

Ф. И. КОЛОМОЙЦЕВ

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИТА В СВЯЗИ С ЕГО ТЕМПЕРАТУРНЫМ ВЫСВЕЧИВАНИЕМ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 12 IX 1950)

1. Естественные образцы кальцита при нагревании дают свечение желто-оранжевого цвета, наблюдаемое визуально начиная с $120-150^\circ$. Кальциту свойственны также особые электрические свойства, выделяющие его из ряда обычных диэлектриков, как необычный ход тока зарядки и разрядки, образование прикатодного поляризационного слоя и искривление потенциала и др. Нами предпринята попытка сопоставить электрические свойства кальцита с его температурным высвечиванием.

Принято думать, что электропроводность в кальците чисто ионная. Медленный спад тока и образование в нем прикатодного слоя высокого сопротивления исследователи связывали с абсорбционными явлениями — накоплением заряда вблизи катода. Обнаруженный в нем еще в 1931 г. неполяризующий ток до сих пор не нашел правильного объяснения. Это ток, медленно спадающий со временем, но его происхождение не связано с образованием объемного заряда.

А. М. Вендерович показал ⁽¹⁾, что неполяризующий ток в кальците спадает со временем по закону

$$I_{\text{неп}} = \frac{a}{\sqrt{t}}, \quad (1)$$

где a — константа, и стремился представить его как обычный ток проводимости.

Позднее иные исследователи ⁽²⁾ за образование неполяризующего тока делали ответственными ионы, проходящие через поляризационный слой вблизи катода.

Мы исходим из того, что неполяризующий ток порождается электронами, находящимися на уровнях прилипания, при их термическом возбуждении в той пространственной области, где действует достаточно сильное поле. Это естественное допущение может быть проверено при сопоставлении хода электропроводности и температуры со временем.

На рис. 1 даны зависимости от времени трех одновременно наблюдаемых величин: изменения температуры T , изменения протекающего через образец тока I и деполяризационного отброса P (по количеству освобождаемого электричества при закорачивании образца) при постоянном приложенном напряжении*.

* Измерения проведены нами совместно с Г. М. Иваний.

Оказалось, что в естественных образцах кальцита в интервале $140-160^\circ$ (там, где температурное высвечивание образца становится наиболее интенсивным) создается дополнительный максимум тока и максимум деполяризации. Можно думать, что при нагреве происходит переброс электронов в зону проводимости и при этом ослабляется упаковка уловленных электронов, бывшая до этого более плотной.

Так как высвечивание уводит попадающие в зону проводимости электроны, то по прекращении свечения кальцита исчезает и механизм

пополнения электронами зоны проводимости. Пока он существует, до тех пор течет через образец неполяризующий ток. Величина заряда, порождающего этот ток, ограничена кривой над пунктиром и варьирует от образца к образцу.

Если температуру образца поддерживать постоянной, то происходит постепенное истощение ловушек, приводящее к медленному спаду этого тока. Чем ниже температура, тем медленнее спадает неполяризующий ток. Явление управляется процессом, разыгрываемым вблизи катода. Первые порции электронов, уходя от прикатодного слоя в глубь образца, увеличивают сопротивление слоя и вызывают перераспределение поля внутри образца, создавая постепенно сильный спад потенциала

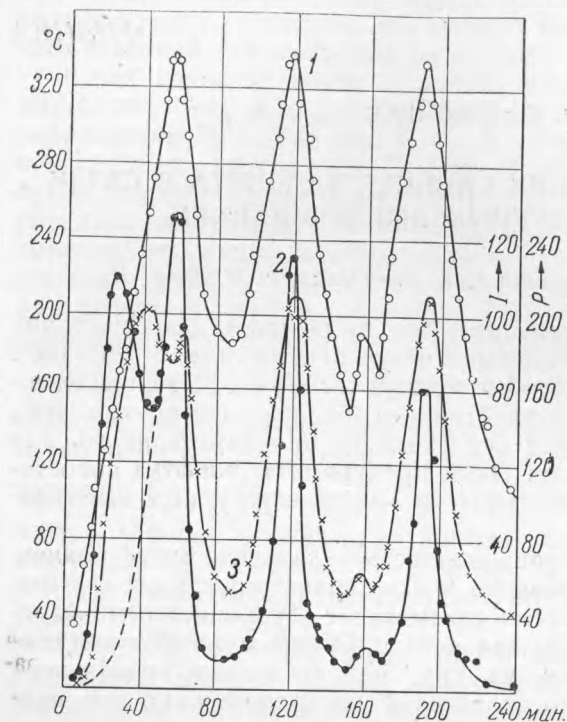


Рис. 1. Зависимость от времени: 1 — изменения температуры T ; 2 — тока проводимости I ; 3 — деполяризационного отброса P для кальцита (I и P в условных единицах)

вблизи катода, который затем остается стабильным во времени.

Особенность изменения тока в кальците следующая: после приложения напряжения ток падает от некоторого значения I_0 до I_a и, если после разрядки образца повторить наблюдение, то ток начинается не от ожидаемой снова величины I_0 , а от I_a с последующим уменьшением со временем. Такое поведение мыслимо для веществ, у которых спадающий ток связан с равновесной концентрацией уловленных электронов. Этот факт можно использовать для утверждения о наличии механизма улавливания и термовысвобождения электронов.

Как видно из рис. 1, повторные нагревы не дают первоначально наблюдаемого механизма, что вполне логично: создаваемые при первом прогреве проводящие электроны растрачиваются на образование неполяризующего тока и на отдачу запасенной световой суммы.

Установленный почти 20 лет назад закон спадания неполяризующего тока в кальците (формула (1)) отражает гиперболическую зависимость (частный случай), характерную для затухания фосфоров⁽³⁾. Это также свидетельствует в пользу того, что механизм такой проводимости и механизм высвечивания един и для своего объяснения требует привлечения фотоэлектронов с их свойствами.

2. Известно, что возбуждение цинксulfидных фосфоров создает улавливание электронов в уровнях прилипания и приводит к повышению диэлектрической проницаемости фосфора (4). Обратный процесс — процесс опустошения уровней прилипания, который мы предполагаем в кальците при его высвечивании, должен сопровождаться снижением диэлектрической проницаемости. Так как истощение ловушек при нагревании происходит необратимо, то повторный нагрев образца не должен дальше давать изменения диэлектрической проницаемости.

Рис. 2 показывает уменьшение проницаемости образца, ясно выраженное в области температурного высвечивания. Емкость измерялась на Q-метре с чувствительностью $\sim 0,2 \mu\text{F}$ при частоте 2 МГц. Кривая 1 (первый образец) соответствует быстрому нагреву — охлаждению — нагреву образца и показывает, что процесс спада диэлектрической проницаемости при быстром

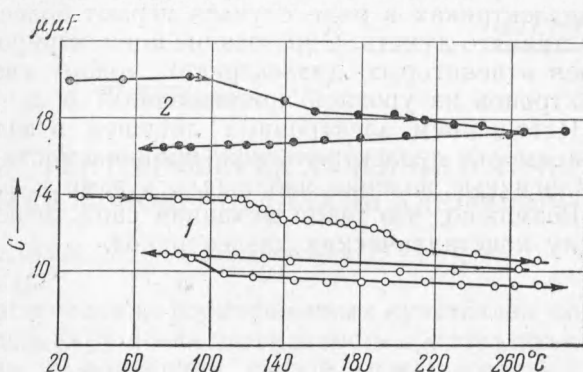


Рис. 2. Зависимость емкости кальцита от температуры

темпе нагрева не завершается сразу. Кривая 2 (второй образец) соответствует более медленному нагреву с завершенным спадом. Завершение изменения ϵ находится в соответствии с высвечиванием. Высветившиеся образцы при повторном прогреве не дают изменения ди-

электрической проницаемости, а для невысветившихся такая зависимость сохраняется до тех пор, пока процесс высвечивания не закончится целиком.

Общее снижение диэлектрической проницаемости после прогрева достигает 20%.

3. Существенным для кальцита является процесс образования поляризационного слоя, возникающий после приложения напряжения. Здесь уместно поль-

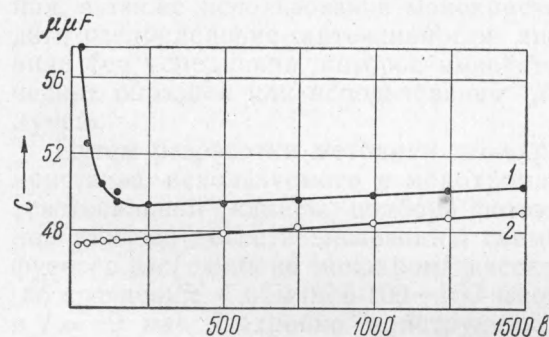


Рис. 3. Зависимость емкости кальцита от напряжения

зоваться представлением, учитывающим различие механизмов проводимости в разных местах образца. Высказанное нами соображение о пространственно разделенных взаимно дополняющих механизмах образования электропроводности (5) в данном случае подразумевает нарастание выхода электронов и создание неполяризующего тока в приэлектродных слоях. Оно приводит к усилению электрического поля в этих частях образца за счет ослабления поля в остальной толще образца. Рост поля в прикатодном слое (в случае постоянного напряжения) или в приэлектродных слоях (в случае переменного напряжения) ограничивается истощением электронных уровней прилипания в этих слоях, после чего перераспределение поля заканчивается. Как быстро завершается этот процесс, видно из рис. 3, где показана зависимость емкости образц кальцита от приложенного напряжения.

Измерения проведены на мосте Шеринга при 50 гц. Кривая 1 снята на свежем образце и дает крутой спад от начала приложенного напряжения. Сильное поле, как и нагрев, приводит к снижению проницаемости.

Если образец прогреть и после этого измерить зависимость проницаемости от поля, то получим почти стабильное значение емкости (кривая 2), меньшее, чем в случае 1.

4. Описанные измерения позволяют прийти к следующим выводам.

Электронные переходы и образование электронной проводимости в диэлектриках в ряде случаев играют более существенную роль, чем это принято думать. Образование концентрированных поляризационных слоев в некоторых диэлектриках можно свести к механизму увода электронов из уровней прилипания.

Истощением электронных ловушек в кальците можно объяснить зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и поля. Аналогичные явления наблюдались нами в флюорите.

Возможно, что такой механизм свойственен значительно большему числу кристаллических диэлектриков.

Поступило
12 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Вендерович, ЖЭТФ, 1, 194 (1931). ² М. Корсунский, ЖЭТФ, 4, 152 (1934); М. Корсунский и Н. Николаевская, ЖЭТФ, 4, 435 (1934); 4, 590 (1934). ³ В. В. Антонов-Романовский и В. Л. Левшин, ЖЭТФ, 4, 1022 (1934). ⁴ G. Garlick and M. Wilkins, Proc. Roy Soc. (A), 184, 408 (1945). ⁵ Ф. И. Коломойцев, Научн. зап. Днепропетровск. гос. ун-та, 34, 25 (1948).