления была установлена также и для проводимости закиси меди в атмосфере кислорода при той же температуре [8] (1000° С). Поскольку в закиси меди число подвижных ионов равно числу электронов проводимости, пропорциональность между электропроводностью и скоростью реакции является непосредственным следствием соотношения (13).

Мы видим таким образом, что, для того чтобы реакция могла иметь место, либо n_1, либо n_2 должно быть не слишком малым. Так, ZnO образуется на поверхности цинка при таких давлениях и температурах, при которых окись, находящаяся в равновесии с кислородом, обладает стехиометрическим составом, в то время как Cu_2O образуется на поверхности меди даже при таких температурах, когда медь в закиси не растворяется.

Проанализируем теперь процесс окисления меди несколько подробнее. Атомы кислорода адсорбируются на свободной поверхности слоя закиси меди; при этом образуется некоторое количество вакантных узлов меди, а также соответствующее количество „положительных дырок“ в заполненной зоне закиси (см. гл. V, разд. 1). Под концентрацией n_i здесь следует понимать число вакантных узлов решетки, а под n_e — число положительных дырок. В этом случае подвижными являются ионы меди.

Аналогичный процесс должен также иметь место в случае реакции серебра с хлором или бромом при комнатной темпера-

туре, так как (гл. VII, разд. 10) при комнатных температурах серебро в галоидах нерастворимо. Весьма интересные сведения об этом процессе могут быть получены путем изучения свойств фотографических эмульсий.

Как мы уже знаем (см. гл. VII, разд. 11), длительная экспозиция фотографической эмульсии может привести к появлению скрытого изображения внутри зерна, наличие которого может быть обнаружено путем растворения галоида и последующего физического проявления. Найдено, что скрытое изображение такого рода может быть обесцвечено с помощью окисляющей среды, в частности какого-либо галоида. Мы знаем, однако, что серебро, присутствующее в скрытом изображении, нерастворимо в галоиде зерна эмульсии, так как для его дисперсии необходимо применение красного света (см. гл. VII, разд. 10). Таким образом, крупинка металла, образовавшаяся внутри зерна, не окружена электронами. Следует скорее предполагать, что при воздействии галоида атомы последнего прилипают к поверхности зерна и захватывают ближайшие электроны, что приводит к созданию определенной концентрации положительных дырок в заполненной зоне галоида серебра. Крупинка металла теряет при этом электроны, переходящие в вакантные состояния, появившиеся в заполненной зоне. Положительные ионы могут затем перейти из крупинки в междоузлия в зернах галоида серебра[1]).

Вычислим теперь соответствующие значения концентраций n_i и n_e ионов и электронов в кристалле соли, находящемся в равновесии как с металлом, так и с газом. Свободная энергия электронного газа может быть определена выражением (см. гл. V, разд. 2)

$$F_e(n_e) = -n_e kT\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} + \ln\frac{V}{n_e} + 1\right],$$

а производная от нее равна

$$F'_e(n_e) = -kT\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} + \ln\frac{V}{n_e}\right].$$

Свободная энергия ионов в междоузлиях равна

$$F_i(n_i) = -kT\ln\frac{N!}{n_i!(N-n_i)!},$$

где N — число положений в междоузлиях.

Обозначим через $\Delta F_{\text{мет.}}$ изменение свободной энергии системы при переходе одного из атомов из металла в междоузлие кристалла соли (пренебрегая при этом изменениями F_e и F_i). Пусть, далее, $\Delta F_{\text{газ}}$ — изменение свободной энергии системы при образовании

[1]) Аналогичные представления о механизме реакции серебра с галоидами были развиты Вагнером [1].

новой пары ионов на поверхности кристалла соли при реакции одного из атомов газовой фазы с одним из атомов металла, занимающих положения в междоузлиях кристалла соли.

Если соль находится в равновесии с металлом или с газом, то переход иона, занимающего положение в междоузлии, и электрона из соли в металл или из соли в газ не должен сопровождаться изменением свободной энергии системы. Отсюда следует, что

$$\Delta F + F_i'(n_i) + F_e'(n_e) = 0$$

или

$$\frac{n_i n_e}{VN} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\Delta F/kT}. \qquad (14)$$

Для установления соотношения между числами n_i и n_e следует, далее, сделать некоторые предположения о числе вакантных узлов решетки. Предположим, например, что кристалл соли при отсутствии в нем примесей является чисто ионным проводником, так что имеющиеся в нем электроны обязаны своим происхождением избыточным атомам. В таком случае число вакантных узлов решетки равно $n_i - n_e$. Свободная энергия должна иметь минимум по отношению к изменениям числа вакантных узлов, откуда следует, что

$$F_i'(n_i) + F_i'(n_i - n_e) + W = 0,$$

где W — энергия, необходимая для образования одного вакантного узла решетки и одного иона в междоузлии. Таким образом,

$$\frac{n_i(n_i - n_e)}{N^2} = e^{-W/kT}. \qquad (15)$$

Величина $\Delta F_{\text{мет.}}$ представляет собой энергию, необходимую для перевода одного атома из металла в междоузлие кристалла соли; если атом в междоузлии диссоциирован, то можно положить

$$\Delta F_{\text{мет.}} = W_i + W_e, \qquad (16)$$

где W_i — работа, необходимая для перевода одного иона из металла в междоузлие кристалла соли, а W_e (равное $\varphi - \chi$, см. гл. III, разд. 3) — работа перевода электрона из металла в зону проводимости соли.

Величину $\Delta F_{\text{газ}}$ следует проанализировать более подробно. Переход одной из молекул газовой фазы в кристалл соли может привести к появлению в нем нескольких атомов в междоузлиях. Например, если речь идет о молекулярном кислороде (O_2), а продуктом реакции окисления является Cu_2O, то каждая молекула кислорода образует два иона кислорода O^{--} и соответственно четыре вакантных узла для ионов металла (см. гл. V, разд. 4).

Предположим, что в единице объема газа содержится n_g молекул и что каждая из этих молекул может образовать s ионов в междоузлиях кристалла закиси. В таком случае

$$s\Delta F_{\text{газ}} = -F'_{\text{газ}}(n_g) + E,$$

где E — энергия, необходимая для диссоциации молекулы и образования атомов в междоузлиях. Отсюда

$$\Delta F_{\text{газ}} = \frac{E}{s} + kT\left[\ln\left(\frac{1}{n_g}\right)^{1/s} + \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2s}\right].$$

Окончательно получаем из (14)

$$\frac{n_i n_e}{VN} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2(1+1/s)} n_g^{1/s} e^{-E/skT}. \qquad (17)$$

Поскольку n_g пропорционально давлению газа p, то $n_i n_e$ пропорционально $p^{1/s}$.

Вагнер и Гаммен [9] определили содержание кислорода в закиси меди при 1000° С и различных давлениях кислорода. Чистая закись меди, как мы уже отмечали, обладает весьма незначительной ионной проводимостью, так что можно положить

$$n_i \approx n_e.$$

В таком случае следует ожидать, что концентрация кислорода в Cu_2O будет меняться пропорционально $p^{1/8}$. Вагнер установил, что в действительности концентрация кислорода в Cu_2O примерно пропорциональна $p^{1/5}$, в то время как электропроводность [8] пропорциональна $p^{1/7}$. Это различие он приписал неполноте диссоциации или, скорее, тому обстоятельству, что расположение ионов и электронов в кристалле не является вполне беспорядочным в том смысле, как это предполагается теорией сильных электролитов Дебая — Гюккеля.

Если численные значения величин $\Delta F_{\text{мет.}}$ и $\Delta F_{\text{газ}}$ очень близки друг к другу, так что n_e и n_i почти постоянны во всем объеме кристалла соли, то соотношение (14) может быть использовано для оценки константы скорости реакции. Возвращаясь к выражению (11), определяющему плотность тока, мы можем считать теперь θ_e, θ_i и σ постоянными; в результате интегрирования получаем

$$jx = \theta_e\theta_i\sigma\frac{kT}{e^2}\ln\frac{(n_e n_i)_{\text{газ}}}{(n_e n_i)_{\text{мет.}}} = \frac{\theta_e\theta_i\sigma}{e^2}(\Delta F_{\text{мет.}} - \Delta F_{\text{газ}}).$$

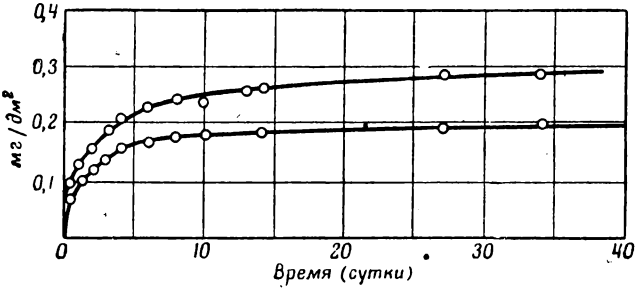
Константа скорости реакции равна, таким образом,

$$\frac{\theta_e\theta_i\sigma\Omega\Delta F}{e^2}, \qquad (18)$$

где ΔF — энергия, высвобождающаяся при реакции и приходящаяся на один атом металла.

Приложения формулы (18) к различным конкретным случаям даны в книге Иоста [10].

Перейдем теперь к рассмотрению таких металлов, которые не окисляются на воздухе. Некоторые металлы, например алюминий, покрываются на воздухе тонкой защитной пленкой; это значит, что слой окиси, образующийся на поверхности, достигает в этом случае определенной толщины, после чего его дальнейший рост прекращается, разумеется, при условии, что он остается неповрежденным (фиг. 105). Предположим, что этот слой состоит из такой окиси, которая, подобно ZnO, при нормальных давлениях кислорода не содержит какого-либо избытка кислорода. Если это так, то реакция окисления может итти только в том случае, если атомы



Фиг. 105. Образование окиси алюминия на слое алюминия в воздухе при комнатной температуре (по данным Вернона).

металла будут переходить из металла в слой образующейся окиси, диффундировать через этот слой и реагировать затем с кислородом на свободной поверхности слоя.

Выше было показано [см. (14) и (16)], что концентрация атомов в междоузлиях кристалла окиси определяется величиной энергии $W_i + W_e$, необходимой для перевода одного иона и одного электрона из металла в окись. Если эта энергия чересчур велика, то растворимость металла в окиси будет ничтожной и слой окиси расти не будет. Могут, однако, иметь место такие условия, при которых W_e велико по сравнению с W_i, причем W_i достаточно мало, чтобы ионы металла время от времени могли переходить из металла в положения в междоузлиях слоя окиси, тогда как W_e чересчур велико для того, чтобы имела место сколько-нибудь заметная термоионная эмиссия из металла в окись. Мотт [11] предположил, что если в этом случае пленка окиси достаточно тонка, то электроны могут проходить через нее посредством квантовомеханического туннельного эффекта; таким образом, возможен переход электронов из металла к границе раздела между слоем окиси и кислородом без какой-либо тепловой энергии активации.

Можно показать, что при $W_e \sim 1$ eV максимальная толщина слоя, через который проникновение электронов возможно путем

туннельного эффекта, равна примерно 40 Å. Образование слоя такой толщины соответствовало бы приросту в весе 0,075 мг Al_2O_3 на каждый квадратный дециметр поверхности алюминия. Наблюдаемое на опыте увеличение в весе составляет 0,2 мг на 1 $дм^2$, т. е. оказывается величиной того же порядка; небольшое расхождение может быть отнесено за счет шероховатостей металлического покрытия.

Из излагаемой теории следует, что такие защитные пленки окислов, образующиеся на поверхности металлов, должны вести себя как изоляторы по отношению к электронным токам, текущим между окисленным металлом и электродом, наложенным на пленку окиси, если приложенная разность потенциалов очень мала.

2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Под восстановлением полярного кристалла мы подразумеваем его разложение на металл и электроотрицательную компоненту. Выше нами были рассмотрены два примера реакций такого типа: фотохимическое восстановление галоидов серебра и восстановление зерен галоида серебра проявителем. В этом разделе мы попытаемся изложить некоторые общие соображения, касающиеся процессов восстановления полярных кристаллов.

Можно различать следующие типы реакций восстановления:

I. *Восстановление окисей водородом.* Мы предполагаем, что такая реакция протекает следующим образом: водород реагирует с кислородом на свободной поверхности окиси, образуя молекулы воды, которые переходят затем в газовую фазу. Ионы металла и электроны, остающиеся при этом в окиси, образуют атомы в междоузлиях, которые, повидимому, диссоциируют на ионы и электроны и диффундируют вглубь кристалла. Таким образом, кристалл окиси содержит как бы „газ“ из атомов в междоузлиях, плотность которого постепенно возрастает до тех пор, пока не начинается образование ядер металла на поверхности окиси или на поверхностях внутренних трещин. По мере постепенного удаления атомов поверхностного слоя размеры ядер будут увеличиваться.

В случае любой реакции, первичной стадией которой является удаление атомов поверхностного слоя, приводящее к наличию в кристалле лишних атомов металла, скорость реакции должна быть пропорциональной размерам поверхности и не должна зависеть от количества образовавшегося металла, за исключением того случая, когда выделение металла может вызвать разрушение кристалла и образование в нем новых поверхностей.

II. Если, однако, граница раздела между восстанавливаемым веществом и восстановительной средой находится в равновесии в том смысле, как это предполагалось выше, то *скорость реакции будет зависеть от количества присутствующего металла.* Пусть при

равновесии с восстанавливающей средой кристалл содержит n_1 атомов в междоузлиях на 1 см^3, а при равновесии с металлом — n_2 таких атомов. Рассмотрим одно из ядер металла; обозначим концентрацию атомов в междоузлиях на расстоянии r от этого ядра через $n(r)$. В таком случае поток атомов к ядру за 1 сек определится выражением

$$j = -4\pi r^2 D \frac{\partial n(r)}{\partial r},$$

где D — коэфициент диффузии. Если r_0 — радиус ядра, то, интегрируя это выражение от r_0 до бесконечности, получаем

$$\frac{j}{4\pi \cdot v} = D(n_1 - n_2).$$

Отсюда следует, что число атомов j, присоединяющихся к ядру за 1 сек, равно

$$4\pi r_0 D(n_1 - n_2).$$

Скорость реакции возрастает, таким образом, как по мере увеличения числа ядер, так и с увеличением их размеров. Скорость роста отдельного ядра определяется выражением

$$\frac{dr_0}{dt} = \frac{D(n_1 - n_2)\Omega}{r_0},$$

приводящим к параболическому закону

$$r_0 = \text{const}\sqrt{t}$$

для зависимости радиуса ядра r_0 от времени t.

III. *Восстановление галоидов с помощью проявителя.* Реакции этого типа уже были рассмотрены нами выше. Мы предполагаем, что в этом случае действие восстанавливающей среды сводится прежде всего к передаче электрона уже имеющемуся ядру металла. Восстановители этого типа следует отличать от таких восстановителей, которые воздействуют непосредственно на электроотрицательную компоненту.

IV. *Фотохимическое восстановление.* Мы видели, что, для того чтобы такой процесс восстановления мог иметь место, свет должен высвободить электрон и положительную дырку. Электрон перемещается при этом по направлению к крупинке металла и притягивает к ней подвижные ионы, находящиеся в междоузлиях; положительная дырка перемещается по направлению к поверхности кристалла и превращает отрицательный ион в атом, который может затем покинуть кристалл.

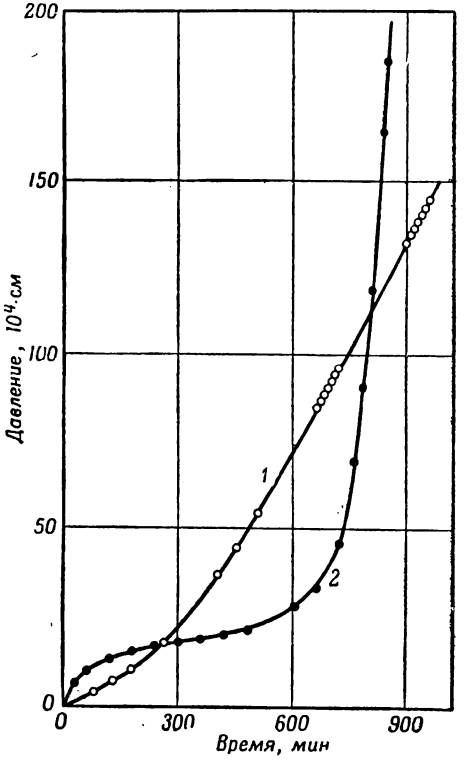
V. *Реакции, катализаторами которых являются присутствующие ядра металла.* Примером реакций такого типа могут служить реакции восстановления азидов металлов при нагревании [13, 14] (примерно при 100° С). При нагревании этих веществ

сперва имеет место очень медленное выделение азота; затем, по прошествии некоторого промежутка времени, образуются ядра металла и скорость реакции очень резко возрастает (фиг. 106, кривая *2*). При восстановлении азида калия ускорение реакции наблюдается только в том случае, если опыт проводится в парах калия [12]; в противном случае скорость испарения ядер металла равна скорости их образования (кривая *1*). Это свидетельствует о том, что ускорение реакции связано с присутствием ядер металла. В случае азида бария скорость роста ядер была определена экспериментально; при этом было установлено, что она подчиняется уравнению

$$\frac{dr}{dt} = A,$$

где A при данной температуре постоянно, а с изменением температуры меняется по закону

$$A = A_0 e^{-W/RT},$$
$$W \sim 23\,000 \text{ кал}.$$



Фиг. 106. Давление азота, выделяемого KN_3:

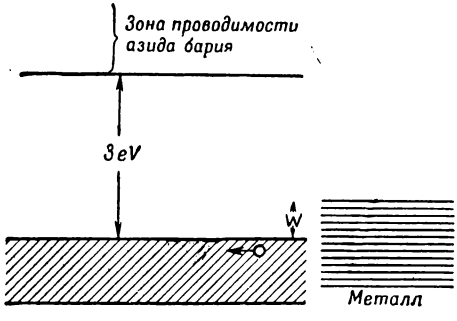
1—в вакууме при 341° С; *2*—в парах калия при 249° С.

Азиды металлов могут быть восстановлены путем облучения ультрафиолетовым светом при комнатной температуре; при этом также имеет место образование ядер металла и выделение азота [13]. Можно полагать, что механизм этой реакции аналогичен механизму реакций восстановления галоидов серебра. Если это так, то азиды должны быть ионными проводниками при комнатной температуре и тем более при 100° С. Можно предполагать также, что подвижными в этом случае являются ионы металла.

Подобно фотохимическим реакциям, реакция восстановления азидов при нагревании идет путем присоединения электронов к ядрам металла и образования положительных дырок, которые могут диффундировать к поверхности. Оба эти процесса будут осуществляться на границе раздела между металлом и солью, если

энергия, отвечающая верхнему краю заполненной зоны, настолько велика, что энергия активации W (фиг. 107), необходимая для перевода электрона из заполненной зоны в металл, приобретает не слишком большие значения. Можно думать, что это имеет место в случае азидов, у которых отрицательный ион неустойчив.

Рассматриваемый нами процесс заключается, таким образом, в следующем. На границе раздела между металлом и солью электрон переходит от иона азида N_3^- в металл; соответствующая энергия активации, согласно опытным данным, составляет 23 ккал. Появляющаяся при этом положительная дырка переходит на поверхность и отбирает здесь электрон у иона N_3^-; в результате образуется радикал N_3, который может затем покинуть кристалл и диссоциировать. Заряженная крупинка металла притягивает ион металла из междоузлия решетки соли, в результате чего размеры ее увеличиваются.



Фиг. 107. Схема энергетических уровней азида бария, находящегося в контакте с металлическим барием.

Следует сделать два замечания относительно предполагаемого механизма перечисленных выше пяти типов реакций восстановления. Во всех случаях предполагается, во-первых, что соль является ионным проводником и, во-вторых, что электроотрицательная компонента выделяется из соли через ее свободную поверхность, а не через поверхность раздела между металлом и солью.

Образование ядер

Механизм образования ядер металла в зернах фотографических эмульсий был рассмотрен нами в гл. VII, разд. 4; при этом было показано, что он существенным образом зависит от наличия примесей на поверхности зерен. Мы отметили также, что скрытое изображение образуется значительно легче в том случае, когда концентрация электронов в зерне достигает некоторого определенного значения, так как при малых концентрациях электронов очень маленькое ядро (состоящее из 3 или 4 атомов) может раствориться сразу же после того, как оно образуется, в то время как ядра бо́льшего размера оказываются вполне устойчивыми.

Помимо этих результатов, теоретическому объяснению в настоящее время поддаются лишь результаты работ, посвященных изучению образования ядер металла при восстановлении азидов.

Установлено [15], что при восстановлении азида бария путем нагревания число N образующихся ядер пропорционально t^3. Отсюда следует, что

$$\frac{dN}{dt} = \text{const} \cdot t^2. \tag{19}$$

Постоянная, входящая в это уравнение, оказывается структурно-чувствительной величиной; ядра образуются преимущественно вдоль трещин. Мы предполагаем, что до появления ядер металла или же на большом расстоянии от какого-либо ядра имеет место постепенное выделение азота; этому процессу отвечает некоторая постоянная скорость образования атомов бария в междоузлиях, диффундирующих затем в глубь кристалла. Из (19) следует, что если два таких атома встретятся друг с другом в каком-либо благоприятном месте поверхности, то это положит начало образованию ядра металла [16], механизм дальнейшего роста которого описан нами выше.

Дополнение ко второму изданию

Окисление металлов. В разд. 1 настоящей главы нами был исследован параболический закон роста слоев окиси на поверхности металлов, наблюдающийся при высоких температурах; далее был рассмотрен также механизм образования защитных пленок окислов на поверхности таких металлов, как алюминий и хром. Хотя, насколько можно судить в настоящее время, предложенный механизм вполне возможен с теоретической точки зрения, более подробное рассмотрение этого вопроса показывает, однако, что он является не единственным механизмом, объясняющим ограниченный рост слоя окиси на поверхности этих металлов. Причина прекращения роста слоя окиси заключается в затрудненности перехода ионов металла через окись. Анализ этого вопроса был дан Моттом [17] и несколько ранее Вервеем [18]. Гунтершульце и Бетц [19], изучая электролитическое образование пленок окислов на поверхности алюминия, нашли, что ионный ток J зависит от поля F в слое окиси согласно уравнению (F дано в вольтах)

$$J = \alpha e^{\beta F}.$$

Здесь $\alpha^{-1} = 2{,}75 \cdot 10^{16}$, если ток измеряется в μA/см^2, или $0{,}92 \cdot 10^{13}$ в эл.-ст. ед. Если F выражено в V/см, то $\beta = 4{,}2 \cdot 10^{-6}$. В случае слабых полей ($\beta F \sim 1$) ток очень мал. Мотт предложил следующее объяснение этого явления, несколько отличное от первоначального объяснения Вервея.

Предположим, что при переходе из металла в междоузлие решетки окиси ион алюминия должен преодолеть потенциальный барьер высотой U, находящийся на расстоянии a от исходного положения иона в металле. При наличии поля F высота барьера становится равной $U - qaF$, где q — заряд иона. Плотность тока может быть в таком случае определена выражением

$$J = Nq\nu e^{-(U - qaF)/kT},$$

где N — число атомов, приходящееся на 1 см^2 поверхности алюминия, а ν — частота колебаний атомов. Сопоставляя это выражение с наблюдаемыми значениями постоянных α и β, получаем

$$\frac{qa}{kT} = \beta, \quad U = kT \ln\left(\frac{Nq\nu}{\alpha}\right).$$

Полагая $N \sim 10^{15}$ см$^{-2}$, $q = 3e$, $\nu = 10^{12}$ сек$^{-1}$ и $kT = 0{,}025$ eV, находим $U = 1{,}8$ eV, $a = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ см.

Эти результаты имеют вполне разумный порядок величины.

Полагая объем Ω, приходящийся в окиси на один ион алюминия, равным $2{,}7 \cdot 10^{-23}$ см^3, получаем для скорости роста слоя окиси выражение

$$\frac{dx}{dt} = N\Omega\nu e^{-U/kT} e^{aqF/kT} = 2 \cdot 10^{-26} e^{\beta F}$$

при комнатной температуре.

Теория, предложенная Моттом для объяснения образования защитных пленок в атмосферных условиях, основана на предположении, что электроны могут проходить свободно через эти тонкие пленки в зону проводимости окиси либо посредством туннельного эффекта, либо (что менее вероятно) в результате термоионной эмиссии. На границе раздела между окисью и воздухом эти электроны соединяются затем с адсорбированными атомами кислорода. При этом в слое окиси возникает разность потенциалов V порядка нескольких электрон-вольт; как легко убедиться, V не зависит от толщины слоя x. Напряженность поля в слое равна V/x, а скорость роста слоя dx/dt:

$$\frac{dx}{dt} = N\Omega\nu e^{-U/kT} e^{aqV/kTx}.$$

Равновесное значение толщины слоя может быть оценено на основании следующих соображений. Обычно считается, что рост слоя прекратился, если одноатомный слой добавляется к нему за время порядка 10^5 сек, так что $dx/dt \sim 10^{-13}$; $N\Omega\nu$ — порядка 10^4, откуда

$$U - aq\frac{V}{x} \sim kT \ln 10^{17}.$$

Отсюда может быть определено критическое значение толщины слоя окиси

$$x = \frac{Vaq}{U - 39\,kT}.$$

За исключением V, все величины, входящие в эту формулу, можно считать известными. Измеряя V в вольтах, получаем

$$x = \frac{6 \cdot 10^{-8} V}{(1 - T/530)} \text{ см}.$$

При комнатной температуре это дает величину порядка $V \cdot 10^{-7}$ см полагая V равным, например, 3V, получаем $x = 30$Å. Этот результат находится в хорошем согласии со значением толщины слоя окиси, образующегося в сухом воздухе, определенным недавно Кабрера и Хамоном [20] с помощью оптического метода. Кабрера, Терриен и Хамон [21] нашли также, что при освещении ультрафиолетовым светом толщина слоя может быть увеличена примерно на 50%. Возможное объяснение этого эффекта заключается в том, что фотоэдс увеличивает V.

Кабрера и Хамон [20] исследовали также температурную зависимость толщины слоя x. При этом было установлено, что предельное значение толщины слоя возрастает по мере повышения температуры; при 100° С оно примерно в 2 раза превышает значение x при 10° С, в то время как при температурах, лежащих выше 300° С, скорость роста велика и возрастает, повидимому, беспредельно.

Гульбранзен и Вайзинг [22] показали также, что в области 350—450° С скорость окисления следует параболическому закону и, как и следовало ожидать, не зависит от температуры.

Основное возражение, которое может быть выдвинуто против изложенной здесь теории, заключается в том, что под N мы подразумевали общее число атомов металла, приходящееся на единицу поверхности. В действительности же в каждый данный момент времени могут перемещаться только некоторые атомы металла, расположенные особо благоприятным образом. Теоретическое исследование вопроса показывает, что учет этого обстоятельства не должен привести к формальному изменению теории, но что толкование энергии активации U при этом становится значительно более сложным.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Wagner, Zs. f. phys. Chem. (B), **21**, 25 (1933); **32**, 459 (1933).
2. G. Tammann, Zs. f. anorg. Chemie **111**, 78 (1920).
3. N. B. Pilling and R. E. Bedworth, Journ. Inst. of Metals **29**, 529 (1923).
4. C. Wagner und K. Grünewald, Zs. f. phys. Chem. (B), **40**, 455 (1938).
5. H. Carpenter and J. M. Robertson, Metals, Oxford, 1939.
6. W. H. J. Vernon, Trans. Farad. Soc. **23**, 117 (1927).
7. J. S. Dunn, Proc. Roy. Soc. (A), **111**, 203 (1926).
8. J. Gundermann und C. Wagner, Zs. f. phys. Chem. (B), **37**, 155 (1937).
9. C. Wagner und H. Hammen, Zs. f. phys. Chem. (B), **40**, 197 (1938).
10. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, Dresden, 1937.
11. N. F. Mott, Trans. Farad. Soc. **35**, 1175 (1939); **36**, 472 (1940).
12. W. E. Garner and D. J. B. Marke, Journ. Chem. Soc. 657 (1936).
13. W. E. Garner and I. Maggs, Proc. Roy. Soc. (A), **172**, 299 (1939).
14. W. E. Garner, Science Progress **33**, 209 (1938).
15. A. Wischin, Proc. Roy. Soc. (A), **139**, 314 (1939).
16. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), **139**, 326 (1939).
17. N. F. Mott, Journal de chimie physique **44**, 172 (1947); Trans. Farad. Soc. **43**, 429 (1947).
18. E. J. Verwey, Physica **2**, 1059 (1935).
19. A. Guntersch ultze und H. Betz, Zs. f. Phys. **92**, 367 (1934).
20. N. Cabrera et J. Hamon, Compt. Rend. **224**, 1713 (1947).
21. N. Cabrera, N. Terrien et J. Hamon, Compt. Rend. **224**, 1558 (1947).
22. E. A. Gulbransen and W. S. Wysing, Journ. Phys. and Colloid. Chemistry **57**, 1087 (1947).

Дополнение

ЗНАЧЕНИЯ ИОННЫХ РАДИУСОВ (в см · 10^{-8})

В помещенной ниже таблице приведены значения ионных радиусов по данным Паулинга [1] (верхние строчки) и Гольдшмидта [2] (нижние строчки). Данные Паулинга получены путем квантово-механических расчетов на основании экспериментальных значений некоторых ионных констант; данные Гольдшмидта вычислены по значениям расстояний между ионами в кристаллах в предположении, что ионы ведут себя подобно упругим шарикам.

а) Ионы с 8 или 2 внешними электронами

						IV	V	VI	VII
		H^-	Li^+	Be^{++}	B^{+++}	C	N	O	F
		2,08	0,60	0,31	0,20	0,15	0,11	0,09	0,07
		1,27	0,78	0,34	...	0,2	0,1—0,2	...	...
						IV	V	VI	VII
N^{---}	O^{--}	F^-	Na^+	Mg^{++}	Al^{+++}	Si	P	S	Cl
1,71	1,40	1,36	0,95	0,65	0,50	0,41	0,34	0,29	0,26
...	1,32	1,33	0,98	0,78	0,57	0,39	0,03—0,4	0,34	...
						IV	V	VI	VII
P^{---}	S^{--}	Cl^-	K^-	Ca^{++}	Sc^{+++}	Ti	V	Cr	Mn
2,12	1,84	1,81	1,33	0,99	0,81	0,68	0,59	0,52	0,46
...	1,74	1,81	1,33	1,06	0,83	0,64	0,4	0,3—0,4	...
						IV	V	VI	VII
As^{---}	Se^{--}	Br^-	Rb^+	Sr^{++}	Y^{+++}	Zr	Nb	Mo	Ma
2,22	1,98	1,95	1,48	1,13	0,93	0,80	0,70	0,62	...
...	1,91	1,96	1,49	1,27	1,06	0,87	0,69	...	...

[1] L. Pauling, Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 765 (1927).
[2] V. M. Goldschmidt, Norske Vid. Akad. Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. № 2 (1926); Chem. Ber. **60**, 1263 (1927).

– Продолжение

						IV			
Sb^{---}	Te^{--}	I^{-}	Cs^{+}	Ba^{++}	La^{+++}	Ce			
2,45	2,21	2,16	1,69	1,35	1,15	1,01			
...	2,11	2,20	1,65	1,43	1,22	1,02			

б) Ионы с 18 внешними электронами

			IV	V	VI	VII
Cu^{+}	Zn^{++}	Ga^{+++}	Ge	As	Se	Br
0,96	0,74	0,62	0,53	0,47	0,42	0,39
...	0,83	0,62	0,44	...	0,3—0,4	...
			IV	V	VI	VII
Ag^{+}	Cd^{++}	In^{+++}	Sn	Sb	Te	I
1,26	0,97	0,81	0,71	0,62	0,56	0,50
1,13	1,03	0,92	0,74	...	...	...
			IV	V	VI	
Au^{+}	Hg^{++}	Tl^{+++}	Pb	Bi	Po	
1,37	1,10	0,95	0,84	0,74	...	
...	1,12	1,05	0,84	...	...	

в) Ионы с 18 + 2 внешними электронами

Tl^{+}	Pb^{++}
1,44	1,21
1,49	1,32

г) Ионы переходных элементов

Mn^{++}	Fe^{++}	Co^{++}	Ni^{++}	Cu^{++}	Cr^{+++}	Fe^{+++}
0,80	0,75	0,72	0,69	...	...	...
0,91	0,83	0,82	0,78	1,01	0,65	0,67

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Введение 7

Глава I. **Идеальная ионная решетка** 9
1. Введение 9
2. Силы сцепления в ионных кристаллах; теория 9
3. Силы сцепления; сравнение с опытом 15
4. Полярная и гомеополярная связь 17
5. Диэлектрическая постоянная 19
А. Поляризуемость ионов 19
Б. Диэлектрическая постоянная в статических полях . . . 29
6. Колебания решетки в ионных кристаллах 33
Литература 36

Глава II. **Дефекты решетки в тепловом равновесии** 38
1. Различные типы дефектов в решетке 38
2. Степень беспорядка; подробные формулы 42
3. Диффузия дефектов решетки 46
4. Электролитическая проводимость полярных кристаллов . . 50
5. Ионная проводимость и теория дефектов в кристалле . . . 54
6. Подвижность и энергия активации 59
7. Теоретический расчет энергии активации 71
8. Кристаллы с аномально высокой ионной проводимостью . . 77
9. Дополнение. Теоретический вывод соотношения Эйнштейна между подвижностью v и коэфициентом диффузии D заряженной частицы 78
Литература 79

Глава III. **Электроны в полярных кристаллах** 80
1. Электроны в периодическом поле 80
2. Методы описания сил сцепления в твердых телах; атомная модель (Гейтлер — Лондон) и модель объединенных электронов (Блох) 81
Положительные дырки 84
3. Электроны в полярных кристаллах 85
4. Положительные дырки в ионных кристаллах 91
5. Захват электронов неоднородностями кристаллической решетки 98
А. Захват электронов дефектами решетки 98
Б. Поверхностные уровни 104
В. Захват электронов идеальной кристаллической решеткой по Ландау 104

6. Поглощение света неметаллами 107
7. Поглощение щелочно-галоидных кристаллов в ультрафиолетовой области 112
8. Спектры поглощения других полярных кристаллов 119
9. Спектры поглощения, обусловленные примесями и захватом электронов 121
10. Абсолютное значение коэфициента поглощения 122
11. Фотопроводимость 123
12. Средняя длина свободного пробега электрона в изоляторе 124
Литература 129

Глава IV. **Центры окрашивания в щелочно-галоидных соединениях и связанные с ними явления** 131

1. Кристаллы нестехиометрического состава 131
2. Модель центров окрашивания 133
3. Спектр поглощения электрона, захваченного вакантным узлом решетки 136
4. Фотопроводимость изолирующих кристаллов 139
5. Сдвиг фотоэлектронов 146
А. Щелочно-галоидные кристаллы с центрами окраски . . 146
Б. Фотоэлектроны в других кристаллах 154
6. Температурная зависимость фототока 156
А. Щелочно-галоидные кристаллы 156
Б. Другие изолирующие кристаллы 160
7. Перемещение F-центров 162
8. Кристалл в тепловом равновесии с паром 166
9. Образование F-центров из U-центров 170
Литература 175

Глава V. **Полупроводники и изоляторы** 176

1. Различные типы полупроводников 176
2. Изменение проводимости с температурой 181
3. Соотношение между тепловой и оптической энергиями активации 185
4. Обсуждение некоторых экспериментальных данных, касающихся полупроводников 187
5. Подвижность электронов в полупроводниках 192
6. Контакт металла с изолятором 193
7. Контакт металла с полупроводником 199
8. Выпрямление на границе между металлом и полупроводником 202
9. Вторичные фототоки в изоляторах 211
10. Фототок в полупроводниках 214
11. Фотоэлектродвижущие силы и свойства вентильных фотоэлементов 218

12. Проводимость в очень сильных полях 221
13. Пробой диэлектриков 222
Литература 226

Глава VI. **Люминесценция и рассеяние энергии** 229

1. Введение 229
2. Затухание послесвечения 235
3. Рассеяние энергии в виде тепла. Условия возникновения люминесценции и зависимость флуоресценции от температуры 246
4. Нефотопроводящие фосфоры, активированные примесями. Щелочно-галоидные фосфоры, активированные таллием . . 250
Литература 253

Глава VII. **Фотохимические процессы в галоидах серебра и скрытое фотографическое изображение** 254

1. Фотохимическое восстановление галоидов серебра 254
2. Явление „видимого потемнения“. 256
3. Скорость роста крупинок серебра 260
4. Скрытое изображение 262
5. Химическое проявление 263
6. Размеры скрытого изображения 266
7. Влияние низких температур на образование скрытого изображения 267
8. Влияние температуры на первичный процесс 270
9. Сенсибилизация красителями 270
10. Эффект Гершеля 272
11. Нарушение закона взаимности 274
12. Дополнение 276
Литература 277

Глава VIII. **Процессы, связанные с переносом ионов и электронов** 279

1. Окисление металлов 279
2. Восстановление ионных кристаллов 293
Образование ядер 296
Литература 299

Дополнение. **Значения ионных радиусов (в см $\cdot 10^{-8}$)** 300

Редактор *Л. В. Гессен*
Технический редактор *Е. С. Герасимова* Корректор *А. Ф. Алябьев*

Сдано в производство 12/VI 1950 г. Подписано к печати 11/VIII 1950 г. А-06631.
Бумага $60\times92^{1}/_{16}=9{,}5$ бум. л. 19 печ. л. Уч.-издат. л. 20,1. Издат. № 2/914. Зак. № 1686.

4-я типография им. Евг. Соколовой Главполиграфиздата при Совете Министров СССР.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

Отпечатано с набора в типолитографии ЛО изд-ва ЦК ВЛКСМ „Молодая Гвардия“. Зак. 992.