

## О ФОТОПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ

A. L. Юз, Вашингтон, США \*

## I. Введение

Особый случай фотопроводимости, о котором идет речь в этой статье, относится к электрической проводимости некоторых изолирующих кристаллов при соответствующем освещении. Следует отметить, что внимание исследователей, работающих в области фотоэлектричества, было сосредоточено почти исключительно на внешнем фотоэффекте; фотопроводимость же, не менее интересная сторона фотоэлектричества, оставалась в пренебрежении. Многое из того, что известно относительно фотопроводимости в кристаллах, должно быть отнесено к блестящим и систематическим работам Поля и его сотрудников в Геттингене.

Фотопроводимость соприкасается со многими другими областями физики. Она тесно связана с определенными оптическими свойствами кристаллов. Являясь важным источником получения данных о кристаллической структуре, фотопроводимость приобретает особенное значение при классификации свойств кристалла и их разделении на „структурно-чувствительные“ и „структурно-нечувствительные“. Это подтверждалось частыми упоминаниями о фотопроводимости на Лондонской конференции по твердому состоянию, происходившей в 1934 г.<sup>1</sup>. Окрашенный кристалл является собой модель „разбавленного металла“, которая представляется в виде твердого тела, содержащего достаточное число электронов, чтобы проводить ток, но в то же время не на столько много, чтобы быть непрозрачным при оптических измерениях. Исследование фотопроводимости дало много результатов, еще до сих пор не получивших удовлетворительного объяснения в свете наших современных знаний о кристаллическом состоянии. Наконец, в фотопроводимости мы имеем пример непрерывного изменения в развитии определенной отрасли науки: десять лет назад главной целью изучения фотоэлектрических явлений был вопрос о квантовом выходе, т. е. о числе электронов, срываемых одним квантлом поглощенного света: ныне фотопроводимость следует рассматривать иначе — именно,

\* A. L. Hughes, Rev. Modern. Phys. 8, 294, 1936. Перевод и обработка А. С. Топорца. Вставки, сделанные переводчиком, заключены в квадратные скобки.

как одно из средств подхода к разрешению проблемы о природе кристалла.

## II. ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ДО 1932 Г.

Наиболее полный обзор фактов, установленных до 1932 г., дан в нашей монографии о фотопроводимости<sup>2, 3</sup>. Здесь же будет дан обзор только тех результатов, которые необходимы для ознакомления с терминологией и методами, описываемыми в настоящей статье. Проводимость кристаллов измеряется следующим образом: к двум электродам (графит или платина), соприкасающимся с кристаллом, приложено напряжение, и образующийся ток регистрируется быстродействующим электрометром. (Одним электрометром может быть измерена обширная область токов, если шунтировать его комплектом высокоомных сопротивлений от  $10^6$  до  $10^{11} \Omega$ .) Ток может быть изучен как функция одной или нескольких переменных: приложенного напряжения, интенсивности света, его частоты, температуры и предыдущей истории кристалла. Гудден и Поль сделали значительный шаг вперед, когда нашли, что вместе с первичным фотоэлектрическим током может существовать вторичный ток. В противоположность первичному фотоэлектрическому току, вторичный ток характеризуется сильным эффектом гистерезиса. Первичный фотоэлектрический ток есть прямой результат поглощения кванта внутри кристалла; вторичный же есть результат возрастания (обычно прогрессивного) проводимости кристалла, происходящего от первичного фотоэлектрического тока. В некоторых случаях он может превышать первичный фотоэлектрический ток в тысячу или более раз; он прекращается в темноте (весьма поучительное сообщение о вторичных токах дает Лефельд.<sup>4</sup>) Обычно первичный фотоэлектрический ток нарастает с приложенным напряжением: в некоторых кристаллах, при достаточно высоком напряжении, может быть достигнут ток насыщения. Когда насыщение достигнуто, заряды, отделяемые фотоэлектрически, проходят весь путь между электродами; до насыщения же поле недостаточно, чтобы прогонять их по всему пути до электродов. Таким образом был найден квантовый выход в некоторых кристаллах алмаза и цинковой обманки; оказалось, что на каждый поглощенный квант приходится по одному электрону и одному положительному заряду, разделенным друг от друга и двигающимся к соответствующим электродам. Первичный фотоэлектрический ток состоит из двух частей: электронного первичного тока, который соответствует движению электронов по направлению к аноду, и положительного первичного тока, который осуществляется передвижение к катоду положительных зарядов, остающихся там, где освободился электрон при поглощении кванта. Когда оба протекают одновременно, — мы имеем полный первичный фотоэлектрический ток. При некоторых условиях (низкая температура, почти идеальная решетка) первичный ток образуют только электроны; положительные заряды остаются неподвижными и образуют пространственный положительный заряд. Говорят, что кристалл возбужден, о чем можно судить по изменению его свойств. Спектр поглощения

такого кристалла меняется так, что поглощение его на длинноволновой стороне полосы больше, чем прежде. Он приобретает временно чувствительность к красным и инфракрасным лучам; в случае большого электронного тока эта чувствительность сохраняется достаточно долго. Остающиеся после отщепления электронов положительные заряды можно заставить двигаться, подогревая кристалл. Во избежание помех, возникающих от образования пространственного заряда, принято освещать кристалл одновременно с фотоэлектрически активным светом, светом красным и инфракрасным. Нельзя считать, что положительные ионы, как таковые, двигаются по направлению к катоду. Правильнее думать, что это естьнейтрализация положительного заряда электроном, движущимся к нему от ближайшего места в остальной решетке; при этом новый положительный заряд скользит дальше к катоду повторением этого процесса. Полное отсутствие положительного первичного тока обнаруживается только при специальных условиях; обычно считают, что имеется некоторое спонтанное течение его вместе с первичным электронным током. В таких случаях ток продолжается и после выключения света, когда первичный электронный ток уже прекратился, пока не исчезнут положительные пространственные заряды. При достаточно высокой температуре или при освещении кристалла красными или инфракрасными лучами обе части первичного фотоэлектрического тока текут одновременно. Этот несколько необычный способ представления о переносе ионов часто является удобным при рассмотрении механизма проводимости.

Гильш и Поль<sup>5</sup> изучали фотопроводимость в окрашенной естественной каменной соли при различных температурах. В некоторых кусках при  $100^{\circ}$  ток начинался от значений в  $4 \cdot 10^{-9}$  А и затем в течение 10 сек. падал до  $2 \cdot 10^{-9}$  А. Начальное значение фотоэлектрического тока зависит от приложенного напряжения, конечное же значение определяется поляризацией, так как положительные заряды остаются позади центров. Конечное значение тока соответствует равновесию между электронами, освобождаемыми фотоэлектрически и двигающимися по направлению к аноду, и замещающими их другими электронами, освобождаемыми термически или фотоэлектрически. „Замещение“ электронов составляет положительный первичный ток. То, что поляризация действует в обратную сторону в течение заметного времени, показано следующими опытами: по окончании освещения кристалла поле удаляется, и если через 30 сек. после этого снова включить свет, то возникает ток обратного направления. Если опыт производить при  $220^{\circ}$ , значение фотоэлектрического тока остается постоянным. При этой температуре электрический ток, который течет и в темноте, вполне заметен. В этом случае поляризация не образуется, потому что большая ионная проводимость позволяет положительному первичному току идти полным ходом. Поляризация возникает только тогда, когда механизм компенсации положительного заряда недостаточен.

Де-Бур<sup>6</sup> предлагает следующую картину механизма положительного первичного тока. В фотопроводящем кристалле имеется некоторое число центров, из которых могут отделяться электроны. Первый результат освещения кристалла подходящим светом есть освобождение некоторого числа электронов. Они движутся по направлению электрического поля до тех пор, пока не застрянут в испорченных и неправильных местах решетки. При этом их перемещения очень малы по сравнению с размерами кристалла и велики по сравнению с средним расстоянием между центрами. Смещение электронов составляет первый электронный ток. Электроны связываются слабее с неправильностями решетки — назовем их центрами „возбуждения“, — где они застревают, чем с настоящими центрами. Поэтому они могут быть освобождены от центров „возбуждения“ инфракрасными квантами, энергия которых недостаточна, чтобы освободить электроны из настоящих центров. Если теперь принять, что в среднем электрон, освобожденный из центра „возбуждения“ поглощенным инфракрасным квантам, должен пройти до одного из настоящих центров такое же расстояние, как и освобожденный из этого центра настоящий электрон, то видно, что положительный первичный ток и отрицательный электронный ток должны быть равны. Это предположение противоречит случаю насыщения первичного электронного тока, при котором все свободные электроны пробегают весь путь до анода и не остаются в кристалле, что необходимо для объяснения положительного первичного тока по де-Буру.

Если даже отвлечься от случая насыщения, т. е., если электроны не уходят из кристалла, нисколько не ясно, почему среднее смещение фотоэлектрона от настоящего центра должно быть таким же, как и последующее смещение от центра „возбуждения“ к настоящему центру, который остался заряженным.

Свет вызывает в кристалле проводимость электронного характера. Хорошо „изолирующие“ кристаллы проводят в темноте, когда повышается в должной степени температура, но их проводимость при этом чисто электролитическая. Последняя связана с переносом материи к электродам, что можно наблюдать при достаточно большом токе<sup>7</sup>.

Гулден и Поль нашли фотопроводимость в двух весьма различных типах кристаллов, которые они назвали идиохроматическими и аллохроматическими. В первых фотопроводимость проявляется, когда кристалл химически чист, и когда он — совершенный или достаточно совершенный монокристалл. Такими кристаллами являются алмаз и цинковая обманка. В аллохроматических кристаллах фотопроводимость не может быть обнаружена, когда кристалл не содержит примеси. Фотопроводимость их является результатом введения чужих атомов, т. е. атомов, не принадлежащих решетке, или результатом физических изменений, произшедших от некоторых агентов. Щелочно-галоидные кристаллы являются наиболее подходящей иллюстрацией такого типа. Фотопроводимость многих аллохроматических кристаллов с большой полнотой была исследована в последние пять

лет; наоборот, очень мало внимания было обращено на идиохроматические кристаллы.

### III. Полосы поглощения в щелочно-галоидных кристаллах

Кристаллы чистых щелочно-галоидных солей характеризуются почти полным отсутствием поглощения в ближнем ультрафиолете, в видимой части спектра и в далекой инфракрасной<sup>8,9</sup>. В далеком ультрафиолете каждая щелочно-галоидная соль имеет очень сильную характерную полосу поглощения, по непрозрачности почти такую же, как у металлов. У хлоридов имеется один конечный пик около 1650 Å; у бромидов — около 1880 Å и другой — в более коротковолновой части спектра (рис. 1). Когда свет поглощается в этой характеристической полосе, нет никакого следа фотопроводимости.

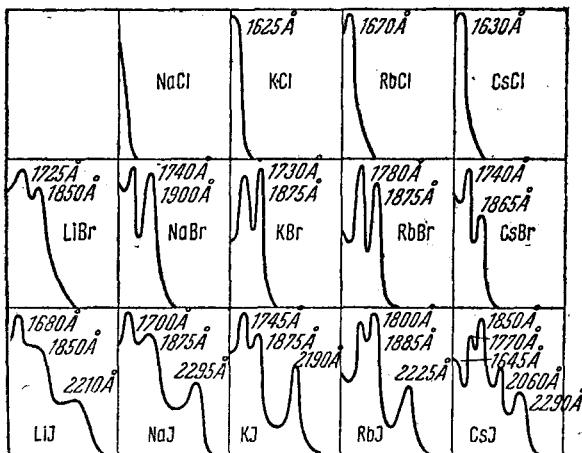


Рис. 1. Полосы собственного поглощения щелочно-галоидных кристаллов

Высокое значение коэффициента поглощения показывает, что очень большое число атомов в решетке способно поглощать свет этой области, и существует взгляд, что такое поглощение связано с переносом электрона от отрицательно заряженного галоидного иона в правильной решетке к ближайшему положительно заряженному иону щелочного металла. Детали этого процесса выходят за пределы этой статьи; несущественно, что этот тип поглощения не сопровождается никакой электрической проводимостью. Это находится в согласии со взглядом, что в результате поглощения электрон двигается только от одного иона к следующему; расстояния при этом слишком малы, чтобы дать сколько-нибудь измеримый ток. Отсутствие сколь-нибудь заметных постоянных измерений в кристалле говорит о том, что электрон возвращается в прежнее

положение в очень короткое время; в противном случае в кристалле могло бы образоваться заметное число нейтральных атомов и, таким образом, его спектр поглощения изменился бы.

Поглощение в этой характеристической полосе относится к „структурно-нечувствительным“ явлениям, в противоположность тому поглощению, которое может быть отнесено к „структурно-чувствительным“ явлениям.

Полоса характеристического поглощения имеет длинноволновую ветвь, простирающуюся в ближний ультрафиолет. На рис. 1 она не показана, так как поглощение в этой ветви почти в миллион раз меньше, чем в самой полосе. Когда кристалл содержит в себе, например, 1 ч.  $\text{KNO}_3$  на 100 тыс. ч.  $\text{KBg}$ , длинноволновая ветвь изменяется по форме и проявляется сильнее; таким образом в этом случае естественно приписать ее наличию чужеродных атомов, вероятно, застрявших в неправильностях решетки. Поглощение здесь может быть рассматриваемо как смещение электрона, слабо связанного с атомом примеси. Если мы будем считать соль вполне чистой, мы не можем думать, что длинноволновая ветвь связана с чужими атомами; другое объяснение ее заключается в том, что электроны могут более легко отделяться от атомов, находящихся в неправильностях решетки, в трещинах или на промежуточных поверхностях, чем от атомов внутри тех элементов, в которых решетка совершина. Такой взгляд получает подтверждение в ряде опытов, среди которых можно отметить следующий<sup>10, 11, 12</sup>. К кристаллу прикладывается на некоторое время натяжение, которое затем удаляется. Коэффициент поглощения длинноволновой ветви чистого кристалла при этом увеличивается. В этом случае не может быть речи об увеличении числа чужих атомов внутри кристалла; но легко представить себе, что после сдавливания кристалла он будет содержать внугрение щели, трещины и т. п. в большей степени, чем прежде.

Кристаллы щелочно-галоидной соли могут иметь различную окраску, в зависимости от состояния металла, вкрапленного в решетку. Так, каменная соль может быть желтой, красной, фиолетовой и синей<sup>13</sup>. Первый из этих цветов приписывается атомарному состоянию избыточного металла, последние же — коллоидальным частицам различной степени дисперсности. При поглощении света в таких окрашенных кристаллах наблюдается фотоэлектрический ток, который следует рассматривать как движение электронов, освобождаемых светом с атомарных или коллоидальных частиц.

Пожалуй, наиболее интересными из фотопроводящих окрашенных кристаллов и наиболее изученными являются те из них, которые не содержат коллоидальных частиц, а только атомарные. Мы не будем углубляться здесь в вопрос о природе этого окрашивания и, следуя Полю, будем называть носителей такого типа окраски „окрашивающими центрами“ или  $F$ -центрами. Ниже будут описаны способы получения этих центров. Замечательно то, что каким бы способом ни был окрашен кристалл, всегда получается простая полоса, так называемая  $F$ -полоса (рис. 2), положение которой

определяется постоянной решетки по формуле:

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

Можно привести максимумы к совпадению; тогда оказывается, что кривые для различных щелочно-галоидных солей прекрасно налагаются друг на друга (рис. 3). Полосы становятся уже при понижении температуры, но общая площадь их остается той же самой, что показывает, что число поглощающих центров остается неизменным. При поглощении света в этой полосе кристалл становится проводящим.

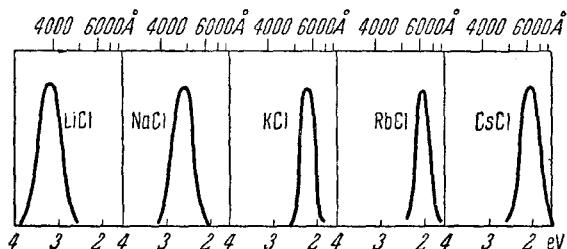


Рис. 2. Полосы  $F$  в щелочно-галоидных кристаллах

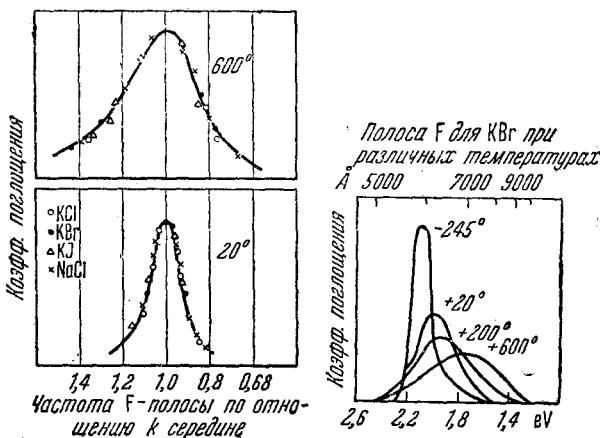


Рис. 3. Наложение полос  $F$  для различных щелочно-галоидных кристаллов и влияние температуры на форму полосы

В дальнейшем будет показано, что  $F$ -центры связаны с стехиометрическим избытком щелочного металла в кристалле.  $F$ -полосы галогенидов натрия находятся в спектре на различных местах в соответствии с формулой (1), т. е. определяющим фактором является постоянная решетки. Это находится в сильном противоречии со спектрами поглощения  $\text{Na}$ , растворенного в расплавленных  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  или  $\text{NaJ}$ , для которых найдено, что полоса погло-

щения не характерна для сорта расплавленной соли, в которой растворен металл; ее положение определяется исключительно природой металла<sup>14</sup>. Центр полосы поглощения, ширина которой равна приблизительно  $2V$ , находится на длинноволновой стороне на расстоянии  $0,5 V$  от резонансной линии металла в парообразном состоянии. Это обстоятельство указывает на то, что спектр избыточного металла, растворенного в расплавленной соли, действительно таков, как и у паров металла, но смещен и много шире благодаря близости молекул растворителя. Но когда расплавленная соль охлаждена и переходит в кристаллическое состояние, получаются  $F$ -полосы с их характерными различиями, непосредственно зависящими от постоянной решетки, и совсем не зависящими от природы металла.

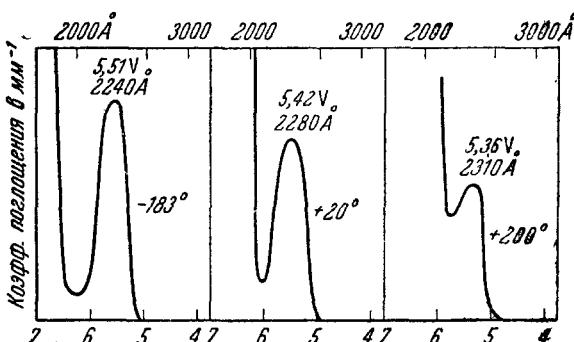


Рис. 4. Полоса  $U$  в КВг при различных температурах

Недавно Поль и его сотрудники<sup>15</sup> обнаружили при некоторых условиях в щелочно-галоидных кристаллах новую полосу поглощения, на этот раз в ультрафиолете. Они назвали ее  $U$ -полосой (рис. 4), ее носителей —  $U$ -центрами. Когда свет поглощается в этой полосе, то фотопроводимости не замечается, но интересно то, что поглощение света в  $U$ -полосе превращает  $U$ -центры в  $F$ -центры; иначе говоря, кристалл становится окрашенным и, при освещении видимым светом, проводит ток. Полосы  $F$  и  $U$  сходны в том, что обе имеют колоколообразную форму и обратимо сдвигаются при изменении температуры. Положение максимума  $U$ -полосы для различных солей определяется также простым соотношением:

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

Постоянная решетки, как определяющий фактор, входит уже здесь только в первой степени, а числовая константа имеет другое значение \*.

\* У Юза ошибочно указано, что положение максимума полосы  $U$  определяется той же формулой, что и в случае полосы  $F$ .

*Прим. перев.*

Измененные полосы поглощения, которые были найдены у щелочно-галоидных солей, представлены на рис. 5.

#### IV. ПОЛУЧЕНИЕ F-ЦЕНТРОВ

Перечислим способы получения полосы  $F$ : 1) во-первых, часто в природе находятся кристаллы с таким типом окраски, т. е. уже готовыми центрами. Во-вторых, их можно получить разными искусственными способами; 2) при освещении кристалла рентгеновскими лучами или лучами радия; 3) при освещении ультрафиолетовыми лучами (ультрафиолетовый свет должен быть из длинноволновой ветви кривой поглощения, так как внутри полосы свет не может проникать внутрь кристалла, он сильно поглощается в поверхности).

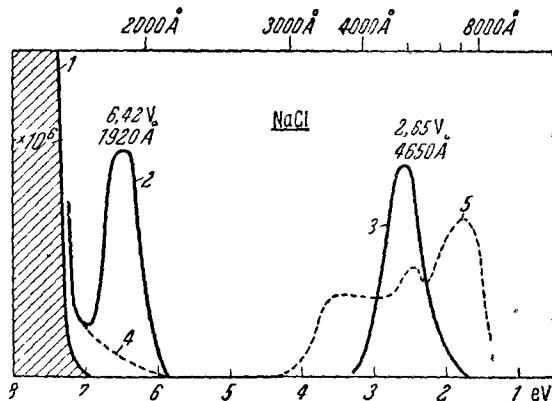


Рис. 5. Относительные положения полос поглощения: собственного, центров  $U$ , центров  $F$  и коллоидальных частиц

стном слое); 4) при воздействии на кристалл при достаточно высокой температуре паров щелочного металла; при этом несущественно, каким щелочным металлом будем пользоваться; 5) при проникновении электронов внутрь кристалла с острого катода \*, впрессованного в кристалл; 6) при поглощении ультрафиолетового света в области полосы  $U$ , если кристалл содержит  $U$ -центры.

Весьма интересно и замечательно то, что полосы, полученные такими различными способами, идентичны по форме и расположению.

Поглощение света внутри полосы  $F$  у окрашенного кристалла может иметь результатом: а) „возбуждение“ (Erregung); б) обесцвечивание или в) образование коллоидальных частиц. Известны случаи, когда а) и б) встречаются одновременно. При „возбуждении“

\* Сюда можно отнести способ С. А. Арцыбышева <sup>16</sup>, состоящий в том, что вместо острия источником электронов служит щелочный металл. Кусочек этого металла помещен в отверстие, сделанное в кристалле и закрытое плотно прижатой крышкой. Этот способ дает возможность окрашивать кристалла при более низком напряжении.

полоса  $F$  расширяется в длинноволновую часть спектра. Освещение инфракрасным светом уничтожает „возбуждение“, и полоса восстанавливается в своей прежней исходной форме. Можно думать, что „возбуждение“ есть процесс, в котором электрон, освобожденный из  $F$ -центра при поглощении кванта, проливается на небольшой путь, пока не застрянет в какой-нибудь неправильности решетки. Теперь его можно рассматривать как часть возбужденного центра, от которого он легко может быть освобожден инфракрасным светом и возвратиться к исходному или какому-либо другому  $F$ -центру.

Обесцвечивание получается, когда освобождаемые электроны, улавливаясь нейтральными атомами галоида, превращают их в ионы. С этими последними электроны связаны более прочно, что подтверждается тем фактом, что обесцвечивание есть необратимый процесс, в то время как возбуждение — процесс обратимый. При фотохимическом окрашивании (способы 2 и 3) обесцвечивание кристаллов на рассеянном дневном свету происходит очень быстро. Одновременно с этим может наблюдаться и „возбуждение“. В сильно окрашенном  $\text{NaCl}$  поглощение света внутри полосы  $F$  ведет к коагуляции  $F$ -центров в коллоидальные частицы<sup>17, 18</sup>.

#### V. ПРОВОДИМОСТЬ В КРИСТАЛЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ $F$ -ЦЕНТРЫ

Теперь мы вернемся к рассмотрению фотопроводимости, связанной с полосой  $F$ . Электрическая установка для исследования очень проста (рис. 6). Кристалл находится между двумя электродами. Разность потенциалов подается от подходящей батареи, и ток

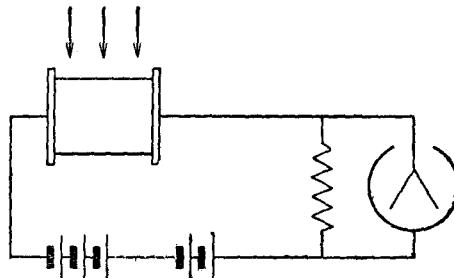


Рис. 6. Экспериментальная схема измерения фотопроводимости

измеряется быстродействующим электрометром, зашунтированным высококоомным сопротивлением. В темноте кристалл — хороший изолятор, если только температура не слишком высока, но когда он освещается светом, поглощающимся в полосе  $F$ , то становится проводящим. Во многих случаях ток с течением времени падает, так как растущая внутри кристалла поляризация стремится уничтожить приложенное поле. Существует предположение, что где-нибудь

в полосе  $F$  квант света поглощается, освобождает электрон, который двигается в направлении поля на короткие расстояния, пока не будет уловлен в какой-нибудь трещине, щели или промежуточной поверхности в кристалле. При достаточно длительном токе кристалл становится электрически поляризованным в результате отделения электронов от их исходных мест, в которых остаются положительные заряды. Полоса  $F$  теперь понижается и расширяется, главным образом, в своей длинноволновой ветви. Говорят, что кристалл „возбужден“. „Возбуждение“ может быть уничтожено нагреванием кристалла или освещением красными или инфракрасными лучами.

Эти результаты указывают, что когда электроны освобождаются из  $F$ -центров, они улавливаются в других местах, где энергия связи так мала, что инфракрасный свет или тепловое движение при умеренных температурах могут освободить их. В отсутствии электрического поля они снова возвращаются к исходным  $F$ -центраторам, уничтожая тем самым существовавшее состояние.

Имеется существенная разница в поведении  $F$ -центров в электрическом поле, соответственно способу их получения. Когда кристалл окрашен по способам 2-му или 3-му, приложение электрического поля к кристаллу вызывает ток, срывающий электроны и их двигающий. Это происходит только в том случае, если температура кристалла достаточно высока (около  $250^\circ$  для  $\text{NaCl}$ ,  $180^\circ$  для  $\text{KCl}$ ). В то же самое время окраска бледнеет, и кристалл, в конце концов, становится бесцветным. Здесь мы имеем дело с обесцвечиванием. Другие результаты получены в случае кристаллов, окрашенных по способам 4, 5 или 6-му. В этих случаях приложение электрического поля (подразумевается, что температура достаточно высока) вызывает ток, обнаруживающий движение электронов; но теперь окрашенная область движется целиком вдоль кристалла к аноду, оставляя кристалл позади бесцветным<sup>19, 20</sup>. В случае 6-м интенсивность окрашенной области уменьшается по мере ее движения, обнаруживая превращение некоторых  $F$ -центров в невидимые  $U$ -центры, в то время как остальные электроны двигаются к аноду. Разницу в поведении  $F$ -центров, полученных 2—3-м или 4, 5 и 6-м способами, можно объяснить следующим образом. Во 2-м и 3-м случаях центры созданы в кристалле освещением ультрафиолетовым светом или рентгеновскими лучами — процесс, который не нарушает соотношения „один к одному“ между атомами металла и галоида, но который, можно предполагать, отделяет электроны от ионов галоида, оставляя их нейтральными. Освобожденные электроны слабо связываются в различных подходящих местах, образуя  $F$ -центры. Если температура достаточно высока, электрическое поле заставляет электроны двигаться, и рано или поздно они опять задерживаются нейтральными атомами галоида, тем самым восстанавливая существовавшие до окраски условия. В случаях 4-м и 5-м такой эффект происходить не может, так как нет нейтральных атомов галоида, с которыми могли бы связываться движущиеся электроны. Электроны совершают перемежающееся движение по на-

правлению к аноду, и на всех тех местах, где они временно останавливаются, они образуют  $F$ -центры. Таким образом окраска движется вдоль кристалла к аноду. Такое объяснение согласуется с тем фактом, что в случаях 4, 5 и 6-м имеется стехиометрический избыток атомов металла над атомами галоида, чего нет в случаях 2-м и 3-м.

Метод окрашивания кристалла проникновением в него электронов (обозначен под № 5) заслуживает особого внимания. Кристалл монтируется между плоским анодом и острым катодом. К нагретому в маленькой печи кристаллу подается разность потенциалов в несколько сот вольт; от катода развивается облако, как показано на рис. 7, которое движется по кристаллу по направлению к аноду и в несколько секунд проходит весь кристалл. Когда кристалл охлажден до комнатной температуры, облако — желтое в  $\text{NaCl}$ , фиолетовое в  $\text{KCl}$ , голубое в  $\text{KBr}$ . Во всех случаях полоса поглощения одинакова по форме и положению с полосой  $F$ , описанной

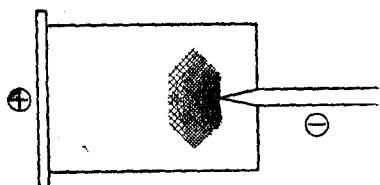


Рис. 7. Окрашенное облако, распространяющееся от точечного катода

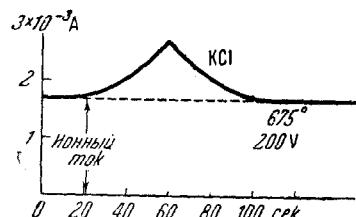


Рис. 8. Наложение электронного тока на ток ионный

выше. Если поле обратить, то облако отходит от нового катода, и граница движется к новому аноду. Мы имеем теперь нечто действительно очень похожее на катодное темное пространство, но, в отличие от темного пространства в газе, оно может быть увеличено и уменьшено просто прохождением тока. Измерение потенциала показывает также некоторые сходства. Поле больше в прозрачном месте, чем в окрашенном, которое является аналогом положительного столба в газовом разряде.

По гипотезе Поля окрашенное облако связано с проникновением в кристалл электронов.  $F$ -центры образуются там, где электроны связываются на поверхностях раздела и дефектах решетки.

Не всякий вид катода будет давать электронное облако. Нагретый прозрачный щелочно-галоидный кристалл проводит электролитически; мы можем считать, что положительные ионы металла движутся к катоду и там нейтрализуются электронами. Условия изменяются, когда применяется особый вид электродов. Острый катод создает сильно локализованное поле, дающее возможность электронам прямо переходить в кристалл так, что ток в кристалле осуществляется электронами, двигающимися от катода так же хорошо, как положительные ионы движутся к катоду, а отрицательные от него<sup>21</sup>. „Анодно-поляризованный“ катод будет действовать так же, как источник электронов, проникающих в кристалл. Это иллюстри-

руется следующим опытом. Прозрачный кристалл снабжен двумя электродами: один из платиновой жести, плотно прижатый к кристаллу, а другой — слой графита. От графита (как катода) к платине (как аноду) ток — обычно электролитический — течет через нагретый кристалл, который остается прозрачным. При обращении тока, а следовательно, в случае платинового катода в кристалле распространяется окрашенное облако.

Допустим, что окрашивание получается от движения электронов, которые как-то образуют  $F$ -центры. Можно принять, что видимое облако связано с плотностью электронов порядка  $10^{17}$  на  $\text{см}^3$ . При таком числе отталкивающие силы должны соответствовать миллиону атмосфер или вроде этого. Поэтому должно быть некоторое компенсирование движения положительного и отрицательного зарядов. В то время как облако движется к аноду, должно иметь место компенсирующее движение ионов галоида, такое, чтобы число перемещающихся электронов было равно числу движущихся  $\text{Cl}$ -ионов. Проводимость, связанная с электронным облаком, иллюстрируется опытом <sup>22</sup>, в котором к прозрачному кристаллу  $\text{KCl}$ , нагретому до  $675^\circ$ , между точечным анодом и плоским катодом приложено напряжение в 2 тыс. V. В этом случае течет только электролитический ток, и кристалл заметно не окрашивается. При перемене направления поля катодом становится отрицательным, и по кристаллу распространяется видимое облако. При этом происходит возрастание тока, а если направление тока изменить, ток уменьшается; в конце концов, когда облако сократится и исчезнет, получится начальное значение электролитического тока (рис. 8). При более низких температурах (около  $390^\circ$ ) электролитический ток много меньше, порядка 25  $\mu\text{A}$ . При распространении облака ток увеличивается и при прохождении всего кристалла и неизменности окраски достигает значения в 40 тыс.  $\mu\text{A}$ . Мы должны предполагать, что в то время как фронт облака продвигается, достаточное число  $\text{Cl}$ -ионов движется вперед, чтобы освободить место для надвигающихся электронов и этим самым сохранить кристалл нейтральным или почти нейтральным. Как только облако равномерно пройдет по всему пути, ионы уже больше не играют роли, так как как раз, сколько электронов выйдет из кристалла через один электрод, столько же войдет через другой. Теперь мы имеем картину, которая очень напоминает то, что происходит в металле: окрашенный кристалл в этом случае действительно может быть рассматриваем как «разбавленный» металл. В прозрачном кристалле каменной соли имеется столько же положительных ионов  $\text{Na}$ , сколько отрицательных ионов  $\text{Cl}$ . В окрашенном кристалле этот баланс нарушен, т. е. имеется стехиометрический избыток атомов  $\text{Na}$ \*. Там должно быть  $N$  ионов  $\text{Na}$ ,  $n$  электронов и  $N - n$  ионов  $\text{Cl}$ . Если  $\text{Cl}$ -ионы заме-

\* Юз считает, что возможно различать два способа получения стехиометрического избытка металла: окрашивание в парах и окрашивание с катода. В первом случае по Юзу внутрь проникают атомы металла, во втором — электроны. Это противоречит тому обстоятельству, что при аддитивном окрашивании полоса определяется только металлом, ионы которого

нить полностью, то мы должны иметь  $N$  положительных ионов  $\text{Na}$ , расположенных в решетке с  $N$  свободных электронов, что можно назвать обычным металлическим  $\text{Na}$ . Таким образом окрашенный кристалл представляется чем-то промежуточным между двумя крайностями: чистым металлом с положительными ионами и электронами, с одной стороны, и кристаллом каменной соли, содержащим равное число положительных ионов  $\text{Na}$  и отрицательных ионов  $\text{Cl}$ , — с другой. Несомненно, что окрашенный кристалл много ближе к прозрачному кристаллу, чем к металлу, так как даже при самых благоприятных условиях нет возможности ввести в кристалл более чем один электрон на сотни тысяч ионов, там имеющихся. В этом смысле понятно, почему Поль относит кристалла к разбавленному металлу, так как при недостаточно высоких температурах он дает только электролитический ток, проводимость же окрашенного кристалла электронная, как и у металлов.

Вернемся теперь к случаю, когда кристалл полностью окрашен и приложено напряжение; при этом берут такие электроды, что электроны не могут проникнуть из катода в кристалл. Окрашенная область будет двигаться к аноду, пока не исчезнет. Для того чтобы утверждать, что кристалл электрически нейтрален, мы должны пред-

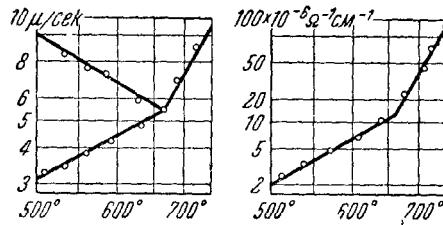


Рис. 9. Сравнение подвижности электронов с электролитической проводимостью при различных температурах

полагать, что внутри окрашенной части имеется избыток положительных ионов  $\text{Na}$  или дефицит ионов  $\text{Cl}$ , или вернее комбинация того и другого. Это предположение согласуется с законами электролиза. Поэтому окрашенное облако не может двигаться быстрее, чем происходит компенсация ионов. Взгляд этот хорошо подтверждается измерениями подвижности окрашенной части электронного облака в чистом кристалле  $\text{KCl}$ . При температурах несколько ниже  $680^\circ$  облако становится расплывчатым, передняя граница соответствует быстро движущимся электронам, задняя — медленно движущимся. Выше  $680^\circ$  облако сохраняет свою форму, так что можно думать, что все электроны, его образующие, движутся с одними и теми же скоростями (рис. 9). Изучение электролитической про-

содержатся в решетке, вне зависимости от того, в парах какого металла окрашивается данный кристалл. Правильнее сказать, что в том и другом случае в кристалл проникают электроны.

Прим. перев.

водимости показывает решительный перелом при той же самой температуре<sup>23</sup>. Выше этой точки все ионы решетки одинаково хорошо участвуют в процессе проводимости, ниже ее — только ионы, более слабо связанные на внутренних поверхностях раздела. Вероятно, имеется широкая дисперсия в скорости ионов, скользящих по этим поверхностям, потому что форма последних не одинакова и варьирует в широких пределах. Проводимость при высокой температуре можно считать „структурно-нечувствительным“ явлением, при низких температурах — явлением „структурно-чувствительным“<sup>23</sup>. Электроны, потенциально способные двигаться со значительными скоростями, не могут двигаться быстрее через кристалл, чем ионы, связанные с ними, и наблюдаемая подвижность электронов обусловлена движением ионов. При высоких температурах скорости отдельных ионов отличаются относительно мало; поэтому электронное облако сохраняется; при низких температурах скорости отдельных участвующих ионов распределены в широком диапазоне; поэтому имеет место и широкая дисперсия скоростей электронов.

Если электронное облако распространяется бесформенно от одного электрода к другому и если катод — такого типа, что из него электроны выходят прямо в кристалл, проходят через него и попадают на анод, то при этом не требуется никакого компенсационного движения ионов, так же, как и в металле. Но если облако сосредоточено в части кристалла, то, чтобы сохранить кристалл электрически нейтральным, должно существовать компенсирующее движение ионов.

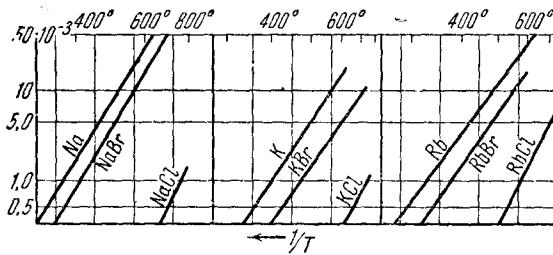


Рис. 10. Подвижности электронов в различных щелочно-галоидных кристаллах при различных температурах (в см/сек при поле в  $1 \frac{V}{cm}$ )

Подвижность электронов, составляющих облако в чистом кристалле, может быть измерена наблюдением скорости, с которой облако движется в данном поле<sup>25, 26, 27</sup>. Подвижность электронов в различных щелочно-галоидных кристаллах показана на рис. 10. Значение подвижности соответствует формуле

$$v_T = v_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (3)$$

где  $v_T$  — подвижность при температуре  $T$ ;  $v_0$  — постоянная, порядка подвижности электронов в металлах;  $\epsilon$  имеет величину, немного меньшую 1 eV.

## VI. Концентрация окрашенных центров в кристалле

Следующий пункт, на котором мы остановимся, это — связь между оптическим поглощением в окрашенном кристалле и числом  $F$ -центров, когда они получаются от проникновения электронов. Каждый электрон, проникающий внутрь, связан с одним  $F$ -центром или составляет  $F$ -центр, если мы рассматриваем его связанным внутри кристалла.

Если окрашенный кристалл заключен между электродами, с которых электроны не попадают в кристалл, то приложенное поле заставляет облако медленно выходить из кристалла в анод. Изменяющийся ток с течением времени падает и при исчерпывании облака достигает постоянного значения, как это показано на рис. 11.

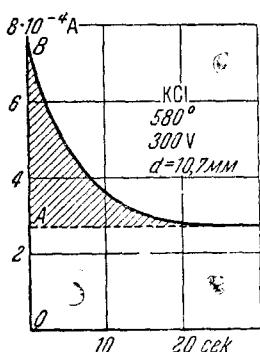


Рис. 11. Уменьшение проводимости при удалении электронного облака из кристалла

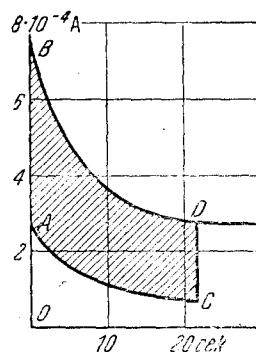


Рис. 12. Истинное разделение наблюдаемого тока между ионами и электронами

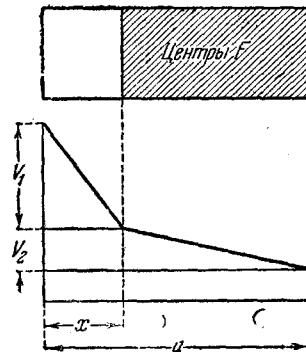


Рис. 13. Падение напряжения в окрашенной части кристалла

Постоянное значение представляет электролитический ток, в то время как заштрихованная площадь представляет полный заряд, переносимый электронами, образующими облако. Полное число электронов может быть найдено делением на  $e$  (величину элементарного заряда). Число электронов в кристалле может быть найдено и оптическим способом. Допустим, что эти электроны, слабо связанные с решеткой, составляют  $F$ -центры. Если каждый из них рассматривать как простой осциллятор, то обычная дисперсионная формула приводит к такому результату<sup>28,30</sup>, что число осцилляторов, или, что то же самое, число электронов, участвующих в поглощении полосы, есть:

$$N_0 = 1,31 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} KH, \quad (4)$$

где  $n$  — коэффициенты преломления в максимуме полосы;  $K$  — коэффициент поглощения в максимуме полосы,  $H$  — полуширина полосы.

Таким образом было найдено, что число электронов, полученно $\circ$  электрическим способом, сравнимо с числом, полученным оптически,

с точностью до нескольких процентов. Вероятно, это совпадение слишком хорошее, так как точное значение численной постоянной в оптической формуле зависит от того, какие предпосылки были приняты при ее выводе. Не вдаваясь в подобный анализ этого вопроса, укажем только, что факт совпадения этих двух значений дает право считать электроны, участвующие в проводимости, ответственными и за тип окрашивания. Концентрации между  $10^{17}$  и  $10^{18}$  электронов на  $\text{см}^3$  получены в щелочно-галоидных кристаллах в парах К и Na при температурах от  $400^\circ$  до точки плавления.

Совсем недавно Клейншродом<sup>23</sup> было произведено определение числа центров  $F$  и  $U$  в KCl оптическим и химическим способами. Оказалось, что числа, полученные путем химического анализа, в среднем превышают таковые же из оптических измерений в 1,24 раза. Отсюда Клейншрод делает заключение, что константу  $A$  в дисперсионной формуле следует исправить для KCl с  $1,1 \cdot 10^{16}$  на  $1,31 \cdot 10^{16}$ . Те же самые опыты для  $U$ -центров дали иное соотношение, а именно: 0,95. Достойно замечания, что опыты Клейншрода являются первой попыткой определения этой константы химическим способом\*.

Ближайшее рассмотрение Молво и Рооса<sup>28</sup> показывает, что описанный метод определения числа электронов, или центров, по заштрихованной площади рис. 11, нуждается в поправке. В этом методе мысленно предполагалось, что электролитический ток в прозрачной части кристалла имеет то же самое значение, что и в окрашенной (рис. 13). Пусть  $V$  есть полное падение потенциала вдоль кристалла. Токи  $i_i$  и  $i_f$ , переносимые ионами и электронами, когда кристалл однородно окрашен, равны  $V$ , умноженному на соответствующую проводимость  $c_i$  и  $c_f$ . Когда кристалл весь прозрачен, ток переносится только ионами, и мы имеем  $i_i = c_i V$ . Когда кристалл окрашен между катодом и анодом однородно, ток равен:

$$I = i_i + i_f = (c_i + c_f) V. \quad (5)$$

(Здесь предполагается, что присутствие окрашивающих центров не влияет на ионную проводимость).

Отсюда отношение тока, переносимого ионами, к полному току равно:

$$\frac{c_i}{c_i + c_f}.$$

Это означает, что в окрашенном кристалле  $OA$  соответствует электролитическому току и  $AB$  — электронному (рис. 11). Теперь, когда поле охватывает и окрашенную часть, прилегающую к аноду,

\* Константа  $A$  равна

$$A = 1,31 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2}.$$

и прозрачную позади нее (рис. 13), разделение тока в окрашенной части между ионами и электронами будет оставаться в отношении  $c_i$  к  $c_f$ . Следовательно, рис. 11 должен быть заменен рис. 12.

Здесь ординаты любой точки на  $AC$  всегда в  $\frac{c_i}{c_i + c_f}$  раз меньше ординаты соответствующей точки на  $BD$ . Площадь, изображающая заряд, переносимый электронами, есть  $ABDC$ ; она почти в два раза больше площади  $ABD$ , которая рассматривалась ранее, как соответствующая переносимому электронами заряду. Следовательно, мы имеем более точный метод вычисления числа электронов в окрашенном облаке из измерений заряда, связанного с ними. Выражение для  $i_i$  и  $i_f$  можно получить следующим образом. Полное падение потенциала  $V$  состоит из двух частей:  $V_1$  — падения вдоль прозрачной части кристалла и  $V_2$  — падения вдоль окрашенной части. Отсюда:

$$V = V_1 + V_2$$

и понятно:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\frac{x}{c_i} (c_i + c_f)}{d - x}. \quad (6)$$

Из этого получаем:

$$V_1 = \frac{(c_i + c_f)x}{c_id + c_fx} V \quad \text{и} \quad V_2 = \frac{c_i(d - x)}{c_id - c_fx} V. \quad (7)$$

Очевидно, поле больше в прозрачной части кристалла. Ток  $I$ , текущий в прозрачной части кристалла, в окрашенной части состоит из двух частей  $i_i$  и  $i_f$ . Затем мы имеем:

$$i_i = \frac{c_i^2 A}{c_id + c_fx} V \quad \text{и} \quad i_f = \frac{c_i c_f A}{c_id - c_fx} V, \quad (8)$$

где  $A$  есть площадь поперечного сечения. Эти два уравнения будут давать две компоненты тока, уменьшающуюся по мере удлинения прозрачной части кристалла. Сверх того видно, что  $\frac{i_i}{i_f} = \frac{c_i}{c_f}$ , как это было принято вначале. Тот факт, что передняя граница окрашенного облака становится диффузной, в то время как задняя граница остается резкой, следует из только что выведенных уравнений или из факта, что поле слабее в окрашенной части, чем в непроводящей прозрачной. Если какой-либо электрон стремится остаться позади задней границы окрашенного облака, он попадает в область, где поле сильнее, и двигается вперед в облако. Поэтому граница сохраняется резкой. Равным образом теми же самыми рассуждениями можно объяснить, почему передняя граница стремится расплыться. Интересно здесь отметить две формальные аналогии. Первая — резкость или расплывчатость границы между двумя различно окрашенными электролитами истол-

ковывается подобным же образом. Вторая — прозрачная область и окрашенная соответствуют кружкам темному пространству и положительному столбу постольку, поскольку имеют значение относительные величины полей.

Описанная интерпретация явления может иметь место, если предполагать, что внутри облака имеются электроны, которые способны двигаться в поле. Но эти электроны не настолько свободны, как электроны в металле. Во-первых, имеется широкая инфракрасная область, для которой кристалл совершенно прозрачен: таковая в металлах не найдена и не может быть ожидаема даже в идеализированном раздробленном металле. Также существование окрашенной полосы в определенной области спектра указывает на избирательные связи. Картина рисуется таким образом. Электрон в некоторый момент времени связывается в каком-нибудь месте решетки, — вероятно, на внутренних поверхностях, трещинах и т. д. Тепловое движение в кристалле освобождает, а приложенное поле смещает его на короткие расстояния по направлению к аноду до тех пор, пока он не застрянет в какой-либо другой неправильности решетки. Рано или поздно тепловое движение снова его вышибает, и так он движется шаг за шагом к аноду. Во время остановки, когда он связан с решеткой, он в состоянии поглощать квант света. Поэтому часть кристалла, содержащая электроны, окрашена. Ясно, что при высокой температуре эти электроны передвигаются более легко. При комнатной температуре свет освобождает электроны, но вследствие того, что ионного тока нет, образующаяся поляризация стремится уничтожить приложенное поле.

Таким образом представление об окрашивающих центрах, или  $F$ -центрах, не расходится с представлением об электронах, там и тут слабо связанных в кристалле. Если взять кристалл каменной соли прозрачный и второй — окрашенный по только что разобранному способу, растворить их оба в воде, то раствор первого будет нейтрален, второго же — щелочной<sup>29</sup>. Это является явным доказательством того, что в окрашенном кристалле имеется больше атомов Na, чем Cl. Или если хорошо окрашенный кристалл нагреть до достаточно высокой температуры в вакууме, то окраска будет исчезать, а на стенках вакуумного сосуда обнаружится конденсат Na. Далее, когда полоса  $F$  получена „аддитивным“ окрашиванием, т. е. в парах металла при высокой температуре, естественно думать, что нейтральные атомы проникают в кристалл. Такое рассмотрение со всех трех сторон приводит к заключению, что полоса  $F$  связана с избытком атомов металла в кристалле. Но из этого не следует определено, что избыточные атомы металла, как таковые, и суть окрашивающие центры. С таким же правом можно было бы полагать, что избыточные атомы диссоциируют на положительные ионы и электроны, и рассматривать электроны как имеющие непосредственное отношение к окрашивающим центрам; функция же положительных ионов — вторичная: сохранять электрическую нейтральность кристалла.

Одним из доказательств того, что окрашивающие центры можно рассматривать как электроны, а не как отдельные нейтральные атомы, является тот факт, что полоса получается всегда точно одного и того же цвета, вне зависимости от того — держали кристалл в парах К или парах Na. Функция металла, повидимому, заключается в том, чтобы компенсировать положительные заряды; связь в окрашивающей полосе есть связь между электронами и внутренними поверхностями, а не с теми атомами металла, посредством которых электрон введен в решетку.

Электрон, образующий центр  $F$ , находится, вероятно, на внутренней поверхности или трещине кристалла. Поверхности эти сами по себе заполнены ионами решетки, и, если хотите, можно

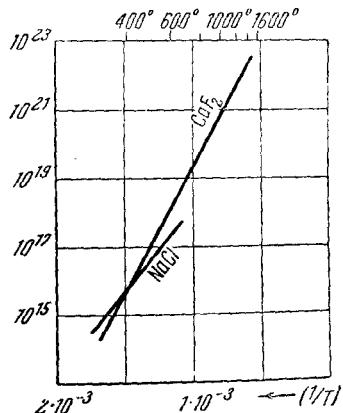


Рис. 14. Концентрация окрашивающих центров, или электронов, в  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaF}_2$  при различных температурах

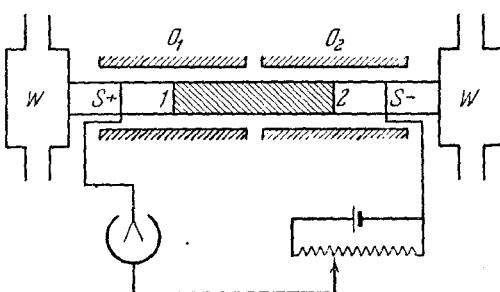


Рис. 15. Схема установки для измерения термоэлектродвижущих сил

мыслить, что электрон слабо связан ближайшим положительным ионом, тем самым образуя нейтральный атом, как  $F$ -центр. Две точки зрения, имеющиеся в литературе, не вступают в противоречие. Которую из них принять — есть не больше, как вопрос удобства терминологии.

На рис. 14 приведены результаты исследования с максимальной возможной концентрацией  $F$ -центров в  $\text{NaCl}$ , окрашенном в парах, и в флуорите ( $\text{CaF}_2$ ), окрашенном проникающими с точечного катода электронами<sup>36</sup>. Как видно на рис. 14, концентрация является экспоненциальной функцией температуры. В случае флуорита температура может доходить до  $1500^\circ$ , и концентрация при этом до  $10^{22}$  на  $\text{с}^{-3}$ . Кристалл с такой концентрацией отличается заметно меньшей плотностью, чем у нормального, что согласуется с возвретом, что проникновение электронов вызывает уход из кристалла такого же числа ионов фтора.

Диффузия окрашивающих центров в кристалле была исследована Стасовым<sup>34</sup>. Опыт состоит в следующем: плоский кристалл, однородно окрашенный, выдерживается при подходящей темпе-

туре в течение определенного промежутка времени и затем охлаждается. В результате диффузии однородное распределение заменяется таким, при котором концентрация убывает от центра к поверхности. Градиент концентрации измеряется так: кристалл раскалывается на кусочки и в каждом куске измеряется коэффициент поглощения. Для KCl коэффициент диффузии варьирует  $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$  при  $755^\circ$  до  $5,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$  при  $490^\circ$ . Стасов показал, что при температуре выше  $700^\circ$  подвижность  $v$  и коэффициент диффузии  $D$  связаны простой формулой:

$$v = \frac{De}{kT}. \quad (9)$$

Эта формула давно известна в теории движения ионов в газах. Однако при более низких температурах этого нельзя ожидать. Повидимому, такое соотношение будет иметь место до тех пор, пока ничто не препятствует движению электронов. Если движение положительных зарядов, которые должны двигаться с электронами, чтобы сохранять электрическую нейтральность кристалла, становится медленным, то теория показывает, что вышеприведенное уравнение должно быть заменено следующим:

$$v = \frac{\frac{Dv_+}{v_+ kT}}{\frac{e}{e} - D}, \quad (10)$$

где  $v_+$  есть подвижность положительных зарядов, двигающихся в кристалле. Это не подвижность отдельного иона металла,  $v_+$  равна этой величине, если ее умножить на отношение числа ионов металла, двигающихся в кристалле, к числу электронов<sup>22</sup>. Эту зависимость можно использовать для подсчета  $v_+$ , подвижности положительных зарядов, по экспериментальным значениям  $v$  и  $D$ , что и было сделано Стасовым. При понижении температуры ниже  $700^\circ$  продвижение электронов тормозится замедлением положительных зарядов. Выше  $700^\circ$  электроны недолго задерживаются положительными зарядами, и скорость, с которой они движутся, теперь зависит просто от отношения промежутка времени, в течение которого они остаются свободными, к тому, в течение которого они временно связаны где-нибудь с центрами  $F$ .

Термоэлектрические потенциалы в кристаллах, содержащих окрашивающие центры, были измерены Стасовым<sup>36</sup>. Окрашивающие центры были введены в среднюю часть длинного кристалла KCl, срезанного так, что имелось прямоугольное поперечное сечение. В контакте с платиновыми электродами, которые прижаты к двум концам, находятся два охлаждаемых водой кристалла (рис. 15). „Спай“ 1 и 2 поддерживаются при различных температурах с помощью двух небольших печей  $O_1$  и  $O_2$ . Если температура одного спая поддерживается при  $700^\circ$ , а другого — варьирует от  $700$  до  $400^\circ$ , то возникает э. д. с., которая для разности температуры в  $270^\circ$  при концентрации центров в  $1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  достигает  $0,4 \text{ V}$ .

Этот результат может быть истолкован с точки зрения термодинамической теории Нернста о диффузионных потенциалах, согласно которой измеренная э. д. с.  $V$  есть разность э. д. с.  $V_1$  и  $V_2$ , возникающих у каждого спая. Каждая из них зависит от разности между подвижностью электронов и подвижностью положительных зарядов. Когда температура спая ниже  $700^\circ$ , разница между подвижностями существует, как это мы видели в предыдущем параграфе, и соответственно развивается термо-э. д. с. Но если оба спая имеют температуру выше  $700$ , термо-э. д. с. отсутствует, в согласии с тем, что когда положительные заряды двигаются так же быстро, как электроны, диффузионный потенциал не возникает.

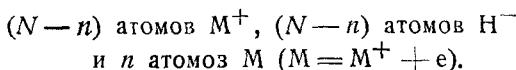
## VII. Положительный первичный фотозелектрический ток

В разделе II упоминалось о том, что положительный заряд, оставшийся в том месте, из которого ушел электрон, поглотив квант, не всегда может двигаться по катоду. Если условия благоприятны для его движения, то, как уже было отмечено, мы можем мыслить не действительное движение ионов через кристалл, но скорее движение электронов в последовательности 1, 2, 3..., т. е. перемещение места локализации положительного заряда (рис. 16).

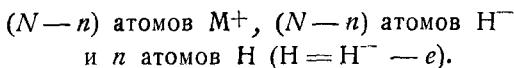
Мы видели, что один из способов введения электронного облака, движение которого можно рассматривать как электронный первичный ток, состоит в том, что в кристалле вводится избыток атомов металла, при нагревании в парах металла. Мольво<sup>37</sup> удалось показать, что введение избытка атомов галоида делает видимым первичный положительный ток, т. е. ток, компенсирующий или „замещающий“. Кристалл NaCl содержался в парах иода при  $600^\circ$  и при этом глубоко прокрашивался. Если после этого он охлаждался медленно, то окраска была мутная, что обнаруживало присутствие коллоидальных частиц, которые могли быть уничтожены нагреванием до  $600^\circ$  и последующим мгновенным охлаждением. Окраска кристалла, не содержащего коллоидальных частиц, — чисто желтая. Так же, как не имеется связи между спектром поглощения кристалла, содержащим избыток атомов металла, и спектром паров металла, так и спектр поглощения свободного иода и KJ с избытком иода не имеют ничего общего. Если такой кристалл нагреть до  $400$ — $600^\circ$  и к нему приложено электрическое поле, то окрашенное облако движется к катоду, т. е. поведение его подобно поведению облака F-центров, за исключением только того, что оно движется в противоположном направлении. Наибольшая проводимость наблюдается, когда облако заполняет весь кристалл, и наименьшая, — когда оно выгоняется полем совсем. Подвижность при  $450^\circ$  порядка  $2,6 \cdot 10^{-4}$  см/сек в поле в  $1\text{V/cm}$ .

Электрические и оптические методы (если ими пользоваться точно так же, как было описано прежде) дают  $1,2 \cdot 10^{17}$  и  $1,7 \cdot 10^{17}$  центров на  $\text{cm}^3$  для кристалла при  $455^\circ$ . В нормальном

в кристалле атомы иода встречаются всегда как отрицательные ионы в числе, равном числу положительных ионов металла. Если имеется какой-либо избыток иода, он должен существовать в виде нейтральных атомов. Мы видели ранее, когда рассматривали щелочно-галоидный кристалл  $MH$ , содержащий избыток металла, что этот избыток металла можно мыслить и в виде нейтральных атомов и в виде положительных ионов, связанных с таким же числом электронов, согласно следующей схеме:



Подобным образом мы можем мыслить тот же самый кристалл с избытком галоида, так:



Здесь  $e$  представляет отсутствующий электрон, т. е. играет роль фиктивного положительного заряда, того заряда, который передвигается к катоду. Это изображено на рис. 16, где мы видим,

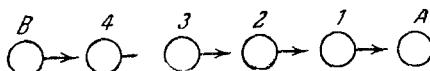


Рис. 16. Иллюстрация механизма положительного первичного тока: место положительного заряда скользит от  $A$  к  $B$

что механизм осуществляется в действительности движением электронов. Двигаются не положительно заряженные частицы, как таковые. В недавние годы работа с полупроводниками привела к понятию полупроводников с „избытком“ и „недостатком“. Кристаллы с избытком металла — типичные проводники с „избытком“; проводимость их определяется почти свободными электронами, связанными с  $F$ -центрами. Опыты Мольво совершенно ясно показали, что проводимость кристалла с избытком галоида есть результат не прямого движения электронов к аноду, но скорее результат так называемых „электронных дырок“ или области с недостатком электронов, которая действует подобно положительному заряду. Положительный первичный ток, механизм которого по существу одинаков с тем, что изучал Мольво, можно рассматривать как пример „дефектной“ проводимости.

### VIII. ОБРАЗОВАНИЕ $U$ -ЦЕНТРОВ

Теперь мы рассмотрим новый тип полосы поглощения, открытой три года назад в лаборатории Поля<sup>38</sup>. Это есть та самая полоса  $U$ , о которой уже упоминалось. Она расположена в ультрафиолете, на длинноволновой ветви кривой собственного поглощения кристалла. Сначала опишем способы получения полосы  $U$ , а затем уже рассмотрим ее свойства.

Первый способ состоит в том, что кристалл в течение продолжительного времени прогревается при высокой температуре в парах металла<sup>19</sup>. Кристалл скоро прокрашивается весь насквозь, потому что образуются *F*-центры, но при этом происходят и другие изменения, которые сразу не очевидны. После продолжительного нагревания от кристалла откалывается кусочек из середины. Если его исследовать в видимом месте, то он оказывается характерно окрашенным (полоса *F*), за исключением краев, которые несколько более прозрачны. Если теперь такой кристалл осветить ультрафиолетовым светом, то центр его становится прозрачным, в то время как края непрозрачны. Появляется новая полоса поглощения в ультрафиолете. Она названа полосой *U*, а ее носители — *U*-центрами. Предположим, что кристалл снова нагрет до высокой температуры, но теперь без паров металла. Кристалл становится совершенно прозрачным в видимой области спектра, что происходит вследствие испарения *F*-центров, ответственных за окраску. Исследования в ультрафиолетовом свете краев кристалла обнаруживают медленную диффузию *U*-центров внутрь кристалла. Второй метод<sup>40, 20</sup>, который дает более однородное распределение *U*-центров по всему кристаллу, состоит в следующем. Маленький кристалл держится на поверхности расплавленной соли. От острого катода, впрессованного в твердый кристалл, электроны проникают в кристалл. Анодом служит дно расплавленной соли. При контролируемом охлаждении кристалл расстает, в то же время через него течет ток. С помощью такой процедуры кристалл весь заполняется *U*-центрами так же хорошо, как и *F*-центрами. Вероятно, здесь происходит следующее: на границе между твердым кристаллом и расплавом многие электроны, двигающиеся из кристалла, соединяются с ионами металла, идущими в него, и таким образом образуют, так сказать, застывшие нейтральные атомы в растущем кристалле.

Из рассмотрения методов получения *U*-центров ясно, что они, подобно *F*-центрам, дают стехиометрический избыток атомов металла в кристалле, что подтверждается опытами, показывающими, что совершенно прозрачный кристалл, содержащий *U*-центры, будучи растворенным, дает щелочную реакцию. Однако то, что полоса *U* и полоса *F* различаются по положению и то, что центры двигаются в электрическом поле, а *U*-центры не двигаются, свидетельствуют о том, что они должны как-то различаться. Если легко получить *U*-центры в растущем кристалле, в который проникают электроны, то это возможно, хотя и в меньшей степени, и в обычном кристалле. В этих случаях можно видеть оба облака *U*-центров и *F*-центров распространяющимися от катода. (Для того, чтобы видеть облако *U*-центров, следует проектировать ультрафиолетовый свет на флюоресцирующий экран.) Если при 700° после проникновения известного числа электронов обратить поле и выгнать *F*-центры, то только 60% электронов вернется обратно. Остальные 40% суть лишенные подвижности *U*-центры. Этим, следовательно, можно показать, что имеется некоторое определенное число „мест“ в кристалле, пригодных для того, чтобы в них могли образоваться *U*-центры.

Опыты Клейншрода показали, что в данном кристалле число мест, пригодных для образования  $U$ -центров, ограничено. В  $KCl$  концентрация  $U$ -центров, остающаяся почти неизменной, максимально равна  $5 \cdot 10^{16}$  на  $cm^3$ , в то время, как число  $F$ -центров возрастает от  $9 \cdot 10^{16} cm^{-3}$  до  $115 \cdot 10^{16} cm^{-3}$  при окрашивании в парах металла. Однако, если кристалл окрасить несколько раз последовательно то загоняя  $F$ -центры, то удаляя их из кристалла, в конце концов, при достаточном повторении этой процедуры можно добиться того, что число  $U$ -центров возрастает от  $19 \cdot 10^{16}$  на  $cm^3$  до  $120 \cdot 10^{16}$  на  $cm^3$ . Это указывает на то, что число местонахождений  $U$ -центров может возрасти в шесть раз при повторном проникновении  $F$ -центров. Процесс этот, несомненно, производит физические изменения, которые увеличивают возможное число  $U$ -центров. Из этого ясно, что образование  $U$ -центров есть явление „структурно-чувствительное“.

В одной из первых работ Поль указывает, что центры можно мыслить, как электроны, сидящие на местах ушедших из кристаллов ионов гатоида. В другом случае он высказывает предположение, что их можно отождествить с молекулами щелочного металла. Выяснением этого вопроса занимался Тартаковский<sup>44</sup>. Несколько раньше им была предложена схема энергетических уровней в кристалле<sup>49</sup>, согласно которой разность энергий между уровнем  $U$  и уровнем соответственного поглощения кристалла — порядка  $1 = 1,5V$ . Исходя из этого, можно как будто ожидать, что энергии светового кванта, соответствующего  $\lambda = \mu$ , будет достаточно для того, чтобы перебросить электрон с основного уровня на уровень  $U$ . При этом, конечно, в решетке должны быть свободные места, на которых могли бы образоваться  $U$ -центры. Если придерживаться взгляда, что такими местами являются места ионов  $Cl$ , то ясно, что переходы электронов возможны только при температурах, при которых ионы  $Cl$  принимают уже заметное участие в проводимости кристалла. По данным Лефельда, такая температура для  $NaCl$  лежит в пределах от 500 до 600°.

Опыт ставился так. Через кристалл, находящийся в печке, пропускались отфильтрованные инфракрасные лучи с  $\lambda = 1,2 - 1,3 \mu$ , которые затем падали на телофидовый фотоэлемент. Измерялся коэффициент поглощения этих лучей  $\alpha$  в кристалле при различных температурах. Опыты показали, что, действительно, начиная от температуры 500 — 600°, наблюдается сильное возрастание коэффициента поглощения (рис. 17).

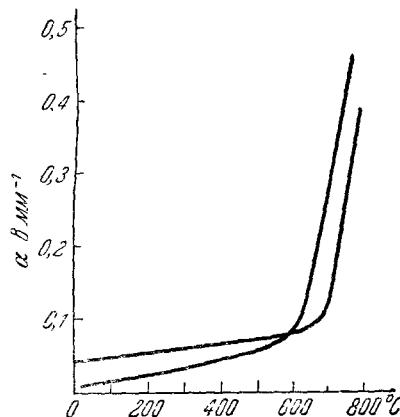


Рис. 17. Изменение коэффициента поглощения  $\alpha$  для  $\lambda = 1 \mu$  в зависимости от температуры

Одновременно с этим измерялся текущий через кристалл ток. Изменение силы тока с температурой примерно таково же, как и для коэффициента поглощения. Таким образом результаты этих опытов как будто говорят в пользу первого предположения Поля, т. е. что  $U$ -центры суть электроны, как-то связанные в местах, освободившихся от ионов  $\text{Cl}^-$ .

### IX. Равновесие между $U$ - и $F$ -центрами

Кристалл, содержащий  $U$ -центры, может быть совершенно прозрачным в видимой части спектра, если  $F$ -центры, образовавшиеся вместе с ними, удалить полем или испарением. Кристалл прозрачен, но он существенно отличается от обычного прозрачного кристалла в следующем отношении. Если его нагревать, то он становится все более и более окрашенным, т. е.  $U$ -центры переходят в  $F$ -центры. Если кристалл охлаждать достаточно медленно, чтобы все время гарантировать равновесие, кристалл обесцвечивается, что значит, что  $F$ -центры исчезают и переходят обратно в  $U$ -центры. Процесс этот может повторяться несколько раз.

Найдено, что соотношение, управляющее равновесием  $U \rightleftharpoons F$ , выра-

жается простой формулой:  $e^{-\frac{E}{kT}}$ , где  $E$  — порядка 1,1 В. Эти замечания приложимы только тогда, когда кристалл не находится в электрическом поле. Если же кристалл помещен в электрическом поле, то электроны, или  $F$ -центры, смещаются. Интересно, что  $U$ -центры не могут быть ни воспроизведены, ни восстановлены проникновением новых запасов электронов.

Изменение  $U$ -центров в  $F$ -центры и перемещение последних в электрическом поле есть необратимый процесс. Полоса поглощения  $U$  исчезает по-настоящему.

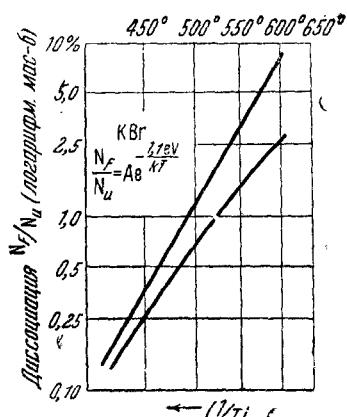


Рис. 18. Превращение центров  $U$  в  $F$  в зависимости от температуры. Концентрация центров  $U$ :  $1,3 \cdot 10^{16}$  на  $\text{см}^3$  для кривой 1,  $16 \cdot 10^{16}$  — для кривой 2.

на рис. 18. Отношение числа  $F$ -центров к числу  $U$ -центров найдено в виде формулы:

$$\frac{N_F}{N_U} = A e^{-\frac{E'}{kT}}, \quad (11)$$

где  $E' = 1,1$  В. Если это рассматривать как бимолекулярную реакцию, то  $E'$  есть половина теплоты реакции (это соотношение установлено Вильсоном и Фаулером).

Формула может быть выведена следующим образом. Предположим, что разность энергий между полосой  $F$  и  $U$  ( $F$  — выше) есть  $E$ . Пусть  $P_F$  и  $P_U$  — число мест, в которых электроны могут находиться. Пусть  $N_F$  есть число электронов, находящихся на уровне  $F$  при температуре  $T$ . Они появились из уровня  $U$ , и если мы предположим, что при нуле температуры все места уровня  $U$  были заняты, тогда число оставшихся на уровне  $U$  электронов при температуре  $T$  равно  $P_U - N_F$ . Равновесие имеет место, когда свободная энергия  $\psi(N_F)$  минимальна. Мы имеем:

$$\psi(N_F) = N_F E - TS, \quad (12)$$

где  $S$  есть энтропия. Для равновесия

$$\frac{\partial}{\partial N_F} [\psi(N_F)] = 0 = E - T \frac{\partial S}{\partial N_F}. \quad (13)$$

Но

$$S = k \lg w,$$

где  $w$  — термодинамическая вероятность. Термодинамическая вероятность для распределения  $N_F$  электронов среди  $P_F$  мест и  $P_U - N_F$  электронов среди  $P_U$  мест есть

$$w = \frac{P_F!}{N_F! (P_F - N_F)!} \cdot \frac{P_U}{N_F! (P_U - N_F)!}.$$

Применяя теорему Стирлинга, получаем:

$$\lg w = -\lg N_F^2 (P_F - N_F) (P_U - N_F).$$

Из подстановки этого в уравнение (10) имеем:

$$N_F = [(P_F - N_F) (P_U - N_F)]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{2kT}}. \quad (14)$$

Этим объясняется, почему упомянутые раньше 1,1 В составляют только половину теплоты реакции. Кроме того, здесь показывается, что если  $\lg N_F$  нанести на график в зависимости от  $1/T$ , то должна получиться прямая линия, если выражение под знаком радикала можно считать постоянным. Последнее имеет место в том случае, когда  $N_F$  мало по сравнению с числом всех возможных мест на этом уровне. Рис. 17 показывает, что это условие осуществляется для числа центров  $U$ , равного  $1,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , и не осуществляется, когда число  $U$ -центров меньше  $16 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Отсюда можно было бы заключить, что в последнем случае число электронов, переносимых на уровень  $F$ , не настолько мало по сравнению с числом всех возможных мест, чтобы им можно было пренебречь.

Скорость, с которой  $F$ -центры изменяются в  $U$ -центры при нарушении равновесия, была измерена таким образом. Кристалл нагревался до подходящей температуры и освещался ультрафиолетовым светом; при этом возникали  $F$ -центры, чем нарушалось термическое равновесие между  $U$ - и  $F$ -центрами. Время, в течение которого окраска бледнела до равновесного состояния, давало значение скорости, с которой  $F$ -центры переходили обратно в  $U$ -центры. Время, потребное на то, чтобы концентрация  $F$ -центров упала до половины ее первоначального значения, изменяется от 90 сек. при  $375^\circ$  до 2,0 сек. при  $625^\circ$ .

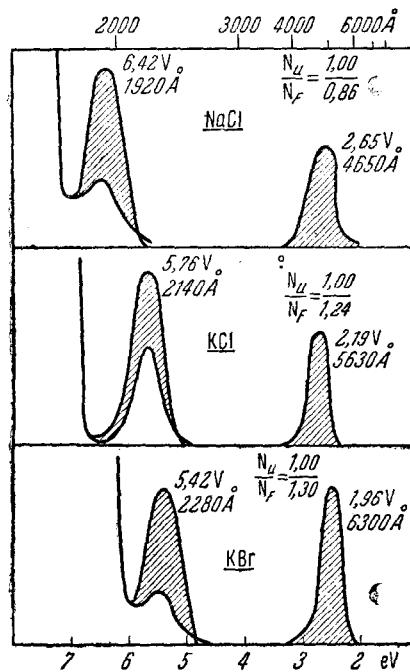


Рис. 19. Образование центров  $F$  за счет центров  $U$ . Заштрихованная полоса  $F$  вырастает за счет заштрихованной площади полосы  $U$ .

Имеется другой способ получения  $F$ -полосы в чистом кристалле, когда он содержит  $U$ -центры и освещается ультрафиолетовым светом в полосе  $U$ . Кристалл становится окрашенным, так как образуются  $F$ -центры, и измерения показывают, что это происходит с убыванием числа  $U$ -центров (рис. 19). Здесь мы имеем дело с интересным явлением. Если кристалл поддерживается при температуре жидкого воздуха, поглощение света в полосе  $U$  не приводит к образованию  $F$ -центров, но когда температура повышается, увеличивается и коэффициент отдачи перехода  $U$ -центров в  $F$ -центры, достигая при  $500^\circ$  для КВг полного квантового эквивалента. Иначе

говоря, на каждый квант ультрафиолетового света, поглощенного в полосе  $U$ , один  $U$ -центр изменяется в  $F$ -центр. Необходимо подчеркнуть, что квантовый эквивалент соблюдается только при достаточно высокой температуре. Можно думать, что электрон освобождается из центра поглощенным квантам, но при низких температурах он тотчас же падает обратно, в то время как при высоких температурах движение атомов в решетке позволяет ему выйти и стать  $F$ -центром в другом месте.

Недавно были сделаны новые измерения<sup>41</sup>. Прозрачный кристалл, не содержащий ничего, кроме  $U$ -центров, освещался ультрафиолетовым светом из полосы  $U$  и при этом окрашивался ( $F$ -центры). Измерялось полное число квантов  $U$ , поглощенных центрами  $U$ . Затем измерялось поглощение образованной полосы  $F$  и таким образом определялось число  $F$ -центров. В результате определялось отношение числа образовавшихся  $F$ -центров к числу поглощенных в полосе  $U$ -квантов. Этот метод не пригоден для КВг при температурах выше  $150^\circ$ , так как  $F$ -центры изменяются обратно в  $U$ -центры со скоростью, которая не допускает измерения констант  $F$ -полосы.

Мы видели в предыдущем параграфе, что, когда  $U$ - и  $F$ -центры находились в термическом равновесии, с понижением температуры число  $F$ -центров уменьшалось. Это относится к действительному равновесию. Можно нарушить это равновесие, освещая кристалл ультрафиолетовым светом, который увеличивает число  $F$ -центров при одновременном уменьшении числа  $U$  центров. Но положение сразу же после освещения не есть равновесное, так как избыток  $F$ -центров начинает исчезать. Время, в течение которого центры возвращаются к равновесному состоянию, быстро уменьшается с температурой (значения даны раньше в этом разделе), так что становится понятным, почему число  $F$ -центров, образовавшихся при комнатной температуре за счет  $U$ -центров, почти постоянно, если даже нет истинного равновесия.

Для того чтобы получить квантовый выход при высоких температурах, Гильши и Поль применили другой метод. Свет из длинноволновой части полосы  $U$  падал на ограниченную часть кристалла. Соответствующими измерениями определялось число поглощенных квантов. Число  $F$ -центров выводилось из значений фотоэлектрического тока насыщения. Основная идея состоит в том, что каждый поглощенный квант заменяет  $U$ -центр  $F$ -центром, который мы можем рассматривать как электрон, слабо связанный на внутренней поверхности. При достаточно высоких температурах электролитический ток, который течет и в темноте, значительно больше, чем фотоэлектрический ток, налагающийся на него при освещении кристалла. Когда эти условия достигнуты, находят, что избыточный ток, который получен при освещении и может быть назван фотоэлектрическим током, достигает насыщения при поле порядка от 30 до 100 V/cm. Эксперименты проводились так: освещалась узкая полоска кристалла под прямым углом к направлению поля на расстоянии  $x$  от катода (рис. 20). Если  $N$  есть число электронов, освобождаемых foto-

электрически в 1 сек. и достигающих анода (в случае тока насыщения), то ток выражается формулой:

$$i_s = Ne \left( 1 - \frac{d}{2l} - \frac{x}{l} \right), \quad (15)$$

где  $d$  есть ширина полоски, а  $l$  — длина кристалла. Величина  $N$ , получаемая из уравнения при подстановке туда экспериментально определенных значений  $i_s$ ,  $d$ ,  $x$  и  $l$ , предполагается тождественной с числом  $F$ -центров, образованных в 1 сек. Таким образом квантовый выход может быть найден и при высоких температурах. Способ определения квантового выхода был описан ранее. Полная кривая квантового выхода для такого фотохимического образования  $F$ -центров из  $U$ -центров дана на рис. 20 и может быть представлена формулой:

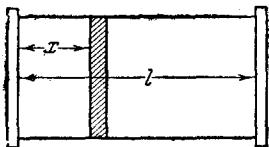


Рис. 20. Схема установки для измерения превращения центров  $U$  в  $F$  при поглощении света в полосе  $U$ . Освещалась заштрихованная полоска

достигается для КВг при температурах выше  $500^\circ$ .

Уравнение (16) основано на следующем. Гильш и Поль постулируют, что электрон освобождается из  $U$ -центра поглощенным квантами и образует в другом месте  $F$ -центр, если один из атомов, близких к  $U$ -центру, имеет энергию, большую, чем  $E$ , и таким образом может поменяться местами с электроном и освободить его. Вероятность того, что атом имеет энергию большую, чем  $E$ , равна

$e^{-\frac{E}{kT}}$ , а в таком случае вероятность того, что он не имеет этой энергии, равна  $1 - e^{-\frac{E}{kT}}$ . Если имеется  $A$  атомов вокруг  $U$ -центра, то вероятность того, что ни один из них не имеет энергию  $E$ , равна  $\left[1 - e^{-\frac{E}{kT}}\right]^A$ . Отсюда вероятность того, что один (или по крайней мере один) атом имеет энергию больше  $E$ , равна:

$$1 - [1 - e^{-\frac{E}{kT}}].$$

Это есть вероятность того, что электрон поменяется местами с атомом и образует  $F$ -центр здесь или в другом месте.

При введении  $U$ -центров в кристалл можно наблюдать интересное явление. Допустим, что мы имеем прозрачный кристалл, содержащий  $U$ -центры. Теперь пустим через трафарет на кристалл ультрафиолетовый свет из полосы  $U$ . Через несколько секунд часть, освещенная ультрафиолетовым светом, станет видимо окрашенной: желтой для каменной соли, голубой для КВг. Электрическим полем окрашенную часть можно выгнать из кристалла, и он

станет снова прозрачным. Если теперь весь кристалл осветить ультрафиолетовым светом, он окрасится только в той части, которая до этого не освещалась. В той части, которая предварительно была освещена, центры  $U$  перешли в центры  $F$ , а эти последние ушли под действием поля, и таким образом во время вторичного освещения ультрафиолетовым светом никакого эффекта не получилось.

#### X. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ В АЛМАЗЕ И КРАСНОЙ ИОДИСТОЙ РТУТИ

Робертсон, Фокс и Мартин <sup>40</sup> изучали фотопроводимость во многих алмазах, причем она сильно различалась от образца к образцу. Однако возможно разделить их на два класса. В I классе мы имеем алмазы, обладающие неожиданно малой фотопроводимостью. Эти алмазы характеризуются полосой поглощения, обрезанной в ультрафиолете при 3 тыс.  $\text{\AA}$  и в инфракрасной области при 8  $\mu$ , кроме обычных инфракрасных полос. Алмазы II класса обнаруживают значительную фотопроводимость. Они не имеют инфракрасной полосы поглощения при 8  $\mu$  и прозрачны до 2250  $\text{\AA}$ . Авторы подтверждают указания Поля и Гуддена, что при освещении светом длины волны между 2400 и 5 тыс.  $\text{\AA}$  квантовый выход стремится к квантовому эквиваленту. Однако это наблюдается только при условии, что алмазы не были предварительно освещены светом  $\lambda = 2300 \text{ \AA}$ ; такая обработка вызывает эффект, до сих пор никем не описанный. После того как алмаз освещался светом  $\lambda = 2300 \text{ \AA}$ , в нем обнаруживалась фотопроводимость в темноте, которая с течением времени уменьшалась. Если алмаз после освещения  $\lambda = 2300 \text{ \AA}$  испытать на фотопроводимость в области 2400—5000  $\text{\AA}$ , то можно обнаружить много большую чувствительность, чем в алмазе „неактивированном“, длиной волны 2300  $\text{\AA}$ . Однако за короткое время квантовый выход для области 2400—5000  $\text{\AA}$  падает до его нормального значения, и возбужденный темновой ток исчезает. Но если после освещения  $\lambda = 2300 \text{ \AA}$  осветить алмаз красным и инфракрасным светом (5000—9000  $\text{\AA}$ ), получается очень большая чувствительность, которая практически остается постоянной (результаты показаны на рис. 21). Это — замечательный результат, так как оказывается (хотя явно это и не

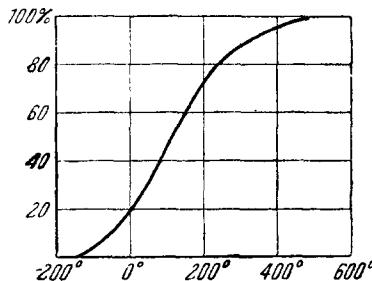


Рис. 21. Квантовый выход в случае образования центров  $F$  из центров  $U$  при различных температурах

установлено), что полный заряд, переносимый при освещении длинными волнами, может быть во много раз больше, чем тот, который связан с первичным электронным током. Это, повидимому, говорит против нашей попытки идентифицировать эффект инфракрасного света с положительным первичным током, который для этих лучей никогда не может превышать электронного первичного тока. Для объяснения этого явления нет еще достаточных данных.

Никс<sup>43</sup> изучал особый эффект в кристаллах красной окиси ртути. Эти кристаллы утрачивают свою проводимость со временем. В то же время происходит прогрессивное изменение от моно- к поликристаллическому волокнистому состоянию. Кристаллы, которые сильно утрачивали фотопроводимость, вновь приобретали ее после непродолжительного приложения электрического поля.

## XI. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В предыдущих разделах было суммировано наиболее важное из того, что было сделано в течение нескольких последних лет в области фотопроводимости кристаллов. Большинство результатов получено, главным образом, при изучении свойств центров *F* и *U*. Однако, несмотря на то, что добыто много полезных сведений, следует отметить, что мы не имеем ясной и отчетливой теории, точно описывающей, что происходит при фотопроводимости. Самое большое, что мы имеем, это рабочие гипотезы, что неоднократно подчеркивалось Полем, лидером в этой области. Характерные свойства фотопроводимости не оставляют сомнения в том, что ее следует рассматривать как „структурно-чувствительное“ явление. Но объяснение „структурно-чувствительных“ явлений находится в гораздо более примитивном состоянии по сравнению с областью „структурно-нечувствительных“ явлений. Например, мы не имеем в „структурно-чувствительной“ области теории, которая сравнялась бы по точности и завершенности с теорией, разработанной для анализа кристаллической структуры рентгеновыми лучами — типичной „структурно-нечувствительной“ области. Отсутствие всеобъемлющей теории фотопроводимости характерно для группы явлений, к которым она относится.

Наличие *F*- и *U*-центров, как мы видели, связано с стехиометрическим избытком атомов металла в кристалле, т. е. кристалл содержит не одинаковое число атомов металла и атомов галоида (это верно для *F*-центров, полученных по 4, 5 и 6-му методам, но не доказано для *F*-центров, полученных по методам 1, 2 и 3-му). Из этого следует, однако, что *F*-центры должны быть обязательно нейтральными атомами. Поль рассматривает избыточные атомы как положительные ионы металла и электроны, диссоциированные друг от друга, по крайней мере, в случае *F*-центров. Поведение центров совместимо со взглядом, что они суть электроны, связанные более или менее слабо на трещинах, щелях и внутренних поверхностях кристалла с положительными ионами, служащими для удаления отрицательных местных зарядов, возникающих от электронов. Как

выше отмечалось,  $U$ -центры сходны с  $F$ -центрами в том, что они связаны с стехиометрическим избытком атомов металла, но отличаются от них большей энергией связи. Выше указывалось предположение Поля относительно природы  $U$ -центров и связанные с этим опыты Тартаковского. Данные этих опытов говорят как будто в пользу того, что  $U$ -центры суть электроны, сидящие в местах ушедших ионов Cl. Де-Бур<sup>6</sup> выдвигает предположение, что  $F$ -центры получаются, когда атомы щелочного металла адсорбированы на отрицательных ионах, расположенных на внутренних поверхностях в кристалле, в то время как  $U$ -центры получаются, когда атомы адсорбированы на положительных ионах, находящихся на этих поверхностях.

В свете успехов квантовой механики желательно кратко сформулировать в ее терминах сделанное по фотопроводимости. Так как эта статья рассматривает лишь экспериментальные результаты, то будет дано только краткое описание. Для более полного ознакомления с теорией отсылаем читателя к ранее написанному по этому предмету<sup>45, 46, 47, 48, 50, 51</sup>.

Схема энергетических уровней кристалла состоит из широких полос, внутри которых могут находиться электроны. Каждая полоса может содержать некоторое определенное максимальное число электронов: она может быть заполнена полностью, частично или оставаться пустой. Полосы могут быть отделены друг от друга запрещенными зонами, относительно которых говорят, что электроны не могут существовать внутри кристалла с значениями энергии, лежащими внутри этих зон. Проводимость представляется следующим образом. Если приложенное электрическое поле двигает электрон и при этом совершает работу, то энергия возрастает непрерывно. Если же электрон находится внутри полосы, которая заполнена частично, то в полосе имеются пустые уровни, которые могут вместить в себя электроны, когда их энергия изменится. Такой кристалл проводит. Если, однако, полоса полностью заполнена и не имеется уровней, в которые могли бы быть перенесены электроны, то кристалл является изолятором. Электрическое поле может сообщать электрону энергию только непрерывно, следовательно, электрон не может быть перенесен из заполненной полосы в пустую через запрещенную зону. Кристалл с запрещенной зоной между заполненной и свободной зонами является также изолятором (рис. 23). Электроны могут переходить через запретную зону, когда повышена температура или, при некоторых ограничениях, когда поглощаются кванты с достаточной энергией. Число электронов в верхней полосе, остающейся свободной при 0°К, пропорционально  $e^{-\frac{E}{kT}}$ , где  $E$  есть половина разности энергий двух полос, а  $T$  — температура. Поскольку теперь имеются электроны в полосе, которая имеет еще много свободных мест, кристалл становится проводящим. Проводимость зависит от числа электронов, и ясно, что, поскольку велика  $E$  — температура должна быть достаточно высокой, прежде, чем появится заметная проводимость.

Вместе с проводимостью, происходящей от движения электронов к аноду, известной под названием „избыточной“ проводимости, мы имеем также дефектную проводимость, получающуюся от движения „электронных дырок“, остающихся в заполненной полосе. Эти электронные дырки ведут себя подобно положительным зарядам и, следовательно, двигаются к катоду. Движение их может быть уподоблено положительному первичному току.

Когда мы имеем избыточную проводимость, прямо включающую в себя движение электронов, мы должны ожидать нормальный (отрицательный) эффект Холла, предсказываемый простой классической теорией. Его находят в некоторых проводниках, но имеется много случаев, в которых встречается аномальный (положительный) эффект Холла. Последний с точки зрения классических взглядов необъясним, но он получается как естественное следствие приложении квантовой механики к дефектной проводимости. Когда кристалл окрашен аддитивно введением атомов металла, которые, как мы видели, получаются от введения электронов, мы имеем пример избыточной проводимости. Когда он окрашен введением атомов галоида, которые можно мыслить как „электронные дыры“, мы имеем слу-

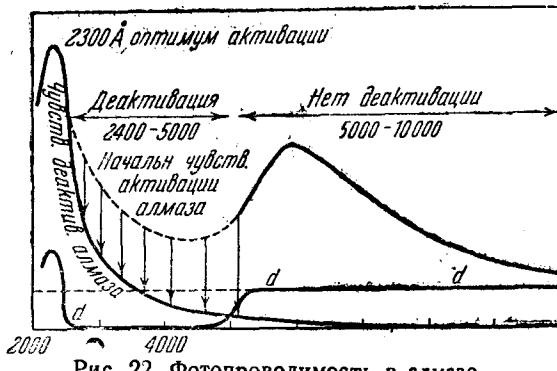


Рис. 22. Фотопроводимость в алмазе

чай дефектной проводимости. На рис. 22 представлена упрощенная схема того, что происходит в фотопроводящем кристалле.

Чистый щелочно-галоидный кристалл не является проводником до тех пор, пока не достигнута высокая температура; при этом условии проводимость его ионная. Мы не имеем доказательств в пользу существования электронной проводимости в этих кристаллах. Это приводит нас к заключению, что энергия отделения  $E$  заполненной полосы от свободной значительна. Электронная проводимость была найдена только в окрашенных кристаллах, т. е. в кристаллах, содержащих  $F$ -центры, и только тогда, когда температура умеренно высока, или когда кристалл освещается светом, поглощаемым в  $F$ -полосе. Отсюда следует заключить, что электроны, связанные с центрами, находятся в локализованных энергетических полосах (подразумевается, что не существует непрерывного перехода между ними). Эти полосы расположены немного ниже

пустой полосы. Схема энергетических уровней в окрашенном кристалле показана на рис. 24.

Величина  $E'$  — порядка энергии кванта, поглощающегося в полосе  $F$ . Рис. 3 показывает, что последняя для КВг при низких температурах — порядка 2 eV. Что касается  $U$ -центров, то они, подобно  $F$ -центрим, могут быть рассматриваемы как локализованные энергетические уровни. Так как для превращения  $U$ -центра

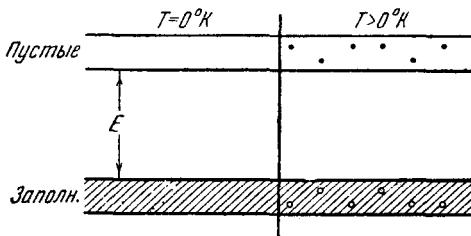


Рис. 23. Схема энергетических уровней для изолирующего кристалла, обнаруживающего избыточную и дефектную проводимость при  $T = 0^{\circ}\text{K}$  (Гудден и Шоттки)

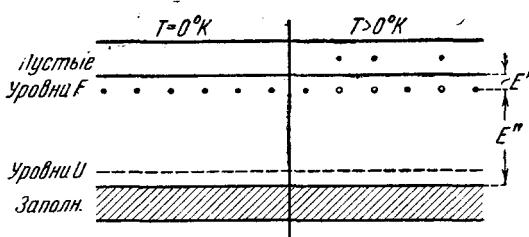


Рис. 24. Схема энергетических уровней в окрашенном кристалле (Гудден и Шоттки)

в  $F$ -центр требуется энергия кванта  $E''$ , в соответствии с рис. 18 приблизительно равная 3,5 eV, то уровни  $U$  помещены, как показано на рис. 23. Поглощение в длинноволновой ветви полосы собственного поглощения также имеет результатом образование  $F$ -центров, и поэтому мы должны поместить соответствующие локализованные уровни в соседстве с уровнями  $U$ .

Гэрни доказал, что переходы между уровнями  $U$  и  $F$  в любом направлении не могут происходить непосредственно, но должен иметь место переход от одного к другому через уровень более высокий. Это делается для избежания противоречия с утверждениями термодинамики, которая устанавливает, что не могут одновременно существовать прямые переходы вверх (к большей вероятности) и прямые переходы вниз (к малой вероятности), что, очевидно, должно иметь место в кристалле, в котором окраска сохраняется на долгое время. (В действительности Гэрни рассматривал

образование центров при поглощении света в длинноволновой ветви полосы собственного поглощения. В то время, когда он писал статью,  $U$ -центры еще не были открыты. Тем не менее эти же соображения могут быть отнесены в той же мере и к  $U$ -центрам.)

Наилучше разработанной схемой энергетических уровней для щелочно-галоидных кристаллов является схема, предложенная Тартаковским, который сопоставляет данные из различных источников. Она представлена на рис. 25. По этой схеме в окрашенном кристалле, кроме основного уровня ( $I$ ) и уровня проводимости ( $II$ ),

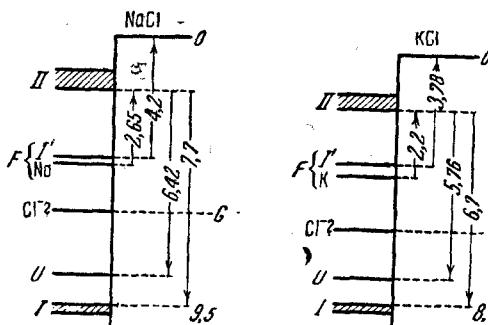


Рис. 25. Схема энергетических уровней в окрашенном кристалле (Тартаковский)

возникают еще некоторые промежуточные. Один из них  $F$  соответствует электронам, находящимся вблизи нарушений решетки (Lockerstellen), в которых имеются лишние положительные ионы металла. Иначе говоря, окрашивающие центры рассматриваются как „квази-атомы“. В случае же, когда электроны сидят в неправильностях решетки, не содержащих избыточных ионов металла, получается второй уровень ( $I$ ), расположенный на несколько десятых долей вольта выше уровня  $F$ . Близко к основному уровню, выше его, расположен уровень  $U$ , появляющийся в кристалле при аддитивном окрашивании. При освещении кристалла светом из полосы собственного поглощения электроны с основного уровня попадают в зону проводимости и оттуда могут падать или на уровне  $F$  и  $I'$  или обратно на основной уровень. Окрашенный же кристалл может быть обесцвечен, если его освещать светом из полосы  $F$ . При этом возможно также „возбуждение“ (Erregung) кристалла, соответствующее повышению длинноволновой ветви полосы  $F$ . В случае наличия полосы  $U$  число переходов электронов увеличивается. Здесь возможны переходы из полосы  $U$  в зону проводимости и оттуда обратно в полосу  $F$  и  $U$ . По Тартаковскому не исключена возможность переходов и непосредственно из полосы  $U$  в  $F$  и обратно.

Ни одна из до сих пор предложенных схем не может расположить все энергетические уровни с разумной достоверностью, не

может указать причины, почему переходы происходят между одними уровнями, но не между другими. Следует признать, что различные попытки дать описание фотопроводимости на языке квантовой механики не вышли еще из стадии попыток, мы еще далеки от того, чтобы иметь рациональную теорию, объясняющую количественно главные явления и дающую новое направление исследования.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. International Conference on Physics. Vol. II. The solid state of matter (Cambridge University Press, 1935)
2. A. L. Hughes and L. A. Du Bridge, Photoelectric Phenomena, Chap VIII (Mc Graw-Hill, 1932).
3. F. C. Nix, Rev. Mod. Phys., 4, 723, 1932.
4. W. Lehfeld, Gott. Nachr. № 42, 263, 1933; № 14, 171, 1935.
5. R. Hilsch u R. W. Pohl, Z. Physik, 87, 78, 1933.
6. J. H. de Boer, Electron Emission and Adsorption Phenomena (Cambridge University Press 1935)
7. B. Gudden u W. Schottky, Phys. Z., 36, 717, 1935.
8. R. Hilsch u R. W. Pohl, Z. Physik, 59, 812, 1930.
9. G. Bauer, Ann. d. Phys., 19, 434, 1934.
10. E. Rexer, Phys. Z., 36, 602, 1935.
11. J. Boros u Z. Gyulai, Z. Physik, 96, 355, 1935
12. E. Mollwo, Gott. Nachr., № 6, 79, 1934.
13. М. В. Савостьянова, Изв. Физ.-мат. ин-та им. Стеклова, 3, 169, 1928 Z. Physik, 64, 216, 1930.
14. E. Mollwo, Gott. Nachr. № 18, стр. 203, 1935.
15. М. В. Савостьянова, ДАН.
16. S. Arzibyzev et A. Toporec, Journ. de Physique, T. V, 619 1934
17. W. Umbrath, Dissertation (Göttingen, 1933)
18. С. Арцыбышев, Л. Мильковская и М. Савостьянова, ДАН, 4, 382, 1934
19. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gott. Nachr. № 52, 406, 1933.
20. A. D. v. Lüpke, Ann. der Phys., 21, 1, 1934.
21. R. W. Pohl, Koll. Z., 71, 257, 1935, Z. Metallkunde 26, 217, 1934.
22. O. Stasiw, Gott. Nachr., № 50, 387, 1933.
23. W. Lehfeld, Z. Physik, 85, 717, 1933.
24. R. W. Pohl, Phys. Z., 35, 107, 1934
25. O. Stasiw, Gott. Nachr., № 50, 387, 1933; № 12, 147, 1935.
26. A. Smakula, Gott. Nachr., № 4, 55, 1934.
27. E. Mollwo, Gott. Nachr., № 6, 81, 1934.
28. E. Mollwo u. W. Roos, Gott. Nachr., № 8, 107, 1934.
29. F. G. Kleinschrod, Ann. d. Phys., 419, 97, 1936
30. A. Smakula, Z. Physik, 59, 603, 1930.
31. E. Mollwo, Z. Physik, 85, 56, 1933.
32. Z. Gyulai, Z. Physik, 37, 889, 1926.
33. E. Mollwo, Gott. Nachr., № 6, 79, 1934
34. O. Stasiw, Phys. Z., 36, 737, 1935
35. O. Stasiw, Gott. Nachr., № 12, 151, 1935.
36. O. Stasiw, Gott. Nachr., № 17, 199, 1935
37. E. Mollwo, Gott. Nachr., № 20, 215, 1935.
38. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gott. Nachr., № 46, 322, 1933.
39. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gott. Nachr., № 9, 115, 1934.
40. R. Hilsch, Phys. Z., 36, 735, 1935
41. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gott. Nachr., № 19, 209, 1935.

42. R. Robertson, J. J. Fox a. A. E. Martin, Phil. Trans. Roy. Soc. **232**, 463, 1934.
  43. F. C. Nix, Phys. Rev., **47**, 72, 1935.
  44. P. Tartakowsky u. W. Poddubny, Z. Physik, **97**, 765, 1935.
  45. A. H. Wilson, Nature, **130**, 913, 1932; Proc. Roy. Soc., **151**, 274, 1935.
  46. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc., **140**, 502, 1932; **141**, 56, 1933.
  47. R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc., **141**, 209, 1933.
  48. F. Hund, Phys. Z., **36**, 725, 1935.
  49. P. Tartakowsky, Z. Physik, **96**, 191, 1935.
  50. G. Liandrat, Thèses (Masson et Cie, Paris, 1935).
  51. A. F. Joffé, Conductibilité électrique des isolants solides et des semi-conducteurs (Hermann et Cie., Paris, 1934).
-