

Н. П. КАЛАБУХОВ и Н. Г. ПОЛИТОВ

ВТОРИЧНЫЕ ТОКИ В ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ KCl

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 15 XII 1949)

Вторичными токами при внутреннем фотоэлектрическом эффекте в диэлектриках называют все те токи, которые возникают в них в результате прохождения первичного фототока (первичным фототоком называют ток, возникающий одновременно с освещением кристалла и исчезающий при выключении освещения, т. е. ток, обладающий свойством безинерционности). К вторичным токам относятся также токи, которые были названы Н. Калабуховым ⁽¹⁾ темновыми. Эти токи были впервые обнаружены им совместно с И. Куршевым в 1935 г. в окрашенных кристаллах KCl. Гудден и Поль ⁽²⁾ в 1925 г. установили, что при повышенной температуре (начиная с 80°) в окрашенных кристаллах NaCl имеется проводимость в темноте после их предварительного освещения, а Глазер и Лефельдт ⁽³⁾ почти одновременно с Н. Калабуховым и И. Куршевым обнаружили наличие темновых токов при пониженных температурах в окрашенных кристаллах KCl и KBr. Темновые токи в окрашенных кристаллах KCl позднее изучались специально в лаборатории одного из авторов настоящей статьи. Было установлено отсутствие темновых токов при температуре жидкого воздуха, т. е. если кристалл освещать при температуре жидкого воздуха, то темновых токов нет, но если затем несколько нагреть кристалл, то токи появляются. А. И. Гачециладзе ⁽⁴⁾ провел изучение этих токов при различных температурных условиях, а также в своих опытах варьировал интенсивность предварительного освещения. Н. Калабухов ⁽⁵⁾ также изучал зависимость величины темновых токов от интенсивности предварительного освещения.

В настоящей работе изучалась зависимость токов разрядки (или токов деполяризации) от изменения температуры.

Опыты производились в приборе, представлявшем собой широкий шлиф, в который был впаян палец. На пальце монтировался держатель для кристалла. В палец же вставлялась электрическая печь, представлявшая собой фарфоровую трубку с навитой на ней нихромовой проволокой. Прибор можно было откачивать и измерения производить в вакууме. Освещение производилось автомобильной лампочкой, питаемой от аккумуляторной батареи. В качестве измерительного прибора пользовались струнным электрометром типа Люц — Эдельмана.

Кристаллы окрашивались по методу С. А. Арцыбашева ⁽⁶⁾. Опыты производились в следующем порядке: кристалл освещался при наличии электрического поля в течение 10 сек., затем свет выключался и одновременно с этим кристалл закорачивался. Измерение тока разрядки в темноте производилось спустя 1 сек. после выключения света и поля. Производились измерения и без предварительного освещения. Результаты измерений представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, кривая

тока после предварительного освещения (кривая 1) имеет ступеньку при температуре 100° , максимум при 120° и второй максимум при 155° . Кривая 2 без предварительного освещения имеет вид, подобный кривой с освещением. На том же рисунке приведена кривая, начинающаяся со 125° , которая представляет собой токи разрядки в прозрачном кристалле (кривая 3).

Сравнение кривых показывает, что в окрашенных кристаллах КСl имеет место проводимость в темноте при таких температурах, когда у

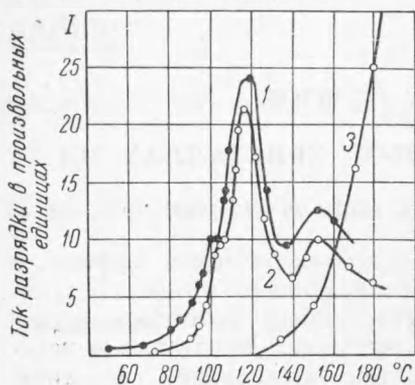


Рис. 1

прозрачных кристаллов еще не заметно никакой проводимости, а так как в последних электропроводность носит электролитический характер, т. е. она обусловлена движением ионов (для данного сравнения совершенно безразлично, каким механизмом пользоваться для объяснения электролитической проводимости, т. е. считать ли, что двигаются ионы в междоузельном пространстве или перемещаются вакантные места; для обоих механизмов будем употреблять термин ионной проводимости), то ясно, что при температурах ниже 125° , если наблюдается проводимость, то она обусловлена движением электронов.

Механизм этой электронной проводимости можно представить себе, исходя из следующих положений: в процессе аддитивной окраски кристаллов КСl в них образуются не только нейтральные атомы калия, но и коллоидальные частицы, а также молекулы K_2 . Наряду с этим часть электронов может быть захвачена образовавшимися молекулами K_2 , так как у них имеется определенное сродство к электрону (7).

Здесь будет уместно рассмотреть вообще существующие представления о красящих центрах и центрах, возникших благодаря оптическому возбуждению, т. е. представления о так называемых F - и F' -центрах. Из всех существующих представлений имеет смысл остановиться только на двух, а именно представлении, впервые высказанном Я. И. Френкелем и потом принятом Полем, и представлении, предложенном де-Буром. На рис. 2 и 3 схематично изображены модели F - и F' -центров согласно этим представлениям. Т. е., по Френкелю и Полю, F -центр — это нейтральный атом щелочного металла, сидящий в междоузельном пространстве, F' -центр — атом щелочного металла, сидящий в узле решетки, получившийся в результате захвата электрона регулярным ионом решетки. По де-Буру, F -центр — это электрон, сидящий на месте отсутствующего иона галоида. Электрон этот можно рассматривать в соединении с каким-либо из соседних ионов щелочного металла; F' -центр — это два рядом сидящие электрона на месте отсутствующего иона галоида. Нужно заметить, что для образования F -центра, согласно модели де-Бура, требуется наличие вакантных мест ионов галоида, тогда как, по Френкелю и Полю, не обязательно иметь в кристалле дефектные места.

В одной из своих работ С. И. Пекар (8) коротко изложил некоторые критические замечания в отношении этих моделей и полностью соглашается с соображениями Зейтца, который в своей обзорной работе (9) логично показывает, что F -центры представляют собой скорее образова-

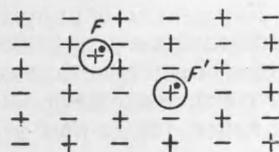
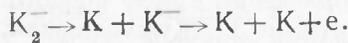


Рис. 2. F -центр и F' -центр по Френкелю

ния в дебуровском смысле, чем в смысле Френкеля и Поля. И для своей модели F -центра Пекар берет как основу представление де-Бура. Однако все соображения Зейтца основаны на старых результатах работ Гильша и Поля.

Между тем, результаты работ, ведущихся в лаборатории, в которой работают авторы, а также работы М. Л. Каца (¹⁰) заставляют думать, что более вероятно образование красящих центров в виде нейтральных атомов, сидящих в междоузельном пространстве. Поэтому авторы настоящей работы придерживаются представлений Френкеля и Поля. Следовательно, те нейтральные атомы щелочного металла, которые получают в кристалле в результате аддитивной окраски KCl , и есть F -центры. Отрицательно заряженные молекулы K_2^- уже при невысоких температурах диссоциируют на нейтральный атом калия и отрицательно заряженный атом калия, а часть молекул K_2^- распадается на два атома калия и электрон. Такой же процесс предполагают существующим в парах натрия В. М. Дукельский и Э. Я. Зандберг (⁷). При более высоких температурах отрицательно заряженный ион калия вообще существовать не может, и процесс всегда будет идти таким образом:



Появление электронов, отщепленных от молекул K_2^- , и является причиной возникновения темновых токов в окрашенных кристаллах KCl . Кривые, приведенные на рис. 1, как было сказано выше, сняты для токов разрядки, т. е. измеренные токи являются токами в поле объемного заряда. Н. Калабухов в работе (⁵) образование объемного заряда при электронной проводимости окрашенных кристаллов щелочно-галогидных солей объясняет захватом электронов вакантными местами ионов галлоида у поверхности кристалла. Так как образование вакантного места

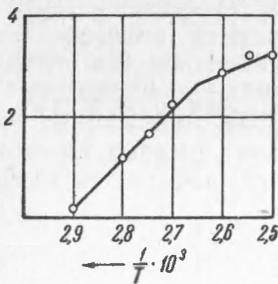


Рис. 4

или «дырки» у поверхности много вероятней, чем внутри кристалла (¹¹), то и захват электрона вакантным местом здесь легче произойдет, чем внутри кристалла. Другими словами, дебуровские F -центры у поверхности кристалла являются причиной возникновения отрицательного объемного заряда. При повышении температуры скорость рассасывания объемного заряда должна возрастать. Следовательно, токи разрядки должны при возрастании температуры убывать. На кривой рис. 1, начиная с температуры 120° , токи разрядки действительно убывают. Часть кривой для температур

от 20° до 120° дает возрастание тока с ростом температуры.

На рис. 4 приведен график зависимости $\ln I$ от $1/T$ для этой части кривой. Как видно из рисунка, на этой кривой имеется излом, соответствующий температуре $\sim 100^\circ$, т. е. электропроводность кристаллов до температуры 100° может быть выражена формулой $\sigma_1 = \sigma_0 e^{-B_1/T}$, а после 100° формулой $\sigma_2 = \sigma_0 e^{-B_2/T}$.

Величины B_1 и B_2 имеют, соответственно, значения 3600 и 2700, или для энергии диссоциации, отвечающей этим значениям B_1 и B_2 , получается 0,48 и 0,35 эв.

Такой результат (сперва диссоциируют частицы с большей энергией связи, а затем с меньшей) не должен казаться странным, так как ра-

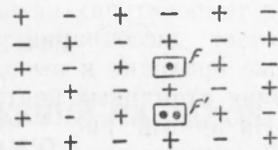


Рис. 3. F -центр и F' -центр по де-Буру

бота диссоциации, равная 0,35 эв, соответствует диссоциации отрицательно заряженных ионов калия, которые сами появились в результате диссоциации молекулы K_2^- , на распад которой требуется большая энергия. (Величина 0,48 эв, которая получена для энергии диссоциации молекулы K_2^- , хорошо согласуется с данными Я. К. Сыркина и М. В. Дяткиной ⁽¹²⁾).

Уменьшение тока разрядки при температуре выше 120° вызвано, как было указано раньше, тем, что при таких температурах скорость рассасывания объемного заряда растет, а так как объемный заряд обусловлен, по представлению авторов, поверхностными дебуровскими F -центрами, то, следовательно, спадание тока обусловлено диссоциацией при этих температурах названных центров. Максимум при температуре 155° отвечает диссоциации атомарных красящих центров. М. Л. Кац ⁽¹⁰⁾ также приходит к выводу, что при температуре 155° происходит диссоциация атомарных центров.

На кривой рис. 1 имеются точки для температур, превышающих 155°, которые указывают, что в окрашенных кристаллах ток разрядки меньше, чем такой же ток в прозрачных кристаллах. Это вызвано, вероятно, тем, что поле ионного объемного заряда уничтожается противоположным полем электронного объемного заряда, быстро образующегося из-за того, что электроны двигаясь в одном направлении с отрицательными ионами во внешнем поле, при закороченном кристалле начнут двигаться в обратном направлении в поле ионного объемного заряда.

В работе принимала участие Е. Жужунашвили, которой авторы приносят сердечную благодарность.

Институт физики и геофизики
Академии наук ГрузССР
Тбилиси

Поступило
14 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Калабухов и И. Куршев, *Zs. f. Phys.*, **99**, 254 (1936). ² В. Gud-den u. R. Pohl, *ibid.*, **31**, 651 (1925). ³ G. Glaser u. W. Lehfeldt, *Göft. Nachr.*, **2**, 91 (1936); G. Glaser, *ibid.*, **3**, 31 (1937). ⁴ А. И. Гачечиладзе, *Тр. Ин-та физ. и геофиз. Груз.АН*, **9**, 49 (1949). ⁵ Н. П. Калабухов, *ЖЭТФ*, **17**, 764 (1947). ⁶ С. А. Арцыбашев, *Тр. Физ. ин-та АН СССР*, **1**, 5 (1938). ⁷ В. М. Дукельский и Э. Я. Зандберг, *ДАН*, **64**, 807 (1949). ⁸ С. И. Пеккар, *ЖЭТФ*, **17**, 868 (1947). ⁹ F. Seitz, *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 384 (1946). ¹⁰ М. Л. Кац, *ЖЭТФ*, **18**, 164 (1948). ¹¹ Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, изд. АН СССР, 1945, стр. 10. ¹² Я. К. Сыркин и М. В. Дяткина, *Химическая связь и строение молекул*, М., 1946, стр. 183.

