

ОСТАП СТАСІВ (Гетінген).

Механізм переносу електричності в непровідниках.¹⁾

Наперед мусимо здефініювати „непровідники“. На основі дотеперішних експериментальних досвідів, — коли полишаємо на боці метали, — кожна кристалічна сітка це ідеальний досконалий непровідник. І навпаки: кожний досконалий непровідник стане ліпшим або гіршим провідником, якщо в довільно малих царинах заколотиться строгий стехіометричний порядок, т. є. коли у цій царині стане за багато або за мало одної цеглини, чи то у виді йона чи атома. Збурення (Störung) строгого стехіометричного порядку йонами спричинює йонову провідність, а збурення атомами — йонову, а одночасно, як побачимо, і електронову. На примір: ідеальна сітка кристалічної соли, коли нема збурення строгого стехіометричного складу, тобто збурення ідеального порядку нарядів Na^+ і Cl^- , що наступають по собі, буде завсіди досконалим непровідником. Збурити стехіометричний склад можна термічно за поміччю тепляних коливань. Одначе можна це зробити й штучно за поміччю відповідного процесу, пр. додатком TiCl при творенні кристалів NaCl . Отже відповідним збуренням можна замінити ідеальний ізолятор на ліпший або гірший провідник. В моїй розвідці хочу розібрати лиш одно питання, а саме обмежитися до проводу електричності в алькалігальогенідових кристалах при стехіометричному надмірі алькаліїв або гальогену. Механізм проводу електричності у тих солей можна відповідно перенести і на інші соли.

Соли алькалігальогенідових кристалів розсліджено основно в І. фізикальному інституті університету в Гетінген під проводом проф. Pohl'a. На основі дотеперішніх наших відомостей про ціпкі тіла алькалігальогеніди в однокристалічній формі мають дуже просту будову. У чистому стані вони — оптично прозорі (в видній царині спектра) і можна їх докладно розслідити методами оптичними, електричними та термодинамічними. Алькалігальо-

¹⁾ Термінологія згідна із „Словником фізичної термінології“ ВУАН (Матеріяли до україн. термінол. і номенклятури т. IV), Харків 1932

ґеніди в кімнатній температурі є злими провідниками. В міру зросту температури провідність їх росте виразно і то експоненціально. Рис. I. вказує залежність питомої провідності алькалігальоґенідів від температури; абсцисою є відворотність абсолютної температури, ординатою, поділеною логаритмічно, питома провідність. У вищих температурах має перевагу лиш термічне збурення строгого стехіометричного складу. В наслідок тепляних коливань кристалу поодинокі йони відділюються, перемішуються і опісля порушуються в електричному полі. У нижчих температурах переважає збурення, заморожене в часі творення кристалу. Це збурення може проявлятися у формі дір в кристалічній сітці або у формі йонів, втиснених в міжсіткові місця. Алькалігальоґенідові кристали знаємо в чистім стані як типові провідники йонів у протиставленні до металів, цих типових провідників електронів. Це розрізнення є добре. Одначе на основі нових дослідів воно вимагає доповнення. Несподівано можуть кристали алькалігальоґенідів виявляти побіч своєї йонової провідности нераз і переважаючу провідність електрону.

Кожний хемік знає, що кристал алькалігальоґеніду творить в парі свого катіонового металю, пр. хльорід калія в парі калія при около 700°C , надмір металю в кристалі. Він дає кристалеві, що передше був для ока прозорий, сильне видне забарвлення. Для носія цього забарвлення придумано назву „центр барви“. Формально можна вважати центри барв атомами алькаліїв т. є. злукою катіона і електрона. Центри барв є ввиду цього неутральними атомами алькаліїв, що підлягають силам сіток кристалу. Абсорбційний спектр центрів барв виявляє дзвоноподібну смугу. Частоту максіма смуги можна обчислити із емпіричної формули:

$$\nu d^2 = \text{const.}$$

Приклади спектрів подає рис. II.

Світло, що впадає в абсорбційні смуги, вириває (abspalten) електрони і вони в сітці порушуються свобідно. В електричному полі проявляють такі кристали внутрішній світлоелектричний ефект.

Електрони центрів барв можна вирвати не лиш світлом, але також можна їх висвободити часово термічно. Вище 200°C термічна спонука перевищає навіть світлоелектричну. При температурі яких 550°C можна центри барв видістати з кристалу в напрямі аноди електричним полем яких 220 вольт/см в кількох секундах. Рис. III. подає кристал, що в нім ліва половина стала знову ясна через відхід електронів. Струм осягає по долученню

поля найвищу вартість і паде опісля по відході електронів до певної постійної вартости. Рис IV. вказує перебіг струму. Постійний струм походить від власної електролітичної провідности кристала, струм, що часово спадає, від руху електронів. Шрафована поверхня виказує половину наряду, транспортованого електронами. Транспортовану кількість електричності можна визначити, а тим способом обчислити центри барв. Число так вчислених центрів барв згоджується вповні з числом електронів дисперзії, що його можна дістати за поміччю поміру — оптичною метою — сталої абсорбції і піввартісної ширини.

Досвід з мандрівкою електронів можна представити ще нагляднійше (пор. рис. V.). Через відповідний катод, через вістря або через анодно поляризовану плиту входять у високій температурі електрони у виді хмари центрів барв в кристал. При цьому очевидно провідність йонів кристалу мусить дбати про своє вирівнання. По примандруванню електронів з вістря або анодно поляризованої плити має кристал попри своє стехіометричне збурення йонами ще додаткове збурення атомами. Рис. VI. вказує нам механізм т. зв. надчисельної провідности електронів. Електрон віддисоціюється термічно, порушається невидно, а опісля знову осідає як центр барви.

У такий самий спосіб, через ogrівання кристалів в парі гальогенів або через вихід з вістря, можна видістати стехіометричний надмір гальогену в алькалігальогенідових кристалах. Як приклад маємо абсорбційний спектр йоду в кристалі йодака калія (рис. VII). Це є спектр умісценого молекула йоду в йодаку калія. Через приложення поля мандрує надмірний гальоген пр. йод із острим заднім фронтом до катода. Напрямо мандрівки у електричному полі є напрямом додатнього наряду, зн. відворотно як у надмірних електронів алькаліїв. Невтральний йод не може очевидно мандрувати в електричному полі. Механізм мандрівки спирається на заступний провідности електронів (рис. VIII). Атоми йоду, приявні в високій температурі, дістають від свого йодового йона, положеного в їх сусідстві в напрямі катода, один електрон. Через те переміюється роля цеглин (Baustein). Воно видається, немов атоми йоду як додатний наряд посуваються в напрямі катода. Ті досліди мають значіння в царині провідности електронів в ціпких тілах, а головню у царині півпровідників.

Видиму мандрівку електронів можна було легко пояснити. Термічна дисоціація центрів барв постачала невидимі йони і невидимі електрони. Електрони можуть дифундувати з великою скорістю, бо перебігають свободні довжини доріг. В електричному

полі дістає ця дифузія визначний напрям. Рівнож можна мірити рухливість центрів барв. Найлекше обсервувати їх як малу хмару центрів барв в чистім зрештою кристалі, або мірити струм електронів в стаціонарнім стані та числити:

$$K = n e v$$

(K = питома провідність електронів, e = елементарний наряд, v = рухливість).

Рухливости мірені цим способом, ростуть експоненціально з температурою кристалу (рис. IX), ц. є. із ростом температури росте термічна дисоціація центрів барв в йони і електрони, або павзи спочинку електронів в звязанню центрів барв стають менші. Рухливість центрів барв в залежності від температури можна представити формулою:

$$v = v_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

Добором іншого мірила можна довести криві з рівним аніоном з останнього члена до накриття (рис. X.). Ординатами є рухливости центрів барв, абсцисами абсолютна температура, ділена характеристичною температурою. Величину ϵ дістаємо з залежності температури питомого тепла. Електрони, відірвані теплом, можуть в кристалі дифундувати і дістають, як ми бачили, в електричному полі визначний напрям. Без електричного поля можна мірити лиш термічну дифузію, наколи є спад концентрації. Дифузійне число D визначуємо найкраще оптичним поміром розділу концентрації при забарвленню чистого алькалігальогенідового кристалу в парі алькалія. Механізм дифузії центрів барв дасть нам іще краще зрозуміння транспорту електричності. Найдемо між числом дифузійним D і рухливістю електронів та додатних нарядів такий самий звязок, знаний нам в електролізі. Всеж таки з деяким застереженням. В електролізі знаємо лиш провідність носія, ц. є. провідність від'ємних і додатних йонів. Тут мусимо представити собі, що від'ємні йони є заступлені електронами — з тим додатком, що не лиш електрони центрів барв можуть мандрувати із своїми додатними нарядами, але що в транспорті електричності беруть також участь носії, приналежні до сітки. Вони витворюють в кристалі без центрів барв електролітичний струм. Звязок між рухливістю електронів, додатних електронів та сталих дифузії дає формула:

$$D = \frac{k_+ v_- kT}{k_+ + k_- e}$$

(D = стала дифузії, v_- = рухливість електрону, k_+ = питома

провідність катіонів, k_- = питома провідність електронів $k =$ стала Boltzmann'a, T = абсолютна температура, e = елементарний заряд).

В граничному випадку високих температур та малої концентрації центрів барв це рівняння зводиться до простої форми:

$$D = v_- \frac{kT}{e}.$$

Останній зв'язок показує наглядно ось що. В високій температурі в граничному випадку переважаючої провідності електронів дифундують електрони в спадку концентрації без перепон у кристал. Рухливість електронів є визначена виключно часом побуту в злучі центрів барв. В низьких температурах, коли переважає провідність електронів, вже не вистарчає електролітичне вирівнювання. Мандрівку електронів спиняють додатні залишкові наряди. Термічна дифузія електронів пояснює також повстання кристалів стехіометричним надміром алькалічного металу. Не дифундують атоми алькаліїв, а електрони.

В нестационарному стані визначає все додатний характер рухливості електронів в електричному полі. Це перенесене на наші центри барв значить: в нижчих температурах та переважаючій провідності електронів можна лиш в разі ідеального постачування електронів без льокального нарушування поля в кристалічній сітці діставати транспорт електричності без перепон. Можливо, що це льокальне нарушення поля спричинює розпорошення скорости в нижчих температурах.

Проблема транспорту електричності в непровідниках грає в техніці велику ролю. Кожний знає значіння Cu_2O в техніці. На жаль ця субстанція не надається до оптичних розслідів. При досліді транспорту електричності в алькалігальогенідових кристалах (технічно речовини менше важливі) можна було, як я це вже сказав, примінити оптичні, електричні та термодинамічні методи. Чисто термодинамічну дорогу запропонували Wagner та Schottky. До цього привели їх вибір розсліджуваної речовини. Як вихідного матеріялу вживали вони металів, отже оптично непрозорих речовин, і робили їх відповідним способом, пр. покриттям міддю в атмосфері кисня, ліпшим або гіршим провідником. В обох разях — висліди однакі. Ми вибрали як вихідні речовини оптично прозорі. Із за того можна транспорт електричності носіїв представити наглядно.

В и с н о в к и.

1. Ідеальна, неметалічна сітка з досконалим стехіометричним складом є досконалим непровідником.
2. Відповідно до збурення цього складу можна непровідник зробити гіршим або ліпшим провідником.
3. Збурення стехіометричного порядку йонами спричинює провідність йонів, атомами провідність йонів і електронів.
4. Ці відношення можна добре представити на алькалігальгогенідах з стехіометричним надміром алькалія або гальгогена.
5. Алькалігальгогеніди з надміром алькалія спричиняють збільшену провідність електронів, алькалігальгогеніди з надміром гальгогена додаткову провідність електронів.
6. Поміром числа дифузії визначено вплив залишкових нарядів на рухливість електронів.

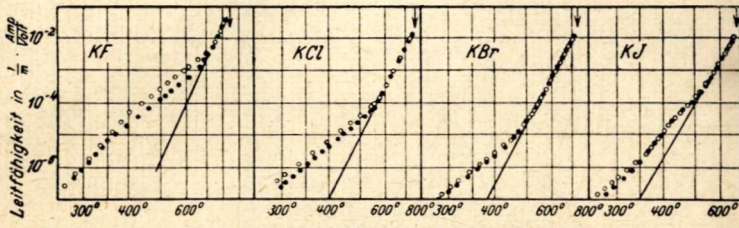


Рис. I.

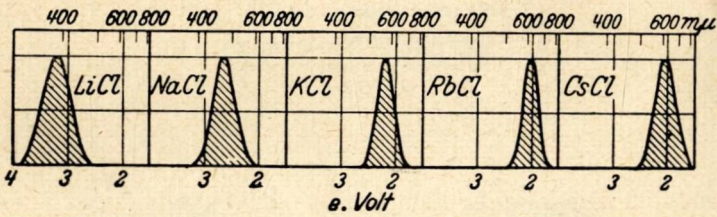


Рис. II.

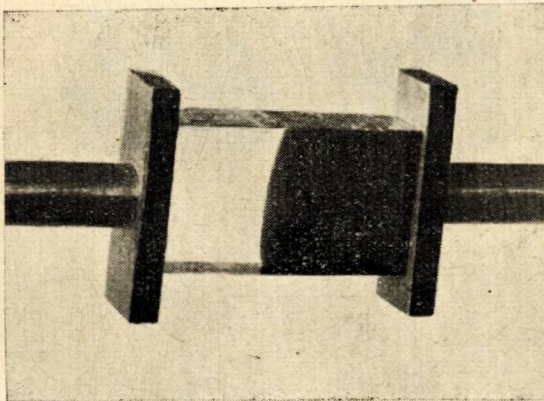


Рис. III.

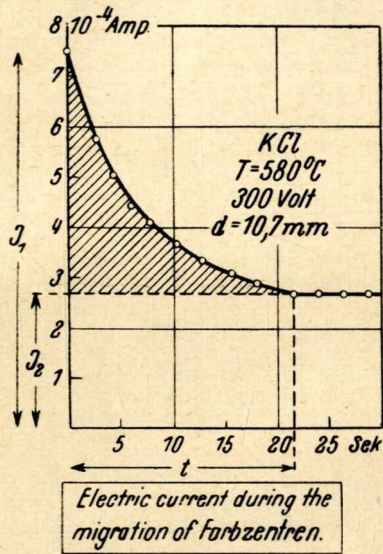


Рис. IV.

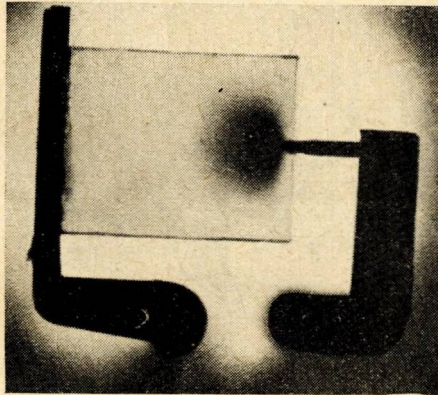


Рис. V.

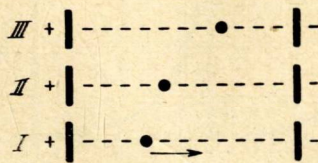


Рис. VI.

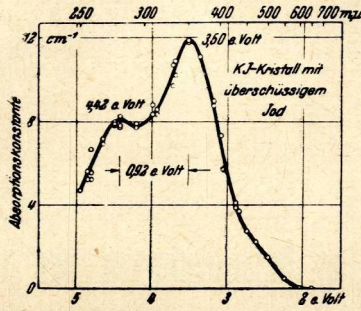


Рис. VII.

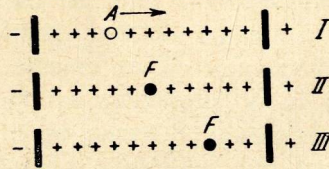


Рис. VIII.

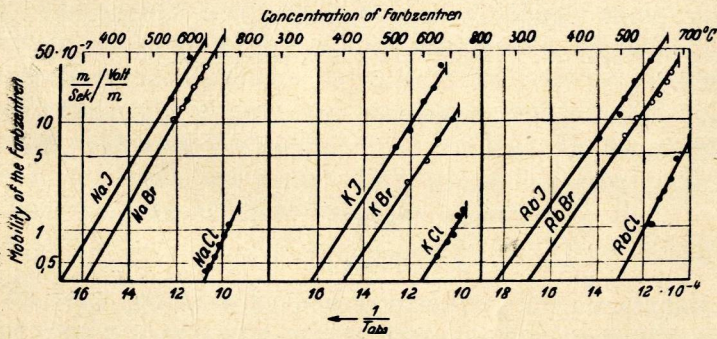


Рис. IX.

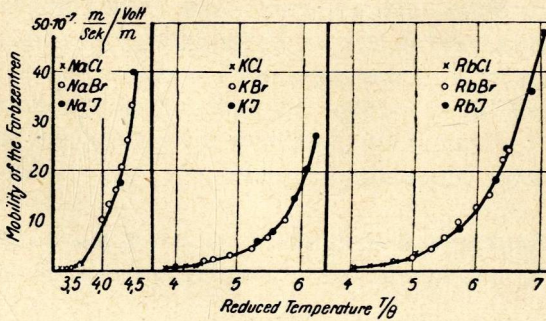


Рис. X.