

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. А. Ф. ИОФФЕ

А.Ф. ИОФФЕ
ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ
В ДВУХ ТОМАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Ленинградское отделение
ЛЕНИНГРАД . 1975

А.Ф. ИОФФЕ

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

Том II

ИЗЛУЧЕНИЕ. ЭЛЕКТРОНЫ
ПОЛУПРОВОДНИКИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Ленинградское отделение
ЛЕНИНГРАД · 1975

Избранные труды. Иоффе А. Ф. Том II. Излучение. Электроны. Полупроводники. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1975, стр. 1—471.

В книге собраны статьи А. Ф. Иоффе, относящиеся к двум периодам его деятельности. В первую часть вошли исследования 1907—1915 гг. по излучению, фотоэффекту и электронам. Вторая, причем большая по объему, часть содержит около 20 статей, написанных в 1932—1960 гг. Эти статьи посвящены общим проблемам физики полупроводников, их фотоэлектрическим свойствам, тепло- и электропроводности полупроводников, контактными явлениям в них и основам полупроводниковой теплоэнергетики. Библ. назв. 411, рис. 170, табл. 55.

Редакционная коллегия:

Акад. *А. П. Александров*, акад. *С. В. Вонсовский*, акад. *Б. М. Вул*, чл.-корр. АН СССР *Г. А. Гринберг*, докт. физ.-мат. наук *В. П. Жузе*, акад. *С. Н. Журков* (председатель), акад. *П. Л. Капица*, акад. *И. К. Кикоин*, акад. *Г. В. Курдюмов*, докт. физ.-мат. наук *А. Р. Резель*, акад. *Н. Н. Семенов*, докт. физ.-мат. наук *Л. С. Стильбанс*, акад. *В. М. Тучкевич*, канд. техн. наук *В. Я. Френкель* (отв. секретарь), акад. *Ю. Б. Харитон*, чл.-корр. АН СССР *А. И. Шальников*

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Второй том избранных трудов А. Ф. Иоффе охватывает более чем полувековой период деятельности выдающегося советского физика. Тематически вошедшие в него работы посвящены двум проблемам физики: дискретности строения материи и излучения и электрическим свойствам кристаллов (преимущественно полупроводников).

Первая группа работ относится к периоду становления квантовых представлений об излучении. В известной статье о фотоэлектрическом эффекте (1913 г.) А. Ф. Иоффе с характерной для него филигранной экспериментальной техникой доказывает квантовую природу фотоэффекта и дискретность электрического заряда. При этом им точно измерен заряд электрона, значение которого хорошо совпадает с величиной, полученной Милликеном. Столь же классической работой А. Ф. Иоффе является вошедшая в том статья о природе катодных лучей. Прямым измерением магнитного поля этих лучей показано, что они представляют собой поток отрицательно заряженных частиц — электронов.

Важное значение имеют работы А. Ф. Иоффе по теории излучения. В них в существенной мере предвосхищены высказанные почти два десятилетия спустя идеи Бозе о квантовой статистике фотонного газа и проводятся поучительные, сохранившие свое методическое значение и сегодня аналогии между теорией излучения и молекулярно-кинетической теорией.

Существенный интерес представляет совместная с В. Рентгеном статья о влиянии излучения на проводимость кристаллов — она явилась одной из первых в этой столь разившейся ныне области физики и представляет собой образец методического и экспериментального искусства авторов.

Однако основное содержание II тома составляют исследования А. Ф. Иоффе по физике полупроводников, признанным основопо-

ложником которой он является. Первой из публикаций А. Ф. Иоффе, относящейся к этой области, была работа, выполненная совместно с Я. И. Френкелем и посвященная выяснению природы эффекта выпрямления на контакте кристаллов закиси меди. Механизм выпрямления был объяснен с помощью представления о туннельном эффекте. Значение этой работы стало очевидным позже, когда Л. Есаки создал первые туннельные диоды.

В книгу вошли исследования открытого А. Ф. Иоффе отрицательного фотоэффекта и работы, посвященные принципиально новому направлению — изучению механизма проводимости полупроводников с малой длиной пробега носителей (близкой к постоянной решетки). Идеи А. Ф. Иоффе, высказанные в этих работах, привели к открытию нового класса аморфных, стеклообразных полупроводников, многие из которых уже нашли техническое применение.

Кроме того, во II томе собраны статьи А. Ф. Иоффе, в которых разработана теория полупроводниковых термоэлементов. Эти исследования, явившиеся крупной вехой в теории термоэлектрических явлений, позволили создать первые в мире полупроводниковые генераторы и холодильники.

Из-за ограниченности объема книги в нее, к сожалению, не удалось включить целый ряд прекрасных научно-популярных статей А. Ф. Иоффе.

Каждая из публикуемых статей сопровождается краткими комментариями, составленными В. П. Жузе, А. Р. Регелем, Л. С. Стильбансом и В. Я. Френкелем.

Академик С. Н. Журков

ИЗЛУЧЕНИЕ. ЭЛЕКТРОНЫ

ЗАМЕТКА О ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ

(По поводу статьи Э. Ладенбурга [1])

Теория лучистой энергии М. Планка [2], дающая известную, вполне подтвержденную опытом формулу для распределения энергии в спектре черного тела, приводит в то же время к неожиданному следствию, что лучистая энергия состоит из неделимых элементов ϵ , пропорциональных числам колебаний ν . Коэффициент пропорциональности h является новой универсальной постоянной, численное значение которой может быть определено из измерений черного спектра, но физическое значение остается невыясненным. Несмотря, однако, на полное соответствие окончательной формулы со всеми данными опыта, путь, каким она была получена, недостаточно строг, чтобы считаться доказательством.

А. Эйнштейн [3] показал, что для вывода формулы Планка необходимо сделать то допущение, которое у самого Планка является следствием из нее: что энергия поглощается и испускается телами в виде атомов энергии $\epsilon = h\nu$. Сделав это допущение, можно получить истинную формулу для лучистой энергии:

$$u = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Допустив, наоборот, что лучистая энергия непрерывного строения, мы неизбежно должны прийти к формуле Джинса или Лоренца:

$$u = \frac{8\pi}{c^3} \frac{R}{N} \nu^2 T,$$

противоречащей данным опыта.

Таким образом, в основе современной теории лучеиспускания лежит гипотеза атомного строения лучистой энергии, совершенно произвольная, но приводящая к правильным результатам. Эйнштейн указал на возможность непосредственной проверки этой гипотезы из наблюдений над фотоэлектрическим эффектом.

Исходя из этой гипотезы, фотоэлектрический эффект можно себе представить следующим образом: поглощенный одним из на-

ходящихся в металле свободных электронов атом энергии ϵ сообщает ему некоторую скорость v_0 , так что

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = \epsilon = h\nu.$$

Сложение действия двух атомов энергии в том же направлении было бы весьма невероятной случайностью.

Если эта скорость окажется достаточной, чтобы преодолеть притяжение металла, вызванное контактным потенциалом P_{κ} , т. е. если

$$\frac{1}{2} m v_0^2 > eP_{\kappa}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, то электрон уйдет со скоростью v , определяемой по формуле:

$$\frac{1}{2} m (v_0^2 - v^2) = eP_{\kappa}.$$

Тело будет при этом заряжаться положительно до тех пор, пока потенциальная энергия электрона не сделается равной его начальной кинетической энергии. Называя потенциал тела в этом случае P , мы получим:

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = e(P_{\kappa} + P). \quad (2)$$

Допуская, что начальная кинетическая энергия возникает за счет поглощенного атома лучистой энергии, мы получим:

$$h\nu > eP_{\kappa}, \quad (1a)$$

$$h\nu = e(P_{\kappa} + P). \quad (2a)$$

Неравенство (1a) утверждает, что существует нижний предел для чисел колебаний, вызывающих фотоэлектрический эффект, и что этот предел пропорционален контактному потенциалу. Опытные данные подтверждают этот параллелизм.

Второе уравнение (2a) требует линейной зависимости между числом колебаний однородного света и тем потенциалом, который приостанавливает отделение электронов из металла.

Измерения этого потенциала, сделанные Э. Ладенбургом в ультрафиолетовой части спектра между $\lambda=274$ и $\lambda=201$ мкм, вполне подтверждают и эту зависимость. Нанося его наблюдения в координатной системе ν , P , мы получим (рис. 1) для всех трех изученных им металлов — платины, меди и цинка — прямые линии. Отклонения, не превышающие 2%, всегда меньше возможных погрешностей. Отрезок до этой линии по оси P определяет контактный потенциал, а по оси ν — то наименьшее число колебаний, которое при нулевом потенциале еще вызывает отделение электронов.

Дальнейшим следствием атомной теории является независимость начальной скорости электронов от силы света. И это следствие вполне подтверждается опытами Ладенбурга. Впрочем, еще П. Ленард, пользуясь сложным светом, показал, что при возрастании силы света в отношении 1 : 70 скорость электронов остается постоянной в пределах одного процента.

Таким образом, опытное исследование явления фотоэлектричества уже теперь привело к следующим трем положениям.

I. Существует низший предел для числа колебаний, способных вызвать отделение электронов из данного металла; этот предел тем выше, чем выше контактный потенциал.

II. Начальная скорость электронов, приобретенная под влиянием лучистой энергии, не зависит от силы света.

III. Начальная кинетическая энергия одного электрона связана линейной зависимостью с числом колебаний данного света.

Эти факты непосредственно приводят к предположению, что лучистая энергия поглощается электронами в виде неделимых атомов, пропорциональных числу колебаний; они могут, следовательно, служить исходным пунктом для вывода формулы Планка.

Формула (2а) дает возможность определить коэффициент пропорциональности h из наблюдений над фотоэлектрическим эффектом

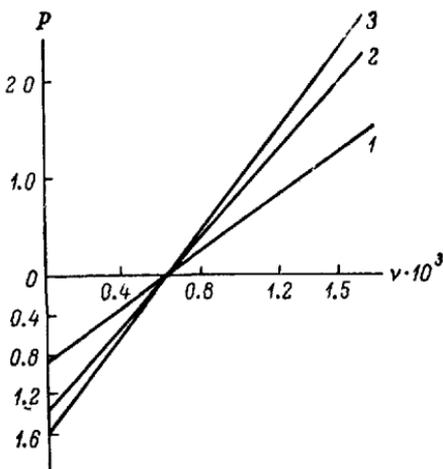
$$h = \frac{e (P_{\text{к}} + P)}{\nu}.$$

Подставив сюда $e = 4.7 \cdot 10^{-10}$, $\nu = 1.5 \cdot 10^{15}$, а для $P_{\text{к}} + P$ соответственно (2.1—3.5) в, получим:

$$h = \frac{4.7 \cdot 10^{-10} (2.1 - 3.5)}{1.5 \cdot 10^{15} \cdot 300} = (2.2 - 3.7) \cdot 10^{-27},$$

тогда как измерения спектра черного тела дают $h = 6.5 \cdot 10^{-27}$ — число во всяком случае того же порядка.

Изучение фотоэлектричества для меньших чисел колебания должно показать, насколько справедливы сделанные здесь на основе данных Ладенбурга выводы; оно даст в то же время возмож-



Кривые построены по экспериментально наблюдавшимся точкам.

1 — цинк, 2 — медь, 3 — платина

ность измерить контактные потенциалы разных тел и более точно проверить совпадение коэффициента h .

Сам автор упомянутой работы стоит на другой точке зрения; он считает отделение электронов следствием резонанса с периодом светового колебания и для объяснения полученных результатов прибегает к произвольным и маловероятным гипотезам. О соответствии его наблюдений с предсказаниями Эйнштейна автор не упоминает, да и количественную зависимость между ν и P выражает эмпирической формулой $\nu = \alpha \sqrt{P}$, которая дает в изученной части спектра также недурные результаты, хотя отклонения и несколько больше, чем по формуле: $\nu = \frac{e}{h} (P_x + P)$.

Что касается числа электронов N , удаляющихся из металла в различных частях спектра, то его наблюдения очень точно можно выразить формулой $N = k u e^{\nu}$, где u — сила света, а k — коэффициент пропорциональности.

Л и т е р а т у р а

1. L a d e n b u r g E. Phys. Z., 8, 590, 1907.
2. P l a n c k M. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig, 1906.
3. E i n s t e i n A. Ann. Phys., 17, 132, 1905; 20, 199, 1906.

Работа опубликована в ЖРФХО, ч. физ., 39, 248—252, 1907. В ней с позиций квантовой теории Планка—Эйнштейна истолковываются результаты экспериментального исследования Э. Ладенбурга. Это — одна из первых в русской литературе оригинальных статей по квантовой теории. Она примечательна правильной трактовкой опытов Ладенбурга, которая оказалась недоступной самому их автору.

— 1910 —

К ТЕОРИИ ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ

Современная теория лучистой энергии, созданная главным образом трудами В. Вина и М. Планка, исходит из свойств «черного излучения», устанавливающегося в условиях термодинамического равновесия. Переходя к не черному излучению, эта теория и его характеризует теми же заимствованными из учения о тепле величинами: температурой и энтропией.

Однако те явления, в которых проявляется специфическое действие света, плохо укладываются в эти рамки. Таковы явления: фотохимические, фотоэлектрические, флюоресценция, фосфоресценция и ионизация светом. Существует целый ряд фактов, которые указывают, что влияние света в этих областях определяется его цветом, числом колебаний, а не «черной» температурой.

Например, в спектре солнца или вольтовой дуги, где температура различных цветов приблизительно одинакова, указанные явления намечаются обычно лишь для более коротких волн, тогда как более длинные волны оказываются недействительными. Этот факт несколько не ослабляется вытекающей из закона сохранения энергии связью с поглощением света.

В явлениях фотоэлектрических можно считать установленным, что скорость электронов не зависит от силы света и, следовательно, от черной температуры пучка света, а определяется исключительно числом колебаний, причем в общем большая частота соответствует большей же скорости.

В явлениях фосфоресценции и флюоресценции связь между возбуждающим и испускаемым светом дается правилом Стокса, утверждающим, что лучистая энергия переходит здесь от света большей частоты к меньшей, а не наоборот. Несмотря на некоторые несомненные исключения, правило это охватывает громадное большинство исследованных случаев.

С другой стороны, понятие температуры, столь простое для черного излучения, в применении к другому свету получает непривычные свойства: чтобы определить ее, мы должны разложить данный электромагнитный импульс в ряд Фурье и каждому составляющему колебанию приписать свою особую температуру соответственно его амплитуде. Такая индивидуальная и многозначная температура мало соответствует привычному понятию о ней как о статистической величине, всегда однозначной для данного достаточно малого объема.

Эти затруднения привели меня к попытке построить теорию лучистой энергии, в которой свет характеризовался бы непосредственно частотой колебаний.

Число колебаний ν , определяя качество света, должно соответствовать температуре или потенциалу. Поэтому по аналогии с выражениями для тепловой или электрической энергии приращение лучистой энергии dL я предполагаю в следующем виде:

$$dL = f(\nu) dW. \quad (A)$$

Для того чтобы ν имело определенное значение, необходимо взять свет монохроматический, для которого отклонения $\Delta\nu$ от среднего числа ν достаточно малы по сравнению с самим ν .

ЛУЧИСТАЯ ЭНЕРГИЯ КАК ИСТОЧНИК РАБОТЫ

Определенный физический смысл формула (A) получит лишь тогда, когда мне удастся раскрыть вид функции $f(\nu)$ и показать, что dW есть полный дифференциал некоторой величины W , определяемой свойствами данного излучения.

Для этой цели рассмотрим обратимую периодическую машину, совершающую механическую работу, пользуясь двумя источниками лучистой энергии частоты ν и ν_0 . Цикл этой машины будет

состоять из двух «изохром» и двух адиабат для перехода от одной частоты к другой. Для его изображения воспользуемся механической системой координат, откладывая по оси абсцисс объем V , а по оси ординат давление p лучистой энергии (рис. 1).

I. Сообщаем имеющуюся под поршнем цилиндра лучистую энергию числа колебаний ν , давления p с резервуаром той же частоты и того же давления. При расширении излучения частота будет уменьшаться; однако это уменьшение можно сделать менее всякой наперед заданной величины подбором соответственно большего резервуара. Изохроматического расширения мы достигаем при бесконечно большом резервуаре, а тогда и давление p будет оставаться постоянным для всего первого процесса. Итак, для процесса (1—2) имеем;

$$\left. \begin{aligned} \nu &= \text{const}, & p &= \text{const}, \\ \nu_1 &= \nu_2 = \nu, & p_1 &= p_2, \\ dL &= dU + pdV, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где dU — приращение внутренней энергии;

$$\left. \begin{aligned} dU &= d(uV) = d(3pV) = 3pdV + 3Vdp, \\ dL &= 4pdV, \\ L_{1-2} &= 4p_1(V_2 - V_1). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

II. Достигнув объема V_2 , прерываем сообщение с резервуаром и продолжаем расширение излучения без сообщения или отдачи лучистой энергии. Таким образом, для процесса 2—3 имеем:

$$\left. \begin{aligned} dL &= 3Vdp + 4pdV = 0, & pV^{1/3} &= \text{const}, \\ p_2V_2^{1/3} &= p_3V_3^{1/3}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

С другой стороны, применение принципа Доплера дает при бесконечно медленном расширении:

$$\nu V^{1/3} = \text{const},$$

откуда'

$$\frac{p_1^{1/4}}{\nu} = \text{const}, \quad \frac{p_2^{1/4}}{p_3^{1/4}} = \frac{\nu_2}{\nu_3}. \quad (4)$$

III. Совершенно также получим для изохромы 3—4:

$$\nu_3 = \nu_4 = \nu_0, \quad p_3 = p_4, \quad (5)$$

$$L_{3-4} = -4p_3(V_3 - V_4). \quad (6)$$

IV. Для адиабаты 4—1:

$$p_4V_4^{4/3} = p_1V_1^{4/3}, \quad (7)$$

$$\frac{p_4^{1/4}}{p_1^{1/4}} = \frac{\nu_4}{\nu_1} \quad (8)$$

уравнения (2) и (6) дают:

$$\frac{L_{1-2}}{-L_{3-4}} = \frac{p_1}{p_3} \frac{V_2 - V_1}{V_3 - V_4}.$$

Из уравнений (1), (3), (5) и (7) вытекает:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad \frac{V_2 - V_1}{V_3 - V_4} = \frac{V_2}{V_3} = \frac{p_3^{3/4}}{p_2^{3/4}} = \frac{p_3^{3/4}}{p_1^{3/4}}, \quad \frac{L_{1-2}}{-L_{3-4}} = \frac{p_1^{1/4}}{p_3^{1/4}} = \frac{\nu}{\nu_0},$$

или

$$\frac{L_{1-2}}{\nu} + \frac{L_{3-4}}{\nu_0} = 0.$$

Переходя к общему случаю замкнутого обратимого цикла, мы разобьем его на ряд бесконечно малых циклов рассмотренного

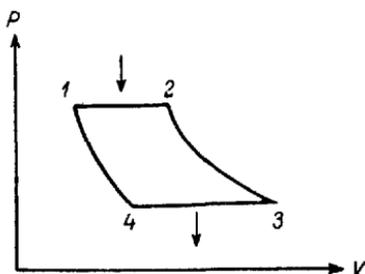


Рис. 1.

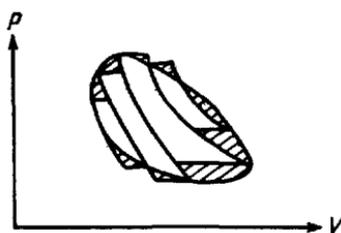


Рис. 2.

вида. Сообщенные на изохромах количества лучистой энергии выразятся величинами первого порядка, тогда как отклонения от них выражаются бесконечно малыми второго порядка. Поэтому мы вправе заменить dL для нашего цикла соответственной величиной для изохромы. Суммируя последние попарно, получим

$$\int \frac{dL}{\nu} = 0,$$

т. е. подынтегральная величина $\frac{dL}{\nu}$ является полным дифференциалом. Обратившись к исходному уравнению (A), мы можем его теперь переписать в более определенной форме:

$$dL = \nu dW, \quad (B)$$

где для величины W показано, что она является функцией состояния $W(p_1, V_1)$ и измеряется $\int dL/\nu$ при всех обратимых процессах.

СВОЙСТВА ВЕЛИЧИНЫ dW ПРИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ

Рассмотрим несколько необратимых процессов. Для определения W заменим процесс другим обратимым, который имел бы то же

начальное и конечное состояние, и для этого последнего вычислим $W_2 - W_1$.

1. Расширение излучения без работы. Начальное состояние характеризуется данными: P_1, V_1, U_1, ν_1 , а конечное: $P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2}, V_2 > V_1, U_1 = U_2, \nu_1 = \nu_2$ (рис. 2). Тот же переход можно себе представить обратимым, сообщая наше излучение с достаточно большими резервуарами излучения того же ν и того же давления p_1 , как и рассматриваемое излучение в данный момент.

Внутренняя энергия во все время процесса остается постоянной $U = 3pV = \text{const}$:

$$W_2 - W_1 = \int \frac{dL}{\nu} = \frac{1}{\nu} \int dL = \frac{1}{\nu} \int p dV = \frac{U}{3\nu} \lg \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

2. Смешение различных цветов. Обычно принимается, что смешение различных излучений в один и тот же объем обратимо. Тогда смешение при сохранении общего объема (суммы объемов), очевидно, сопровождается увеличением W на величину

$$W_2 - W_1 = \sum \frac{U}{3\nu} \lg \frac{\Sigma V}{V}.$$

То допущение, которое я введу позже для смешения различных цветов, еще увеличило бы это возрастание.

3. Рассеяние пучка света. Направленный пучок света может быть собран при помощи зеркал в меньший объем; следовательно, рассеяние его в первоначальном объеме сопровождается возрастанием величины W .

4. Флюоресценция и фосфоресценция. В громадном большинстве случаев, подчиняющихся правилу Стокса, часть энергии переходит от больших ν к меньшим, другая же часть переходит в тепловое излучение, соответствующее еще меньшему ν . Следовательно, в этих случаях W , несомненно, возрастает. Случаи динамического равновесия при флюоресценции еще слишком мало исследованы, чтобы вычислять по ним величину W .

Существуют и исключения из правила Стокса. В этих случаях, однако, всегда возбуждающий свет лежит в той же полосе поглощения, что и испускаемый. Хотя часть света переходит при этом с меньшего ν на большее, зато другая, более значительная часть его переходит в тепловое излучение. Небольшое уменьшение W с избытком компенсируется возрастанием W при поглощении.

Итак, относительно величины W мы пришли к следующим результатам:

1) она является функцией состояния лучистой энергии, определяемого тремя переменными, например p, V и ν или U, V, ν ;

2) ее изменение измеряется $\int_1^2 \frac{dL}{\nu}$, вычисленным для обратимых

процессов;

3) в изолированной системе она остается постоянной при всех обратимых процессах и возрастает всякий раз, когда происходит один из рассмотренных необратимых процессов.

Существуют ли процессы, при которых W убывает? По-видимому, нельзя указать ни одного достаточно исследованного явления, где бы убывание W могло быть установлено.

Утверждая на этом основании, что убывание W невозможно, мы выходим за пределы доказанного и вводим новый постулат, заключающий в себе, однако, менее произвольные элементы, чем, например, постулат Клаузиуса, так как мы знаем лишь один вид излучения — электромагнитные волны, тогда как в учении о теплоте идеальному газу противопоставляется большое разнообразие других тел.

КОЛИЧЕСТВО ИЗЛУЧЕНИЯ

Кроме величины W , можно указать еще другую функцию состояния, которая обладает тем свойством, что для данного излучения величина ее остается постоянной, независимо от обратимости совершающихся в нем процессов. Она увеличивается только присоединением нового излучения и уменьшается отделением части имеющегося и, таким образом, характеризует количество излучения. Для этой величины введем обозначение:

$$P = \frac{U}{\nu}, \quad (C)$$

где U — общая энергия, а ν — число колебаний данного излучения.

Действительно:

1) при адиабатическом сжатии и расширении энергия сообщается или отнимается, но и число колебаний изменяется так, что $\frac{U}{\nu} = \text{const}$;

2) при необратимом расширении данного излучения в больший объем без работы, а также при рассеянии направленного пучка U и ν не меняются, а следовательно, и $\frac{U}{\nu} = \text{const}$.

Так как по предыдущему ν играет роль потенциала излучения, то величина P по значению аналогична количеству электричества или массе в выражениях для электрической энергии или энергии тяжести. Это обстоятельство оправдывает данное ей название.

Заметим, что выше мы имели дело с переменным количеством излучения. Чтобы сохранить полную аналогию с циклом Карно

для газа, необходимо было бы связать величины p , V и ν характеристическим уравнением, выражающим постоянство P :

$$P = \frac{U}{\nu} = \frac{3dL}{\nu} = \text{const}, \quad pV = \frac{P}{3} \nu.$$

Тогда уравнение изохromы выразилось бы гиперболой:

$$pV = \text{const}.$$

Сообщение и отдача лучистой энергии происходили бы хотя и при постоянном ν , но при различных p .

Результат, как это легко видеть по полной аналогии с идеальным газом, получится тот же:

$$\int \frac{dL}{\nu} = 0.$$

ЭНТРОПИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

Чтобы установить связь величины W с энтропией, необходимо рассмотреть обратимый переход тепловой энергии в лучистую, т. е. черное излучение. В этом случае, однако, W не может быть вычислено без определенного допущения о том, что понимать под величиной ν для смешанного света. Такое допущение заключает в себе некоторую физическую гипотезу. Наиболее естественным мне представляется:

1) распространить на случай смешения различных цветов постоянство величины P :

$$P = \sum P_{\nu}; \quad (I)$$

2) вместо этого, следуя утверждению теории Вина—Планка, положить:

$$W = \sum W_{\nu}. \quad (II)$$

Последнее допущение предполагает утверждение о полной независимости отдельных цветов в смеси, об обратимости смешения в одном объеме, в возможности перегородки, пропускающей рассеянный свет одного только числа колебаний. Можно считать доказательством, что утверждению этому ничто не противоречит, но ничто его и не подтверждает, так как не только такой перегородки не существует, но и конкретного представления о ней в литературе не имеется. За это утверждение говорит главным образом аналогия различных цветов с различными газами; для последних такие перегородки существуют.

Первое же положение сводится к утверждению, что всякий свет характеризуется одним числом ν . Обратимости смешения не требуется. Так как величина P при рассеянии не меняется, то для параллельного пучка, разлагаемого дифракционной решеткой, это правило можно отнести к рассеянному свету.

В пользу этого допущения свидетельствует аналогия величины P с массой, а различных цветов с различными скоростями молекул в газе.

Рассмотрим оба допущения.

Из первого следует, что если величина $\bar{\nu}$ для смешанного света играет ту же роль, что и ν для монохроматического, то $P = U/\bar{\nu}$:

$$\frac{U}{\bar{\nu}} = \sum \frac{U_\nu}{\nu}, \quad \bar{\nu} = \frac{\sum U_\nu}{\sum \frac{U_\nu}{\nu}}$$

или для непрерывного спектра

$$\bar{\nu} = \frac{\int U_\nu d\nu}{\int \frac{U_\nu}{\nu} d\nu}. \quad (III)$$

В частности, для черного излучения, подставив для U_ν его выражение из закона смещения Вина

$$U_\nu = \nu^3 f\left(\frac{T}{\nu}\right) = T^3 F\left(\frac{T}{\nu}\right),$$

получим:

$$\frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2} = \frac{T_1}{T_2} = a, \quad \bar{\nu} = aT. \quad (IV)$$

Воспользовавшись формулой Планка, можно вычислить значение a :

$$a = 5.8 \cdot 10^{10}.$$

Для величины W получаем:

$$dW = \frac{dL}{\nu} = \frac{1}{a} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{a} dS, \quad (V)$$

т. е. величина W совпадает с энтропией, отличаясь лишь численным множителем.

Второе предположение приводит к аналогичным результатам

$$W_\nu = \int \frac{dL}{\nu} = \int \frac{dU + p dV}{\nu} = \int \left(\frac{P d\nu}{\nu} + \frac{U}{\nu} \frac{dV}{3V} \right) = P \lg \frac{\nu}{\nu_0} + \frac{P}{3} \lg \frac{V}{V_0},$$

$$W = \sum P \lg \frac{\nu}{\nu_0} + \frac{1}{3} \sum P \lg \frac{V}{V_0}.$$

Для определения $\bar{\nu}$ имеем:

$$\sum P \lg \bar{\nu} + \frac{1}{3} \sum P \lg \frac{V}{V_0} = \sum (P \lg \nu) + \lg \frac{V}{V_0} \sum \frac{P}{3},$$

$$\lg \bar{\nu} = \frac{\sum P \lg \nu}{\sum P},$$

или, переходя к непрерывному спектру:

$$\lg \nu = \frac{\int \frac{U_\nu}{\nu} \lg \nu d\nu}{\int \frac{U_\nu}{\nu} d\nu}. \quad (\text{IIIa})$$

Подставив из закона смещения Вина

$$U_\nu = T^3 F \left(\frac{T}{\nu} \right),$$

получим для черного излучения:

$$\lg \nu_1 - \lg \nu_2 = \lg T_1 - \lg T_2,$$

или

$$\nu = a_1 T, \quad (\text{IVa})$$

а следовательно, опять

$$dW = \frac{dL}{\nu} \frac{1}{a_1} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{a_1} dS \quad (\text{Va})$$

с различием лишь в численном значении коэффициента $\frac{1}{a}$.

Наконец, для определения среднего числа колебаний смешанного света можно было бы положить

$$\begin{aligned} \bar{\nu} \sum U_\nu &= \sum U_{\nu, \bar{\nu}}, \quad \bar{\nu} = \frac{\sum U_{\nu, \bar{\nu}}}{\sum U_\nu}, \\ \bar{\nu} &= \frac{\int U_{\nu, \bar{\nu}} d\nu}{\int U_\nu d\nu}. \end{aligned} \quad (\text{IIIb})$$

И здесь, однако, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2} &= \frac{T_1}{T_2} = a_2, \\ \bar{\nu} &= a_2 T; \end{aligned} \quad (\text{IVb})$$

а следовательно,

$$dW = \frac{1}{a_2} dS. \quad (\text{Vb})$$

Все сделанные допущения приводят к одному и тому же результату. Для черного излучения величина W совпадает с энтропией, измеренной в соответственных единицах.

Второе начало может быть, следовательно, распространено включением излучения при обратимых процессах в изолированной системе:

$$\sum \frac{dQ}{T} + a \frac{dL}{\bar{\nu}} = 0,$$

а при необратимых процессах:

$$\sum \frac{dQ}{T} + a \frac{dL}{v} > 0,$$

причем последнее неравенство охватывает и все специфические действия света. Справедливость его может быть доказана лишь опытной проверкой вытекающих из него следствий.

Необходимо указать, что величина W , совпадая с энтропией для черного излучения, расходится с выражением, данным М. Планком во всех других случаях. Так, для плотности энтропии монохроматического света Планк дает:

$$S = \frac{8\pi k\nu^2}{c^3} \left\{ \left(1 + \frac{c^3 U}{8\pi h\nu^3}\right) \lg \left(1 + \frac{c^3 U}{8\pi h\nu^3}\right) - \frac{c^3 U}{8\pi h\nu^3} \lg \frac{c^3 U}{8\pi h\nu^3} \right\} + C,$$

что, очевидно, не совпадает с выражением для $\frac{W}{V}$ при тех же переменных ν и U . Из тех выражений для энтропии света любого состава, которые находятся в согласии с изложенными выводами, наиболее вероятным мне представляется то, которое соответствует первому условию:

$$W = \frac{U}{v} \lg v + \frac{1}{3} \frac{U}{v} \lg V + C = P \left(\lg v + \frac{1}{3} \lg V \right) + C,$$

где

$$v = \frac{\int U_\nu d\nu}{\int \frac{U_\nu}{v} d\nu}.$$

АТОМЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

Существует целый ряд явлений, которые наиболее просто объясняются допущением, что свет имеет не непрерывное строение, а состоит из неделимых далее элементов или, по крайней мере, поглощается такими единицами. Так:

1) в фотоэлектрических явлениях скорость электронов совершенно не зависит от интенсивности света, а в то же время число их пропорционально ей;

2) в спектре закатодных лучей излучение данного цвета замечается лишь начиная с некоторой данной кинетической энергии;

3) скорость вторичных катодных лучей, вызванных рентгеновскими лучами, такова же, как и скорость первичных;

4) удачные результаты применения теории вероятностей к проблеме излучения;

5) и, наконец, самое существование максимума в кривой распределения энергии черного излучения.

Если эти основания считать достаточными для введения неделимых элементов в учение о лучистой энергии, то предыдущее

рассмотрение предугадывает ту величину, которая по аналогии с массой и электричеством могла бы быть «атомизирована». Этой величиной является то, что было названо нами количеством излучения:

$$P = \frac{U}{\bar{\nu}}.$$

Мы полагаем

$$P = \frac{U}{\bar{\nu}} = N h,$$

где h есть величина «атома излучения», а N — число этих атомов.

Величина h совпадает с соответственной величиной, введенной Планком и названной им «количеством действия» на том основании, что полученное им выражение для h имеет размерность энергии, умноженной на время.

В совершенном согласии с теорией Планка энергия, заключающаяся в одном атоме монохроматического света

$$U = h\nu,$$

пропорциональна числу колебаний, тогда как величина самого атома h есть универсальная постоянная.

В дополнение к этим свойствам мы можем прибавить еще неуничтожаемость атомов излучения при механических воздействиях или при рассеянии излучения.

Наконец, мы имеем возможность распространить понятие атома излучения и на случай любого электромагнитного импульса или серии линий: для этого мы определим h из энергии импульса и среднего числа колебаний $\bar{\nu}$, которое может быть вычислено по одному из указанных способов:

$$h = \frac{U}{\bar{\nu}}.$$

Зная формулу импульса, можно, наоборот, определить заключающуюся в нем энергию. Таким образом, рассмотрение наше не делает различия между белым светом, происшедшим из импульсов и из синусоидальных колебаний; оно одинаково применимо и к рентгеновским, и γ -лучам. Введение $\bar{\nu}$ устраняет то затруднение, которое возникло бы при рассмотрении отдельных составляющих синусоидальных колебаний данного импульса как независимых друг от друга.

Последнее обстоятельство приводит нас к новому представлению о $\bar{\nu}$ как о величине, определяющей энергию атома излучения. Для монохроматического света $\bar{\nu}$ совпадает с числом колебаний, для всякого же другого может быть определено разложением в ряд Фурье по одному из уравнений (III).

Но, с другой стороны, \bar{v} может быть определено и из энергии одного атома излучения, например из кинетической энергии, сообщенной электрону:

$$\bar{v} = \frac{U}{h}.$$

Значение отдельных величин, введенных нами, может быть несколько выяснено аналогиями с соответственными величинами в электронной теории и кинетической теории материи:

W — энтропия S ;

P — масса тела M , заряд тела E ;

h — масса молекулы μ , заряд электрона e ;

v — половина квадрата скорости $1/2 v^2$, потенциал V ;

\bar{v} — абсолютная температура T ;

$U=f(v, T)$ в черном излучении — энергия частиц, обладающих данной скоростью; в максвелловском распределении

$$N \frac{1}{2} m v^2 = F \left(\frac{1}{2} v^2, T \right).$$

Введение атомов излучения значительно упрощает изложение.

Вместо стоящих совершенно особняком атомов энергии, величина которых непрерывно изменяется с числом колебаний и при не синусоидальном колебании разбивается на столько частей, сколько составляющих в ряде Фурье, мы можем говорить о равных, неделимых и неуничтожаемых атомах излучения, потенциал которых определяется средним числом колебаний \bar{v} . Атом излучения по основным свойствам вполне аналогичен электрону или молекуле.

Последняя из приведенных аналогий, может быть, несколько освещает неразрешимое, по мнению Лоренца и Джинса, затруднение.

Максвелловские уравнения электродинамики могут быть подведены под принцип Гамильтона, являющийся единственной предпосылкой для распределения энергии поровну между степенями свободы. Последнее же приводит к формуле Джинса, противоречащей опыту, переносящей всю энергию в область бесконечно частых колебаний. Аналогичное сомнение могло бы, однако, возникнуть и в кинетической теории газов, если бы там не было введено с самого начала представления о конечности молекул.

Как средняя скорость молекулы при данной температуре тем больше, чем меньше ее масса, а при бесконечно малой массе почти все молекулы обладали бы бесконечно большими скоростями, точно так же и в черном излучении по мере уменьшения h максимум перемещается в сторону большей частоты, а при бесконечно малом h стремится к распределению по формуле Джинса.

Как в кинетической теории из существования максимума в максвелловском распределении можно заключить о конечности

молекулы, точно так же противоречие формулы Джинса с опытом приводит к атомам излучения.

Интересно еще упомянуть, что для изложенной теории идеальный газ является моделью излучения, если под массой молекулы понимать величину h , под кинетической энергией ее $h\bar{\nu}$. Как и в излучении, раз данное распределение скоростей не может само собою измениться, но малейшего поглощения (столкновения между молекулами) достаточно, чтобы в конце концов создать черное излучение (максвелловское распределение). Тепловое излучение аналогично испарению при насыщении, причем кривая насыщения совпадает с адиабатой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главнейшим результатом предложенного рассмотрения световых явлений можно считать введение двух новых величин:

$$W = \int \frac{dL}{\bar{\nu}} + C,$$

имеющей свойство энтропии и совпадающей с нею для черного излучения, и

$$P = \frac{U}{\bar{\nu}},$$

имеющей при расширении и рассеянии света свойства количества излучения.

Величина P привела к весьма простой формулировке атомной теории света.

Не выясненными в настоящей статье остались свойства величины P при флюоресценции и лучеиспускании. В связи с этим вопросом находится окончательное определение величины $\bar{\nu}$, характеризующей смешанный свет, и точная формула кривой распределения энергии в спектре черного тела.

Основные выводы могут быть тем не менее легко применены к целому ряду явлений: фотохимии, флюоресценции, лучеиспусканию линейчатых спектров и фотоэлектричеству. Имеющийся опытный материал, носящий преимущественно качественный характер, как я пытался показать, не противоречит представлению о $\bar{\nu}$ как о потенциале света и атомизации величины P . Наши формулы приводят, однако, к определенным количественным соотношениям, опытная проверка которых может лучше всего решить вопрос о пригодности изложенных рассуждений и сообщить им большую определенность.

Работа доложена на заседании Физического отделения Русского физико-химического общества 14 сентября 1910 г. и опубликована в ЖРФХО, ч. физ., 42, 409—425, 1910. В ней последовательно проводится аналогия между характеристиками «газа атомов излучения» Планка и соответствующими величинами обычных газов, фигурирующими в кинетической теории материи. Плодотворность этой аналогии стала очевидной позднее, после возникновения квантовой статистики Бозе—Эйнштейна. Этим же вопросам, но изложенным более популярно, посвящена статья А. Ф. Иоффе «Атомы света» (Вопросы физики, 37, вып. 2, 1912).

ПО ПОВОДУ РАБОТЫ ЭРЕНГАФТА «ОБ АТОМИСТИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА»

Измеряя скорость движения ультрамикроскопических частиц в воздухе под влиянием тяжести и электрических сил, Эренгафт [1] пришел к заключению, что заряды их не являются кратными определенного числа и часто составляют лишь малую долю того заряда, который приписывается электрону.

Милликен [2], наблюдавший в тех же условиях микроскопические капельки масла, наоборот, нашел, что их заряды с чрезвычайной точностью выражаются как кратные одного и того же числа, близкого к ранее полученным.

Однако в недавно появившейся статье [3] Эренгафт приводит новые опыты, подтверждающие прежние его наблюдения. Обсуждая возможность ошибок в своих результатах, он констатирует, что ни одно из объяснений, предложенных членами съезда естествоиспытателей и врачей в Кенигсберге [4], не может существенным образом изменить его заключение. Новых же возможностей, примиряющих его наблюдения с представлением о неделимости электрона, Эренгафт не видит.

В условиях опыта Эренгафта можно, однако, указать обстоятельства, не подвергавшиеся еще обсуждению и могущие сильно видоизменить результаты: изучаемые частички получались от горения дуги с металлическими электродами. В увлекаемом под ультрамикроскоп в воздухе можно тогда ожидать присутствия частичек всех размеров. Наиболее крупные из них скоро упадут; взвешенными же останутся ультрамикроскопические частички и, вероятно, в гораздо большем еще числе более мелкие — амикроскопические. Присутствие же значительного числа невидимых, мало подвижных заряженных частиц могло сказаться двояким образом.

1. Наблюдаемая в ультрамикроскопе частичка может изменить распределение видимых зарядов вокруг себя, причем вблизи будут преобладать заряды противоположного знака. Эти заряды будут частью увлекаться наблюдаемой частицей и в свою очередь замедлять ее движение. Легко видеть, что это обстоятельство скажется как уменьшение заряда и притом весьма различно на различных частичках.

2. Кроме того, с момента заряжения конденсатора амикроскопические частицы могут создавать и общую деформацию поля, накапливаясь у противоположных электродов. Так как поле поддерживалось лишь на время прохождения измеряемой частицы, то передача зарядов электродам еще не успеет произойти. И это искажение поля, ослабляющее его центральную часть, эквивалентно уменьшению заряда частицы.

В опытах Милликена, наблюдавшего относительно крупные капли масла в очищенном от пыли воздухе, нет оснований ожидать большого числа мелких заряженных частиц и, следовательно, указанных искажений.

И в опытах Эренгафта можно было бы, вероятно, устранить указанные явления, отделив изучаемые частицы от более мелких, например по скорости падения.

Л и т е р а т у р а

1. E h r e n h a f t F. Sitzungsber. Wien. Akad., 119, Abt. 11a, 815, 1910.
2. M i l l i k a n R. Phys. Z., 11, 1097, 1910.
3. E h r e n h a f t F. Phys. Z., 12, 94, 1911.
4. E h r e n h a f t F. Phys. Z., 11, 949, 1910 (Diskussion).

Работа доложена 8 марта 1911 г. на заседании Физического отделения Русского физико-химического общества; опубликована в ЖРФХО, ч. физ., 42, 207—208, 1911. В ней выдвигаются возражения против оказавшихся неверными экспериментальных методик венского физика Ф. Эренгафта, претендовавшего на открытие «субэлектронов».

— 1913 —

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

ВВЕДЕНИЕ

Существеннейшей чертой современного учения об электричестве является представление об электроне как носителе свободного электричества. В противоположность неразрывной связи материи с электричеством, которая резко всего проявляется в явлении электролиза, с конца 80-х годов прошлого столетия научное исследование выдвинуло ряд явлений, в которых связь эта разрывается, электричество освобождается от материи. Сначала устанавливается, что перенос электричества, имеющий место в катодных лучах, в фотоэлектрическом эффекте, при накаливании не сопровождается переносом материи, по крайней мере в виде химических атомов. Так как удельный заряд материи при электролизе определяется атомным весом, согласно второму закону Фарадея, указанные явления приводят к величине удельного заряда, почти в 2000 раз превышающей наибольший электрохимический заряд водородных ионов. Отношение заряда к массе e/μ оказывается далее одинаковым для свободного электричества любого происхождения. Если заряд электрона считать равным заряду иона, то масса свободного электрона должна быть чрезвычайно мала по сравнению с массой атома. Наконец, уста-

новленная Кауфманом зависимость ϵ/μ от скорости движения подтверждает теорию Абрагама о полном отсутствии материальной массы свободного электричества.

Г. А. Лоренц дополнил теорию Максвелла учением об электро-не и об эквивалентности электрического тока движению электронов. Эта теория оказалась чрезвычайно плодотворной и получила подтверждение в самых разнообразных направлениях, что естественно обеспечило ей общее признание. Однако исходные положения электронной теории до сих пор не получили непосредственного опытного обоснования. Рассматривая опытный материал, лежащий в основе теории, нельзя не отметить тот факт, что все положительные результаты относятся к заряженным телам, атомам, молекулам; наоборот, все попытки обнаружить те же свойства на свободном электричестве приводили к отрицательному результату. Правда, в постановке этих последних опытов можно было указать серьезные недостатки; однако это не устраняет возможности существования и более глубоких причин указанного противоречия. Нельзя поэтому признать безусловно убедительным распространение свойств заряженной материи на свободное электричество, хотя бы теория и подтверждалась совпадением многих выводов с наблюдаемыми фактами.

Ввиду этих обстоятельств непосредственное опытное изучение свойств свободного электричества не лишено некоторого интереса даже в том случае, если оно дает только новое подтверждение прочно установленным положениям. Описанные в настоящей работе опыты распространяют учение об элементарном электрическом заряде и о магнитном поле движущегося электричества на свободное электричество, возникающее в фотоэлектрическом эффекте и в катодных лучах. Вместе с тем устанавливаются причины отрицательных результатов предыдущих опытов, неудача которых поэтому не противоречит электронной теории.

Р. Милликен и Ф. Эренгафт предложили метод, позволяющий измерять заряды порядка одного электрона на мелких частичках. Наблюдая потерю или получение свободного электричества такой частичкой, можно обнаружить величину свободных зарядов. Из всех представляющихся возможностей естественно остановиться на фотоэлектрическом эффекте. Действительно, накаливание частичек, находящихся в условиях опыта Милликена, неосуществимо, точно так же, как и испускание катодных лучей; получение же частичкой электронов извне носит менее закономерный и менее очевидный характер, так как в присутствии газа мы часто будем иметь дело не с самими электронами, а с созданными ими газовыми ионами. Относительно же фотоэлектрического эффекта можно считать несомненно установленным, что он состоит в испускании телом свободного отрицательного электричества. Первая часть настоящей работы посвящена доказательству того, что свободное электричество испускается строго определенными порциями, совпадающими с зарядом иона.

Однако изучение элементарного фотоэлектрического процесса представляет интерес и в другом отношении, так как мы имеем дело здесь с простейшим случаем превращения лучистой энергии в электрическую. Весьма вероятно, что наблюдаемый здесь акт является первичной стадией вообще всякого воздействия света на тело, как, например, ионизации, флюоресценции, фосфоресценции и фотохимических реакций. Есть много оснований думать, что наблюдаемый эффект можно считать элементарным не только со стороны заряда, но и со стороны лучистой энергии. Теория Эйнштейна рассматривает испускание электрона как результат действия одного атома света. Зоммерфельд и Дебай дали иную теорию испускания электронов, связанную также с представлением об «элементе действия». В таком случае дальнейшее изучение элементарного фотоэлектрического эффекта приведет к некоторому уяснению весьма еще темного вопроса об атомизации света. В настоящей работе установлены основные черты этого явления, характеризующие его как явление статистическое, и на целом ряде свойств указана связь между новой элементарной постановкой вопроса и прежней, суммарной. Исследованию фотоэлектрического эффекта посвящена вторая часть настоящей работы.

Наконец, в третьей части изложены опыты над действием катодного пучка на магнитную стрелку. По исключении посторонних влияний действие это оказалось количественно вполне эквивалентным действию соответственного гальванического тока.

ПОЛОЖЕНИЕ ВОПРОСА О СУЩЕСТВОВАНИИ ЭЛЕКТРОНА

Представление об электроне заключает в себе несколько независимых утверждений, которые должны быть обоснованы опытом:

- 1) электрический заряд приобретается или отдается телом не непрерывно, а отдельными конечными порциями;
- 2) величина этих порций есть целое, кратное некоторому элементарному заряду;
- 3) элементарный заряд не зависит от физических и химических свойств заряженного тела;
- 4) величина элементарного заряда одна и та же при всех электрических процессах, встречающихся в природе;
- 5) элементарный заряд совпадает с зарядом одновалентного иона и равен $4.7 \cdot 10^{-10}$ абс. электрост. ед.;
- 6) электрон может существовать и вне материи;
- 7) свободный электрон заряжен всегда отрицательно.

Исторически развитие и обоснование понятия об электроне шло, однако, не в той последовательности, которая здесь указана и которая соответствует в главных чертах логической конструкции понятия. Из трех основных свойств электрона: его ко-

нечности, его универсальности и отсутствия материальной массы — прежде всего была отмечена его универсальность, затем независимость от материи и только в самые последние годы удалось установить конечность и самую величину электрона.

Второй закон Фарадея утверждает, что химический грамм-эквивалент любого вещества несет с собою при электролизе один и тот же заряд. В связи с атомистической теорией материи этот закон непосредственно приводит к универсальности тех элементарных зарядов, которые связаны с атомом и, таким образом, частично подтверждает третье положение. Можно было бы искать причины этого факта в особых свойствах атома связывать определенный заряд. Однако, не говоря уже о том, что подобное свойство явилось бы совершенно загадочным, сама независимость заряда иона от химической природы атома заставляет отнести появление элементарного заряда к числу свойств самого электричества.* И, действительно, в 1881 г. Гельмгольц [1], исходя из закона Фарадея, совершенно ясно формулирует мысль об атомизации электричества. Правда, тот же закон Фарадея приводит, по-видимому, и ко второму следствию, также высказанному Гельмгольцем, — к мысли о неразрывной связи атома электричества с атомом материи — мысли, противоречащей теории свободного электрона. Однако связь эта существует лишь в одном направлении: нет атома без заряда, тогда как движение зарядов без материи ясно проявляется в прохождении электрического тока через металлы — явления, известном значительно ранее электролиза. Е. Рике, непрерывно пропуская в течение 10 лет ток в 10 а через стык серебра с золотом, не обнаружил переноса материи, превышающего результаты диффузии.

В середине прошлого столетия Плюккер и Гитторф заметили при прохождении разряда через разреженные газы явление катодных лучей, изучение которых привело к современной электронной теории. Крукс [2], исследовавший эти лучи, увидел в них поток электрических корпускул, движущихся свободно в пространстве. Хотя представление Крукса о корпускуле не вполне соответствовало тому, что мы, по предложению Стоinea и Фитцджеральда, называем электроном, а заряд, обнаруженный Круксом, оказался положительным, однако Круксу принадлежит заслуга в установлении как теории, так и основных свойств катодных лучей. В противоположность теории испускания, Е. Гольдштейн [3] видел в катодных лучах колебания эфира; Г. Герц [4] также рассматривал катодные лучи как электромагнитное явление в эфире и рядом опытов пытался установить ошибочность

* В связи с этим нельзя не отметить, что совершенно аналогичное положение занимает вопрос об элементарном количестве действия в учении о лучистой энергии. Большинство современных физиков склонно, однако, решить его в ином направлении, относя универсальность величины h не к свойствам излучения, а к особому одинаковому для всех атомов механизму испускания энергии.

теории Крукса. Его опыты дали отрицательный результат для вопроса о заряде, о магнитном поле лучей и об их отклонении в электрическом поле. По-видимому, Герц склонен был считать их продольными колебаниями, однако не формулировал ясно их теории, так как подобные колебания отвергались теорией Максвелла. Подробно разработанную теорию «продольного света», основанную на ряде соответственно поставленных опытов, дал Нуманн [5], продолжавший отстаивать эти представления еще в 1899 г. Авторитет Герца и развитие идей Фарадея— Максвелла поддерживали некоторое время, по крайней мере в Германии, электромагнитную теорию катодных лучей; сторонником ее был в то время и ученик Герца Ф. Ленард [6]. Однако опытные факты вскоре с несомненностью установили ошибочность экспериментальных выводов Герца и вернули исследование на путь, указанный Круксом. Впрочем, в Англии корпускулярная теория развивалась непрерывно и на целое десятилетие опередила результаты континентальных физиков.

В 1895 г. Ж. Перрен [7] дал безупречное доказательство отрицательного заряда катодных лучей, освободившись от условий, искажавших опыты Герца и Крукса: вторичных катодных лучей и проводимости газа. Перрен направил лучи через узкое отверстие в закрытый сосуд, окруженный отведенной к земле металлической оболочкой; соединенный с сосудом электромметр с золотым листочком показал присутствие отрицательного заряда. Этот результат был подтвержден при измененных условиях наблюдениями Д. Д. Томсона [8], В. Вина [9] и Ф. Ленарда [10], выпустивших катодные лучи в атмосферу. Эти опыты с полной очевидностью установили отрицательный заряд катодных лучей. К тому же результату привело и изучение открытого Г. Герцем [11] в 1887 г. фотоэлектрического эффекта. Исследования Хальвакса [12], Столетова [13] и Риги [14] показали, что эффект строго униполярен и заключается в испускании одного лишь отрицательного электричества. Многочисленные опыты Е. Бранли, утверждавшие рассеяние обоих электричеств, были окончательно опровергнуты Эльстером и Кейтелем [15]. Открытое Эдисоном [16] явление перехода зарядов с раскаленных тел также относится лишь к отрицательному электричеству, как показал Маклаланд [17]. Наконец, β -лучи радия и вторичные лучи также заряжены отрицательно, что, несомненно, доказано непосредственными опытами П. Кюри и мадам М. Кюри и Г. Саньяка. Таким образом, положение 7-е можно считать во всех этих случаях доказанным; эти же заряды обладают и всеми остальными свойствами электрона. Положительных же зарядов, свободных от материи, до сих пор наблюдать не удалось, если исключить несомненно ошибочные и опровергнутые Бестельмейером [18] опыты И. Лилиенфельда и Ж. Беккереля [19].

Вскоре было установлено и 6-е положение. Еще в 1884 г. А. Шустер [20] указал путь к определению удельного заряда

(отношения заряда к массе ϵ/μ) катодных лучей, а в 1890 г. произвел и самое измерение. В 1897 г. Е. Вихерт [21] установил, что катодные лучи состоят не из атомов и отношение ϵ/μ для них должно иметь совершенно иное значение. В том же и в следующем году Д. Д. Томсон [8], Кауфман [22] и В. Вин [23] измерили ϵ/μ и нашли, что величина эта порядка 10^7 , тогда как для наименьших водородных ионов $e/m=10^4$. В рамках тех представлений, которые вызваны явлениями электролиза, это значит, что масса электрона в 1000 раз меньше массы наименьшего атома, так как заряд предполагается постоянным. Возможно было, однако, и допущение об атомах, заряженных несколькими тысячами элементарных зарядов. Поэтому Таунсенд и Томсон непосредственными измерениями убедились в том, что заряды того же порядка, как и на электролитических ионах.

Электроны сохраняли еще массу, хотя и чрезвычайно малую по сравнению с атомом, однако и эта масса вскоре признана была лишь кажущейся, обязанной своим существованием заряду электрона. Еще в 1881 г. Д. Д. Томсон [24] указал на инерцию, которая вызывается зарядом тела. Его вычисления были затем несколько исправлены, а в 1902 г. М. Абрагамом [25] была дана вполне разработанная теория электромагнитной массы шаровидного электрона. Сравнивая измеренную Кауфманом [26] на β -лучах зависимость ϵ/μ от скорости с теоретической Кауфман и Абрагам пришли к заключению, что вся масса электрона электромагнитного происхождения. Позднейшие опыты подтвердили в основных чертах эти выводы, сосредоточив внимание на членах второго порядка по отношению v/c для решения вопроса о преимуществах различных электронных теорий. Отсутствие материальной массы при этом считалось доказанным. Опыты Г. Штарке [27] доказали отсутствие массы у катодных лучей, а измерения Гупка [28] установили электромагнитную массу фотоэлектронов. Таким образом, и положение 6-е можно считать установленным опытами.

Отношение заряда к массе было первым свойством свободного электричества, которое характеризовало его с количественной стороны и резко отличало от электролитических ионов. Измеряя эту величину для электричества, исходящего из различных тел и при различных процессах, можно было на опыте проверить утверждения 3 и 4-е. Г. Вильсон [29] измерил ϵ/μ для катодных лучей при самых разнообразных катодах и получил вполне совпадающие величины. Правда, результаты, полученные при первых измерениях различными экспериментаторами, сильно расходились между собою. Если даже исключить опыты Шустера, имевшие качественный характер, то величина ϵ/μ колебалась все же в пределах: от $0.62 \cdot 10^7$ (Ленард) и $0.78 \cdot 10^7$ (Томсон) до $2.0 \cdot 10^7$ (В. Вин). Можно было бы думать, что разница связана с различием методов, что указывало бы на ошибочность исходных положений. Однако В. Зейтц [30], измерив в одних и тех же ус-

ловиях ϵ/μ по различным методам, получил вполне согласные результаты. И, действительно, все позднейшие работы, число которых достигло 40, давали тем ближе сходящиеся результаты, чем точнее был поставлен опыт; наиболее точные измерения различаются лишь во 2-м десятичном знаке, отклонения же в первых работах выяснены Лерпом [31].* Для вопроса об универсальности электрона важно, что отношение ϵ/μ оказалось на опыте одинаковым для зарядов самого различного происхождения.

Так, Ленард [13, 34], Д. Д. Томсон [35] и Альберти измерили ϵ/μ для фотоэлектронов; Д. Д. Томсон [35], А. Венельт [36] и И. Классен [37] — для зарядов, испускаемых раскаленными металлами и окислами; Г. Штарке [38] и А. Бестельмейер [39] — для вторичных лучей; В. Кауфман [40] — для β -лучей радия. Наконец, Р. Рейгер [41] систематически исследовал электроны различного происхождения и нашел, что для всех них ϵ/μ совпадает в пределах ошибок наблюдения. Можно принять, что ϵ/μ для зарядов любого происхождения равно $1.76 \pm 0.02 \cdot 10^7$ абс. ед. Определения ϵ/μ для внутриатомных электронов (колебания которых создают спектральные серии), полученные на основании измерений явления Зеемана, также дали весьма сходную величину. Таким образом, разнообразие явлений, в которых опыт обнаружил тождество ϵ/μ , чрезвычайно велико.

Однако весь рассмотренный материал оставляет в стороне наиболее существенное свойство электрона: его конечность и постоянство. Все рассмотренные нами опыты изучали лишь суммарные эффекты и были поэтому вполне совместимы с непрерывным строением электричества, которое характеризовалось бы тогда не элементарным зарядом, а удельным зарядом ϵ/μ . Опытные доказательства 1, 2 и 5-го положений были до последнего времени гораздо более скудными.

В 1898 г. Таунсенду [42] впервые удалось подойти к элементарному заряду с опытной стороны. Получив при электролизе туман, он взвесил его, определил его заряд, а из скорости падения этого облака определил размеры и массу отдельных капель. Предполагая, что весь туман состоит из одинаковых и одинаково заряженных капель, можно определить из этих данных заряд каждой капельки, который можно считать равным заряду иона. Вскоре затем Д. Д. Томсон [35, 43] измерил, пользуясь теми же предположениями, средний заряд одной капельки тумана, образовавшегося при расширении насыщенного воздуха, ионизированного лучами Рентгена и радием или заряженного фотоэлектронами. Масса тумана определялась в этих опытах исходя из данных о степени расширения воздуха. Г. Вильсон [44] устранил последнюю необходимость и указал метод, который был за-

* Подробная сводка всех методов определения ϵ/μ и полученных результатов дана Р. Зеелигером [32]; сопоставление результатов наиболее точных измерений имеется также в статье Е. Альберти [33].

тем с теми или иными модификациями применен во всех позднейших измерениях, в частности и в предлагаемой работе. Вильсон подверг облако действию электрического поля и наблюдал скорость его движения в известном электрическом поле и под действием одной лишь силы тяжести. Пользуясь далее гидродинамическим законом Стокса, можно определить средний диаметр и заряд капельки. Переход к элементарному заряду требует тех же допущений, как и у Таунсенда, с тем, однако, ограничением, что при методе Вильсона можно непосредственно убедиться в присутствии и знаке заряда капель, так как влияние электрического поля на противоположно заряженные капельки противоположно. Из опытов Вильсона видно, что требование равенства капель и равенства зарядов не было удовлетворено, так как края тумана в электрическом поле становились размытыми, что указывает на различные скорости движения отдельных капель. Наиболее существенное видоизменение метода Вильсона предложили М. де Бройль [45] и Е. Вейсс [46], воспользовавшиеся вместо закона падения Стокса формулой Эйнштейна для броуновского движения. Другое видоизменение, которое применено в настоящей работе, предложил Милликен [47]: вместо определения скорости движения в электрическом поле подбиралось поле, в котором частичка висела неподвижно.

Принципиальным недостатком упомянутых опытов, точно так же, как и всех остальных измерений, произведенных по тем же методам до 1910 г., является пользование недоказанным допущением о равенстве капель, неизбежном при суммарном измерении. Для суждения об элементарном заряде необходимо было, очевидно, перейти к определению заряда отдельной частички, что и удалось впоследствии Милликену [48] * и Эренгафту [52]. Сама величина элементарного заряда колебалась в этих определениях в широких пределах: от 3 до $7 \cdot 10^{-10}$ абс. ед. Далее, все измерения относились к электролитическим или к газовым ионам, которые вызывали образование капельки. Поэтому как ни велико значение опытов для установления конечности элементарного заряда и определения его величины, принципиально они не идут далее того, что дает закон Фарадея в связи с атомной структурой материи. Вопрос о строении свободного электричества этими опытами еще не решается вполне. В особенности положение 2-е не вытекает из них, а постулируется a priori. Результаты всех этих работ вполне объясняются как теорией универсального электрона, так и статистической теорией Эренгафта, по которой элементарный заряд есть лишь среднее из всевозможных отдельных зарядов, встречающихся в природе.

Значительным шагом вперед в опытном обосновании электрона является классическая работа Милликена [53], измеряв-

* См. также [49—51].

шего по методу Вильсона заряды мелкой масляной пыли. Милликену удалось наблюдать одну частичку в течение нескольких часов, определяя скорость падения ее в поле тяжести и скорость подъема в известном электрическом поле. Милликен наблюдал не только начальный заряд капельки, но и те изменения заряда, которые происходили от времени до времени благодаря столкновениям с газовыми ионами в естественно или искусственно ионизированном воздухе. Произведенные с необычайной точностью опыты Милликена показали независимо от каких-либо определенных гидродинамических теорий, что изменение заряда всегда без исключения происходит на величины, кратные первоначальному заряду. А применяя к движению капельки закон Стокса с поправкой Куннигема, Милликен мог определить и величину элементарного заряда в абсолютной системе. Оказалось, что и заряды различных частичек можно было считать точно равными друг другу, если придать постоянной формуле Куннигема вполне возможное теоретически значение. Сама величина элементарного заряда определена была Милликеном в $4.89 \cdot 10^{-10}$ абс. ед., а затем по внесении различных поправок как в величину внутреннего трения, так и в формулу Куннигема — в $4.777 \cdot 10^{-10}$.

Заряд электролитического иона может быть определен и из закона Фарадея, если известно число атомов материи в грамм-атоме. Так как атомистическая теория материи развилась значительно раньше, чем электронная теория, то и элементарный заряд мог быть определен раньше, чем существование его было установлено. Первый шаг в этом направлении в рамках кинетической теории газов сделал Лошмидт. Наиболее точный и вместе с тем чрезвычайно убедительный путь указал Перрен [54] измерением убывания плотности взвешенных в жидкости шариков с высотой и измерениями броуновского движения. Т. Сведбергу [55] удалось использовать подобные же наблюдения над ультрамикроскопическими частичками. Результат измерений: $\epsilon = 4.24 \times 10^{-10}$ и $\epsilon = 4.64 \cdot 10^{-10}$. Далее то же число атомов в грамм-атоме может быть определено и из чрезвычайно точных измерений спектра абсолютно черного тела на основании теории Планка. По Планку [56], $\epsilon = 4.77 \cdot 10^{-10}$.

Наконец, Е. Регенеру [57] и Резерфорду и Гейгеру [58] удалось определить заряд одной α -частицы радиоактивных веществ непосредственным опытом, сосчитав число α -частиц, достигнувших за данное время определенного участка. Зная, с другой стороны, заряд, теряемый за то же время полонием, можно вычислить средний заряд α -частицы; допущение, что все α -частицы обладают одинаковым зарядом, равным 2ϵ , в этом случае весьма вероятно. Результат: $\epsilon = 4.79 \cdot 10^{-10}$ и $\epsilon = 4.65 \cdot 10^{-10}$.

Теория радиоактивного распада приводит также к сходным значениям для ϵ .

К такому же постоянству зарядов и к той же в пределах случайных ошибок величине заряда привели и другие измерения,

произведенные над зарядами мелких шариков из серы, масла и т. д. [59, 60].

Однако произведенные одновременно с Милликеном измерения Ф. Эренгафта [61] привели к совершенно иным результатам. Эренгафт наблюдал ультрамикроскопические металлические пылинки, полученные распылением при дуговом разряде. Измеряя заряды их по способу Вильсона, Эренгафт получил самые разнообразные значения, причем многие из них были значительно (в несколько раз) меньше вышеуказанных величин. На этом основании Эренгафт считал возможным отвергнуть постоянство электрона и существование элементарного заряда того порядка величины, которая установлена другими опытами. По мнению Эренгафта, на ультрамикроскопических металлических частичках могут существовать заряды, составляющие лишь небольшую долю того, который приписывают электрону. На съезде естествоиспытателей в Кенигсберге был сделан целый ряд возражений против постановки опытов Эренгафта. Позже были указаны еще новые источники ошибок, однако сами результаты неизменно подтверждались всеми, кто пользовался тем же материалом. Систематическое исследование всех указанных недостатков предпринял А. Майер [62]. Он установил, что существенное влияние на результаты Эренгафта могли оказать: 1) указанная Регенером [63] возможность того, что металлы в дуге дают соединения с окислами азота и вследствие этого обладают иною плотностью, чем предполагал Эренгафт (далее будет показано, что и металлические частички, полученные в дуге, обладают иной плотностью), и 2) указанное автором настоящей работы [64] влияние ультрамикроскопической и амикроскопической заряженной пыли на электрическое поле вблизи изучаемой частички. А. Майер приходит к заключению, что влияние этих ошибок достаточно велико, чтобы объяснить отрицательные результаты опытов Эренгафта. Измерения самого Майера не несовместимы с электронной теорией, и средний заряд, полученный им в предположении отсутствия кратных зарядов (что, очевидно, сомнительно), не отличается заметно от общепринятого.

Обращаясь к вопросу о том, насколько прочно обосновано опытом существование электрона, мы можем утверждать, что установлено следующее:

- 1) существование свободного электричества (положение 6-е);
- 2) отрицательный знак его (положение 7-е);
- 3) универсальность его удельного заряда (часть положений 3 и 4-го).

Кроме того, опытами с несомненностью доказано, что в природе встречаются конечные, строго определенные для всех тел одинаковые элементарные заряды в электролитических и газовых ионах; величина этих зарядов $4.77 \pm 0.1 \cdot 10^{-10}$ абс. электрост. ед.

Если бы последнее утверждение относилось к тем же электронам, к которым относятся и первые утверждения, то можно было бы считать доказанным и все остальные из выставленных в начале этой главы положений, можно было бы говорить о доказательстве существования электрона. Однако непосредственным опытом не доказано, что свободное электричество катодных лучей или фотоэлектрического эффекта связано с атомной природой и что атомы его равны зарядам Милликена. Это последнее утверждение непосредственно вытекает из представляемого здесь опытного материала. Таким образом, и этот последний, несколько произвольный, хотя и чрезвычайно естественный, перенос свойств газовых ионов на электроны делается излишним и заменяется опытным фактом.

Электрон становится одним из наименее гипотетических понятий физики.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

В основных чертах метод настоящего исследования совпадает с методом Милликена и Эренгафта. В пространство между горизонтальными пластинками конденсатора вводятся мелкие металлические частицы. Они освещаются слабо сходящимся пучком света вольтовой дуги и наблюдаются в слабо увеличивающий микроскоп, поставленный перпендикулярно к освещающему пучку.

Под влиянием силы тяжести частицы в спокойном воздухе падают с равномерной скоростью, различной для частиц в зависимости от их плотности и геометрических размеров. Если частичка заряжена, то в однородном электрическом поле конденсатора к силе тяжести присоединяется электрическая сила, изменяющая скорость движения частички. В частности, можно подобрать электрическое поле таким образом, чтобы частичка повисла неподвижно. Для этого электрическая сила, действующая на частичку, должна быть равна и прямо противоположна по направлению силе тяжести.

Обозначим: V — разность потенциалов на обкладках конденсатора, d — расстояние между пластинками, e — заряд частички, m — ее масса, тогда условие компенсации силы тяжести электрической силой выразится следующим образом:

$$e \frac{V}{d} = mg.$$

Так как это условие может быть строго удовлетворено лишь для одной какой-нибудь частички, заранее нами избранной, то все остальные с течением времени уходят из поля зрения, тогда как изучаемая частичка остается на одном и том же месте до тех пор, пока заряд или масса ее не изменится. Таким образом, введение метода компенсации автоматически очищает поле зрения от посторонней заряженной или нейтральной пыли, искажающей поле

конденсатора и усложняющей опыт. Изменяя электрическое поле по величине и направлению, можно переместить изучаемую частичку в любую точку поля зрения, в частности можно всегда привести ее в одну и ту же точку.

Неподвижно висящая частичка освещалась пучком ультрафиолетового света, разложенного кварцевым спектрографом. Под влиянием света соответственной длины волны частичка начинала двигаться в направлении, соответствующем потере отрицательного заряда. Для того чтобы остановить ее движение, необходимо изменить компенсирующую разность потенциалов. Так как массу частички можно считать постоянной, то изменение компенсирующего поля определяет изменение заряда частички. Если заряды, которыми обладает одна и та же частичка, мы обозначим через e_1, e_2, e_3, \dots , а соответствующие им компенсирующие разности потенциалов через V_1, V_2, V_3, \dots , то

$$e_1 V_1 = e_2 V_2 = e_3 V_3 = \dots$$

или

$$e_1 : e_2 : e_3 = \frac{1}{V_1} : \frac{1}{V_2} : \frac{1}{V_3} \dots$$

Таким образом, указанный нулевой метод дает возможность определять относительные величины зарядов, принимаемых частичкой под влиянием ультрафиолетового света. Чувствительность метода достаточна для того, чтобы заметить потерю одного электрона. Заряды e_1, e_2, e_3 являются небольшими кратными заряда электрона; поэтому соотношение между ними с достоверностью определяет число электронов, которым обладает частичка, а момент начала движения частички — момент потери электрона.

Для определения абсолютного значения заряда электрона одного уравнения компенсации недостаточно; для этого можно воспользоваться уравнением, определяющим скорость падения частички. Однако теоретически скорость падения можно определить лишь для частиц, имеющих форму шара или эллипсоида вращения; кроме того, необходимо знать плотность изучаемой частицы. В тех случаях, когда эти условия удовлетворены, величина заряда хорошо совпадает с данными Милликена. Частички же, полученные распылением в дуге по методу Эренгафта, не удовлетворяют указанным условиям; для них заряд может быть определен лишь с весьма грубым приближением. Однако измерение скорости падения частицы, производимое время от времени в ходе опыта, имеет значение в другом отношении: оно гарантирует от подмены одной частички другою.

Способы получения металлических частиц

Частички различных металлов получались от дугового разряда между соответственными электродами по способу, предложенному Эренгафтом. Однако частички, возникающие в цинковой дуге

в атмосфере почти чистого азота, оказались нечувствительными к свету ртутной дуги, прошедшему сквозь кварцевое окошко. Понадобилась необычайно тщательная очистка азота от малейших следов кислорода и водяного пара для получения светочувствительных пылинок. Азот приготавлился химическим путем из азотистокислого калия, азотнокислого аммония и двуххромовокислого калия и пропускался последовательно через черноокисное железо, марганцовокислый калий, серную кислоту, едкий калий, раскаленную медную сетку и фосфорный ангидрид. Кроме того, сосуд для распыления был соединен с колбочкой, наполненной металлическим натрием; поверхность последнего сохраняла в течение нескольких месяцев блестящий металлический вид. Вместо азота применялся также хорошо очищенный гелий. Пылинки, полученные от цинковой дуги в совершенно чистом азоте и гелии, оказались, в противоположность первым, чрезвычайно светочувствительными, притом в той же области спектра, что и металлический цинк. Различие между двумя типами частиц естественно свести к различию в их химическом составе. Есть все основания считать, что цинковая дуга в атмосфере чистого азота дает цинковые пылинки, тогда как присутствия следов кислорода достаточно для их окисления. Различие между этими двумя типами частиц очень резко проявляется и без ультрафиолетового пучка: тогда как «цинковое» облачко все целиком заряжено положительно (очевидно, под действием ультрафиолетового света цинковой дуги, их создающей), среди «окисленных» частичек попадаются одинаково часто положительно и отрицательно заряженные частички. *

Эренгафт имел дело с пылинками, созданными дугой в сухом воздухе, но не потерявшими отрицательных зарядов под действием света этой дуги, т. е. с частичками не светочувствительными. Следовательно, очевидно, что и благородные металлы испытывают в дуге в присутствии кислорода химические изменения и дают не металлические частички. На основании указанного признака можно с несомненностью утверждать, что частички, полученные Эренгафтом, не были частичками серебра, золота и платины и не обладали плотностью этих металлов. А в таком случае и определение зарядов этих частичек, сделанное в этом предположении, неправильно и все дальнейшие выводы необоснованы.

* Применяя этот признак к частичкам, полученным Ф. Эренгафтом распылением серебряных, золотых и платиновых электродов, можно прийти к заключению, что Эренгафт имел дело с частичками второго рода, т. е. не металлическими. Действительно, Эренгафт так описывает действие электрического поля на исследуемые им медленно падающие частички: «Некоторые частички начинают двигаться быстрее с самыми различными скоростями; другие начинают двигаться медленнее; третьи начинают подниматься вверх против направления силы тяжести; наконец, кое-где попадают частички, которые висят почти неподвижно». Из этого описания можно заключить, что не только попадались частички, заряженные различными знаками, но что, по-видимому, не замечалось и преобладания частичек, заряженных одним знаком.

Другой способ получения мелких частиц заключался в механическом распылении: этим способом были получены капельки ртути и амальгам. Ртуть вытекала под давлением из узкого отверстия и подхватывалась струей воздуха или инертного сжатого газа из бомбы под давлением 50 атм. Затем выбрасываемая форсункой струя ртутной пыли ударялась о стеклянное дно сосуда, после чего в воздухе оказывалось достаточное количество капелек желаемого размера.

Наконец, положительные результаты дал также метод дистилляции. При медленном нагревании ртути и натрия в атмосфере чистого сильно ионизированного азота получались мелкие капельки металла, причем, регулируя температуру ртути, можно было получать частички пригодных для данного метода размеров.

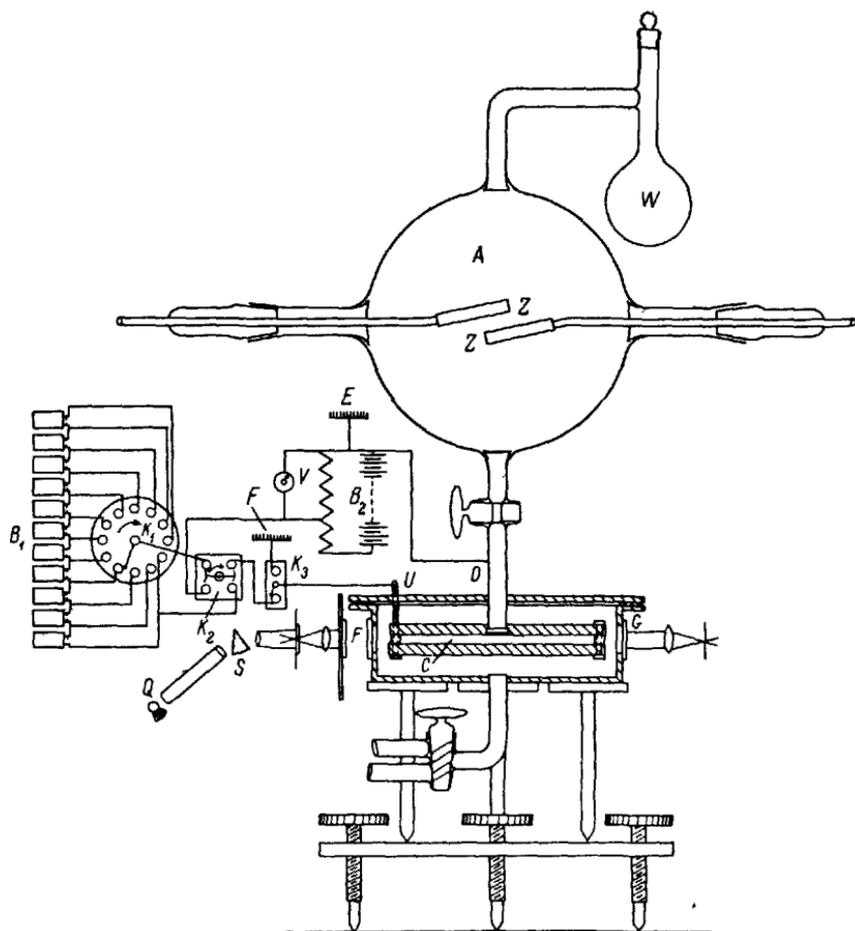
Описание прибора

Наиболее точные измерения производились с помощью прибора, изображенного на рисунке. В стеклянной камере *A* происходило распыление цинковых электродов *Z*, закрепленных на шлифах. С камерой *A* соединена кварцевая колба *W* с металлическим натрием. Благодаря повышению температуры и давления газа во время горения дуги при открывании крана часть азота с металлическими пылинками проходила в пространство *C* между двумя массивными отполированными латунными пластинками конденсатора. Расстояние между пластинками устанавливалось четырьмя винтами, проходящими сквозь эбонитовые втулки; последние были окружены в свою очередь латунными гильзами в целях электростатической защиты поля от зарядов, могущих образоваться на эбоните. Один из винтов *U* проходил также сквозь крышку латунного ящика, заключающего конденсатор, и служил для подвода напряжения к нижней пластинке. Верхняя пластинка точно так же, как и крышка ящика, была припаяна к латунной трубке *O*, которая присоединена к другому полюсу батареи; по отношению к земле это напряжение не превосходило 100 в. Верхняя пластинка была снабжена пятью отверстиями диаметром 0.5 мм для падающих из трубки в конденсатор частичек. Все места соединений были тщательно залиты сургучом, и весь прибор становился настолько плотным, что при откачивании давление повышалось в течение 48 час. на 0.001 мм.

Латунный ящик имел стеклянное окошко *G*, через которое падал слабо сходящийся пучок света из ультрамикроскопа Цейса, прошедший слой воды толщиной около 20 см.

Через окошко *F* из плавикового шпата проходил пучок ультрафиолетового света, выходящий из щели кварцевого спектрографа. Источником света служила ртутная дуга Геро в кварцевой трубке, питаемая аккумуляторной батареей; для повышения нагрузки лампы она охлаждалась электрическим вентилятором. Пучок ультрафиолетового света был также сходящимся, причем фокаль-

ная плоскость находилась позади стекла G . При правильной постановке пучка не только падающий пучок, но и отраженный от стекла G проходил внутри конденсатора, не освещая его пластин. Ультрафиолетовый пучок проходил сквозь отверстие в экране, закрываемое в нужный момент спускающей крышкой.



Третье стеклянное окошко в передней стенке ящика служило для наблюдения частички в микроскоп, снабженный окулярной шкалой. Увеличение микроскопа в большинстве опытов было 14-кратное и не превышало 25. При помощи микрометрических винтов микроскоп можно было передвигать во всех направлениях.

Ящик был установлен на столике, снабженном тремя микрометрическими винтами.

На рисунке B_1 обозначает 11 батарей аккумуляторов по 100 в малой мощности; B_2 — батарею в 120 в, замкнутую на постоянное сопротивление в 1000 ом, снабженное приспособлением для

грубой и тонкой регулировки. Коммутатор K_1 служит для присоединения различного числа батарей; K_2 — для изменения направления поля, а K_3 — для включения и выключения поля; все коммутаторы — парафиновые с ртутными контактами.

При исследовании амальгам, ртути и натрия латунный конденсатор был заменен никелевым. Верхняя его пластинка была устроена так же, как и указанная на рисунке; нижняя же пластинка заменялась сеткой, натянутой на железной раме. Сквозь поры этой сетки проваливались ртутные капельки, не искажая поля конденсатора.

Прибор для распыления представлял собою трехгорлую склянку, в которую была вставлена форсунка из толстостенной стеклянной оттянутой трубки, вставленной в более широкую металлическую трубку с регулируемым коническим железным наконечником. Струя азота с распыленной ртутью ударялась о дно сосуда, отчего распыление становилось более мелким; через изогнутую стеклянную трубку, вставленную в другое горло сосуда, азот с наиболее мелкими капельками вдвухался в камеру А, из которой были удалены цинковые электроды. Из латунного ящика воздух был предварительно удален масляным насосом. Открывая кран, соединяющий ящик с колбой А, можно было засосать азот со взвешенными капельками в поле конденсатора.

Наконец, для получения частиц дистилляцией колба А заменялась ретортой, отогнутая часть которой равномерно нагревалась, тогда как наполненная азотом остальная вертикальная часть реторты ионизировалась радием.

Ход наблюдения

Прежде всего зажигалась ртутная дуга, для того чтобы к началу измерений она находилась в стационарном состоянии. Затем спектроскоп ставился сначала на фиолетовую линию, и кварцевая линза устанавливалась таким образом, чтобы фокальная плоскость приходилась приблизительно на 10 см позади прибора. Пучок направлялся так, чтобы он проходил сквозь конденсатор, не задевая его пластин. В правильной установке пучка можно убедиться: 1) по виду изображения щели за конденсатором, 2) по отсутствию отраженного изображения и 3) по отсутствию освещения электродов в микроскопе. Далее кварцевый спектрограф вместе с лампой поворачивался таким образом, чтобы сквозь щель проходил свет избранной длины волны (спектрограф предварительно был проградуирован); при помощи уранового стекла проверялся ход лучей ультрафиолетового пучка.

Затем зажигалась освещающая дуга; при помощи двух линз и двух щелей пучок направлялся между пластинками конденсатора, не освещая даже их лобовых плоскостей. К началу точного измерения температурные влияния освещающего пучка также приближались к стационарному состоянию.

При закрытом кране вращением шлифов несколько раз зажигалась дуга между цинковыми электродами. Затем открывался кран, сообщающий распылительную камеру с конденсатором.

В поле зрения микроскопа попадали сначала целые группы частиц, обладающих различными зарядами и массами. Из них избиралась одна, для которой и подыскивалась компенсирующая разность потенциалов, поддерживаемая до тех пор, пока поле совершенно очищалось от остальных частиц. Затем определялась скорость падения частички в поле тяжести при помощи стоп-часов, отмечающих время между прохождением 2 марок в окулярном микрометре с точностью до 0.2 сек. Время от времени скорость падения при замкнутом накоротко конденсаторе проверялась и в ходе опыта.

Регулированием разности потенциалов можно совершенно устранить движение частички по направлению электрических сил поля. Остается еще, однако, перемещение частички параллельно плоскости конденсатора под влиянием соответствующей составляющей силы тяжести, а также горизонтальных сил, действующих на частичку, например силы светового давления. Для полной неподвижности частички необходимо установить конденсатор таким образом, чтобы направление электрических сил совпадало с равнодействующей всех остальных сил, действующих на частичку. При достаточно точной установке поля одну и ту же частичку можно было удерживать в поле зрения в течение самых продолжительных опытов (до 9 час.). Все горизонтальные силы составляли обыкновенно лишь небольшую поправку к силе тяжести, так что самого небольшого наклона конденсатора навстречу этим силам было достаточно для компенсации их. В первом приближении при вычислении можно пренебрегать этими силами; при определении же относительных величин зарядов горизонтальные силы влияют лишь постольку, поскольку благодаря их непостоянству приходится изменять во время опыта наклон конденсатора. Поэтому в тех случаях, когда изменение наклона было нежелательным, горизонтальное смещение частички уничтожалось слабым нагреванием (прикосновением пальца) соответствующего окошечка. Когда частичка оказывалась достаточно точно скомпенсированной и не обнаруживала тенденции к передвижению в определенную сторону, открывалась заслонка в экране, закрывающая ультрафиолетовый свет, и одновременно пускались в ход стоп-часы. В тот момент, когда замечалось внезапное движение частички, часы останавливались, экран закрывался; при помощи коммутатора K_1 и регулируемого сопротивления B_2 подбиралась разность потенциалов, останавливающая частичку; отмечалось число батарей и показание дополнительного вольтметра. Электродвижущая сила батарей измерялась вольтметром с большим сопротивлением после каждого опыта; она чрезвычайно медленно изменялась с течением времени. Оба вольтметра были сверены друг с другом. Иногда экран не опускался во время ком-

пенсации; при достаточно слабом свете удавалось добиться удовлетворительной компенсации в течение того времени, пока начнется новое движение. При наблюдении очень мелких частиц бывало так, что заслонка спускалась раньше времени благодаря случайному импульсу броуновского движения; при этом компенсация не изменялась. Иногда медленное движение принималось вначале за случайное отклонение, и раньше, чем была спущена заслонка, успевал слететь и второй электрон.

Расстояние между пластинками конденсатора было измерено: 1) введением прокладок из плоскопараллельных пластинок известной толщины; 2) при помощи слабokonических клиньев, вводимых в конденсатор, и 3) определением расстояния между пластинками в микроскоп. Все три способа дали весьма близко сходящиеся результаты: отклонения отдельных измерений в разных местах не превышали 0.05 мм. Расстояние d определено было из этих измерений в 3.87 ± 0.03 мм.

Источники ошибок

Теоретически точность изложенного нулевого метода измерения сил может быть как угодно высока, так как точность компенсации пропорциональна времени, в течение которого частичка остается неподвижной или, точнее говоря, переместится на измеримую величину. Практически же точность определяется влиянием побочных сил, действующих на взвешенную частичку. Поэтому необходимо подробное рассмотрение источников случайных погрешностей.

1. Электрические силы, искажающие равномерное поле конденсатора, могли бы возникнуть под влиянием зарядов, вызванных на поверхности стеклянных и кварцевых окошек прибора ультрафиолетовым пучком или осевшими заряженными пылинками. Непосредственный опыт показал, однако, что эти влияния не могут быть заметны в центральной части конденсатора, где производилось наблюдение. Действительно, приближение к окошкам сильно наэлектризованной сургучной палочки или наэлектризованной пробки, закрепленной на сургучной палочке, не вызывало заметного смещения частички; те же заряды, которые могли бы возникнуть на поверхности окошек, несравненно меньше, и поэтому действие их не могло быть заметным.

Другой причиной, искажающей поле, могли бы служить заряженные пылинки между конденсаторными пластинками. Однако эта причина была устранена, так как наблюдения начинались лишь в тот момент, когда в поле зрения микроскопа, т. е. на расстоянии около 1 см от частички, посторонней пыли не было.

Что касается равномерности поля самого конденсатора, то измерения показали, что разность в расстоянии пластин в той части, где наблюдались частички, не превышала 0.02 мм, т. е. 0.5% всего расстояния. Это обстоятельство играет, однако, лишь второ-

степенную роль, так как изучаемая частичка постоянно вновь возвращается в одно и то же положение — на пересечение нитей микроскопа. Искажение же поля отверстиями в верхней пластинке конденсатора сказывается лишь в их непосредственной близости. Частичка, скомпенсированная в средней части поля, оставалась неподвижной при той же разности потенциалов и в верхней части на расстоянии 0.5 мм от отверстия.

Таким образом, электрическое поле можно было определять с точностью отсчета вольтметра.

2. Более серьезное значение имели тепловые влияния. Взвешенная между пластинками конденсатора частица оказалась чрезвычайно чувствительным реактивом на температуру стенок ящика. Достаточно было прикоснуться пальцем к одному из окошек, чтобы частичка начала двигаться горизонтально по направлению от нагретого окошка. Этим обстоятельством я пользовался в тех случаях, когда необходимо было удержать частичку на месте, не изменяя наклона конденсатора. Однако попытки вызвать вертикальное смещение частички умеренным нагреванием какой-нибудь внешней части ящика дали отрицательный результат. Это становилось возможным лишь при нагревании трубки *O*. Поэтому во время опыта последняя защищалась от внешних влияний особой гильзой.

Наибольшее влияние оказывало нагревание окошек освещающим пучком света. Несмотря на поглощение инфракрасных волн раствором железоаммониевой серноокислой соли, нагревание окошка было заметно. Оно сказывалось таким образом, что при непрерывном освещении уже через 30 мин. необходимо было начать поворачивать конденсатор навстречу пучку, и через несколько часов он уже стоял под углом, несколько отличным от первоначального. Продолжительное затемнение вызывало движение частички в обратном направлении. Можно было ослабить вредное влияние освещающего пучка периодическим затемнением поля зрения. При более продолжительных опытах слой, поглощающий инфракрасные лучи, удлинялся до 30 см. Кроме того, значительное улучшение было достигнуто поставленной перед окошком щелью, которая предохраняла пластинки конденсатора от нагревания светом.

В этих условиях возникали лишь очень слабые конвекционные потоки воздуха, и притом всегда горизонтальные, что вполне объясняется формой электродов; влияния эти сказывались лишь на протяжении десятков минут. Поэтому не было принято мер к их дальнейшему ослаблению.

3. Ясно можно было также заметить влияние светового давления как освещающего пучка, так и света ртутной дуги; однако это влияние слабее описанного выше теплового влияния. Для изучения светового давления необходимо было бы поэтому придать ящику и конденсатору иные относительные размеры. Во всяком случае световое давление, как и тепловые влияния, вызывает

лишь горизонтальные перемещения и поэтому не сказывается, если только за время опыта не изменяется установка конденсатора.

4. Необходимо также упомянуть о броуновском движении, ставящем принципиальную границу точности измерения. Оно было заметно на наименьших из наблюдаемых частиц; движение же больших частиц почти совершенно ускользало от наблюдения несмотря на то, что изложенный метод наблюдения является лучшим способом обнаружения броуновского движения. Действительно, изучаемая частица для компенсации ставится на нить микроскопа, причем нить закрывает частичку, оставляя лишь слабое свечение по обе стороны. В таком положении частичка остается в течение многих минут; малейшее ее передвижение сказывается в том, что дифракционная картина по одну сторону нити становится ярче, чем по другую. Точное исследование броуновского движения возможно лишь в условиях, осуществленных в излагаемом методе, когда вполне уравновешенная частичка находится под действием одних импульсов молекулярного движения.

С другой стороны, рассматриваемый метод наблюдения дает возможность ослабить влияние броуновского движения. Величина среднего перемещения растет для броуновского движения пропорционально корню квадратному из времени, тогда как перемещение под действием электрических сил пропорционально первой степени времени. Броуновское движение тем дальше будет отступать на задний план по сравнению с электрическими силами, чем больше промежутки времени, избираемые для измерения.

На самых мелких частицах случайные отклонения иногда бывали настолько резки, что вызывали представление об изменении заряда частички. Однако вскоре обнаруживалось, что частичка, едва сойдя с нити микроскопа, снова останавливалась или возвращалась обратно. В тех случаях, когда явления эти происходили в ультрафиолетовом свете, причиной их могла служить и действительная потеря заряда, который затем, после столкновения с газовой молекулой, возвратился на частичку под несколько иным углом и с иной скоростью. Броуновские перемещения всегда легко было отличить от систематического движения частицы под влиянием электрических сил.

5. В поле конденсатора можно опасаться появления посторонних зарядов под действием света. Прежде всего можно было установить, что освещающий пучок, прошедший сквозь стекло и воду, изменения заряда не производит. В течение нескольких сот часов наблюдения различных частичек мне ни разу не удалось наблюдать изменения заряда в присутствии одного лишь света освещающей дуги. Изменение же заряда под действием ультрафиолетового света происходит одинаково быстро как при освещении видимым пучком, так и без него.

Ионизация азота под действием ультрафиолетового света кварцевой ртутной лампы, как показали в особенности исследования С. В. Серкова, не происходит. Более же коротких волн,

вызывающих ионизацию воздуха, в моей установке не было. Мне ни разу не удалось при освещении наблюдать получение частичкой отрицательного заряда, что неизбежно должно было бы произойти, если бы воздух был ионизирован. Действительно, когда вблизи находился радий, заряд частички изменялся как в одну, так и в другую сторону.

Наконец, ультрафиолетовый пучок мог бы вызвать заряды с пластинок конденсатора, которые обладают чувствительностью в почти той же области спектра, что и изучаемые частички. Для устранения фотоэлектрического эффекта на электродах пучок света делался сходящимся, принимались меры для того, чтобы и отраженный от противоположной стенки пучок не затрагивал конденсатора. Оптическая установка производилась при помощи уранового стекла и проверялась затем следующим образом. Частичка подводилась к одному из электродов; далее наблюдалось, произойдет ли изменение ее заряда при продолжительном освещении ультрафиолетовым пучком. При правильной установке вблизи самого электрода не должно быть изменения заряда. Особенно важно, чтобы частица не получала отрицательных зарядов, находясь вблизи отрицательной пластинки. Однако достаточно было сделать ультрафиолетовый пучок слегка расходящимся, как влияние электродов начинало сказываться, впрочем, лишь в том случае, когда в пучке имелись волны короче 254 мкм. В расходящемся пучке можно было поэтому уничтожить или ослабить положительный заряд частички, приобретенный ею под действием света.

Ультрафиолетовый пучок вызывает электроны, а следовательно, и заряды в газе вблизи места входа и выхода из сосуда — на окошках из плавленого шпата и стекла, а также на краях конденсатора. Однако все эти заряды, попадая в поле конденсатора, направляются вдоль его силовых линий и поглощаются пластинками конденсатора в его периферических частях.

То обстоятельство, что ни одна из исследованных частиц в нормальных условиях ни разу не потеряла положительного заряда, доказывает, что наблюдался исключительно фотоэлектрический эффект на самой частичке, а не на окружающих телах.

6. В исследованиях, производимых по методу Эрэнгафта, возможна подмена во время наблюдения одной частицы какой-нибудь соседней. В изложенном здесь методе исследования эту опасность можно считать ничтожно малой, так как частица вовсе не имеет соседей. С того момента, когда начинается собственно наблюдение частицы, в поле зрения вообще больше не появляется ни одной посторонней пылинки. При большой продолжительности наблюдения (до 9 час.) и при значительных перерывах, вызываемых необходимостью смены углей дуги, возможность появления второй частички все же не исключена. Однако всегда можно идентифицировать частичку, время от времени измеряя скорость ее падения в поле тяжести. Для этого точность измерения скорости

не должна быть особенно велика. Вероятность того, что попадет частица, которая обладает не только одинаковым отношением заряда к массе (это равенство обуславливает возможность их одновременной компенсации), но и одинаковой скоростью падения вне электрического поля, очевидно, чрезвычайно ничтожна при большой точности компенсации и при точности в определении скорости до 2%. Такое совпадение тем менее вероятно, что общее число частиц сходных размеров, попадающих в поле зрения, измеряется десятками.

В связи с тем, что при ультрамикроскопическом методе наблюдения отсутствует возможность видеть хотя бы внешние контуры частицы, скорость падения есть та константа, которая характеризует данную частицу.

Чувствительность метода и область его применения

Из рассмотрения различных источников ошибок вытекает, что точность измерений определяется практически тепловыми действиями освещающего пучка, а для наиболее мелких из рассматриваемых частиц — броуновским движением. Однако, принимая все указанные меры предосторожности, удавалось удерживать частичку неподвижно в течение нескольких десятков минут, в лучшем случае — до 1 часа; за это время перемещение частички в горизонтальном направлении не превышало 1 мм по шкале окулярного микрометра. Поэтому всякая сила, которая в течение часа вызывает перемещение больше, чем на 1 мм, может уже быть замечена и измерена. Под влиянием силы тяжести та же частичка проходит 20 мм окулярной шкалы в 10 сек., т. е. 1 мм в 0.5 сек. А так как скорость движения частички пропорциональна действующей на нее силе, то наименьшая сила, которая могла бы быть отмечена частичкой, составляет $\frac{0.5}{3600} = \frac{1}{7200}$ ее веса. Сила тяжести в данном случае равнялась $9.5 \cdot 10^{-9}$ дин, а масса частички 9.7×10^{-12} г. Вообще же масса исследованных частичек колебалась между 10^{-11} и 10^{-18} г.

Рассмотрение источников погрешностей позволяет также установить те условия, в которых точность метода могла бы быть еще более повышена. Один из источников ошибок, а именно: температурные колебания, мог бы быть в случае надобности почти совершенно устранен. Для этого нужно было бы весь прибор окружить одной или несколькими металлическими оболочками с изолирующими прокладками, а освещение производить лишь изредка и на такое время, которое необходимо, чтобы заметить положение частички. Так как температурные условия медленно изменяются во времени, то выгоднее было бы наблюдать то же минимальное отклонение за более короткое время. Это может быть достигнуто повышением кратности увеличения микроскопа. Предел этого увеличения определяется броуновским движением,

которое, таким образом, и определяет возможную чувствительность метода. Предел чувствительности будет достигнут тогда, когда колебания, вызванные броуновским движением, достигнут той же величины, что и тепловые отклонения. Среднее отклонение броуновского движения за данное время обратно пропорционально корню квадратному из диаметра частицы. Путь же, проходимый в то же время под влиянием данной силы f , по закону Стокса пропорционален диаметру. Поэтому абсолютная чувствительность, выраженная в динах, уменьшается с увеличением частицы; относительная же чувствительность, выраженная в долях веса частицы, возрастает с увеличением диаметра частицы. С уменьшением плотности чувствительность увеличивается. Для исследованных мною цинковых и медных частичек предел чувствительности составлял от 10^{-12} до 10^{-14} дина и до 10^{-5} части веса частички. При этих величинах становится уже заметным и непостоянство электродвижущей силы батареи; дальнейшее повышение относительной чувствительности могло бы быть достигнуто применением нормальных элементов вместо аккумуляторов.

Что касается точности, с которой при помощи метода электрических весов могли бы быть измерены различные величины, то необходимо различать две категории величин.

1) Силы, действующие на частичку, могут быть измерены с точностью отсчета по вольтметру, если эти силы вертикальны, или с точностью измерения скорости движения частички, если мы имеем дело с горизонтальными силами.

Для определения абсолютного значения вертикальной силы можно воспользоваться уравнением компенсации:

$$eV = fd,$$

где V определяется по вольтметру; число электронов может быть с полной достоверностью определено из фотоэлектрических наблюдений, а заряд электрона принимается известным, например из опытов Милликена. Горизонтальные же силы измеряются либо по скорости движения, отнесенной к скорости падения под влиянием силы тяжести, либо по углу, на который приходится повернуть конденсатор для компенсации.

2) С несравненно меньшей точностью могут быть измерены те величины, для которых нужно знать размер, форму и плотность частицы. Только для таких частичек, относительно которых мы убеждены, что имеем дело с шаром, можно пользоваться еще законом Стокса или его видоизменениями. Если же нам, кроме того, известна и плотность частички, то радиус ее определяется из уравнения компенсации, если опять-таки считать заряд электрона известным.

Область применения излагаемого метода электрической компенсации, связанного с фотоэлектрическим эффектом, по-видимому, весьма обширна. Помимо изучения фотоэлектрического эффекта в его элементарной форме, которое составляет содержа-

ние настоящей работы, возможны следующие применения, относительно которых имеются пока лишь предварительные опыты, давшие положительные результаты.

1. Изучение броуновского движения и его зависимости от заряда частички.

2. Исследование механической реакции частички при потере электрона, при ударе β - и α -частиц радия, а в связи с последней и счет α -частиц.

3. Измерение светового давления на частички размера длины волны.

4. Измерение магнитной индукции ферромагнитных частиц.

5. Изучение испарения чрезвычайно мелких капель при заданной упругости пара.

ОПЫТНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭЛЕКТРОНА

Предварительные опыты

Если осветить облачко цинковых частиц, находящихся в поле конденсатора, интенсивным ультрафиолетовым светом, то можно видеть, как все частички внезапно начинают двигаться с большой скоростью по направлению к отрицательному электроду. Однако по мере ослабления интенсивности света картина меняется. Медленное движение не вполне скомпенсированных частиц продолжается с постоянными скоростями, и только иногда та или иная частичка внезапно изменяет свою скорость. Если таким слабым светом осветить одну частичку, предварительно точно скомпенсированную, то наблюдается следующее: некоторое время (при достаточно слабом освещении несколько минут) частичка стоит совершенно неподвижно на скрещении нитей, а затем внезапно начинает двигаться со значительной скоростью. Изменив приложенную к конденсатору разность потенциалов, можно снова добиться полной остановки частицы. Под действием света, спустя некоторое время, стоящая частичка снова начинает двигаться. Нужно приложить уже новую разность потенциалов, чтобы ее остановить. Если компенсацию желательно производить точно, то на это время нужно прекращать освещение ультрафиолетовым светом.

Таким образом, получается ряд последовательных разностей потенциалов V_1, V_2, V_3, \dots , которым соответствуют заряды частички e_1, e_2, e_3, \dots , причем, по основному свойству компенсации:

$$e_1 V_1 = e_2 V_2 = e_3 V_3 = \dots = mgd;$$

$$V_1 : V_2 : V_3 : \dots = \frac{1}{e_1} : \frac{1}{e_2} : \frac{1}{e_3} : \dots$$

Если каждое внезапное изменение заряда представляет собою потерю одного электрона, то заряды e_1, e_2, e_3 должны находиться

в отношении последовательного ряда целых чисел: $i : i + 1 : i + 2 : \dots$, где i — число электронов на частичке в начальный момент. Следовательно, наблюдаемые разности потенциалов должны находиться в отношении:

$$V_1 : V_2 : V_3 : \dots = \frac{1}{i} : \frac{1}{i+1} : \frac{1}{i+2} : \dots$$

Действительно, первый же подобный опыт дал для V ряд чисел: 40, 30, 25, 21, 18, 15, 3, 13, 5, 12, 0, 10, 8, 10, 0, 9, 4, —, 8, 0, —, 7, 0, —, 6, 4, . . . 5, 0. Первые пять чисел в этом ряду были измерены очень грубо и лишь дальнейшие числа несколько точнее, по вольтметру, одно деление которого соответствовало 2 в. Черточками в этом ряду обозначены те изменения заряда, которые были только отмечены, но не скомпенсированы. Из сопоставления первых двух чисел уже видно, что они находятся в отношении $1/3$, $1/4$; продолжая ряд $120/n$ далее, получим:

$$n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, \dots, 24, \\ V = 40, 30, 24, 20, 17.2, 15.0, 13.35, 12.0, 10.9, 10.0, 9.25, 8.6, 8.0, 7.5, 7.06, \\ 6.7, 6.32, \dots, 5.0.$$

Согласие этого ряда с наблюдаемым вполне отвечает точности измерения.

Дальнейшие, более продолжительные и более точно измеренные ряды чисел всегда непосредственно приводили в пределах ошибок наблюдения к ряду целых чисел для заряда частички. Среди многочисленных измерений нет ни одного, где бы отсутствовали указанные скачки в компенсирующих разностях потенциалов или где бы заряды частички не могли быть выражены без натяжки, как целые кратные некоторого элементарного заряда, по-видимому электрона.

Наиболее продолжительный ряд наблюдений доходил до 1144 электронов. Однако для вопроса о кратности зарядов имеют значения лишь немногие из этих чисел. В самом деле, разность между двумя последовательными дробями $1/n$ и $1/(n+1)$ быстро уменьшается с возрастанием n ; когда она становится сравнимой с погрешностью наблюдений, то наблюдения становятся непригодными. Действительно, если возможная погрешность достигает $1/2 \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+1} \right)$, то всякое значение n и $n+1$ становится возможным и, следовательно, опыт совершенно недоказательным. Так, например, при $n=25$ отношение двух последовательных значений для V должно равняться $1/25 : 1/26 = 0.04 : 0.0385$; достаточно ошибки в 2% измеряемой величины, чтобы вместо $1/25$ и $1/26$ получить 0.0392, т. е. $1/25 : 1/25$, или 0.0408 : 0.0377, т. е. $1/24.5 : 1/26.5$.

При точности в 1% некоторое значение имеют еще числа до 50-го электрона, а при точности в 0.5% — до 100-го электрона.

Решающая роль принадлежит, очевидно, наблюдениям, соответствующим первым нескольким электронам на частичке.

Сообщение отрицательного заряда

Фотоэлектрический эффект носит строго униполярный характер — частичка постоянно теряет одни лишь отрицательные заряды. Необходимо поэтому иметь какое-либо иное средство для того, чтобы вернуть частичку в ее первоначальное состояние, сообщив ей отрицательный заряд. Таким средством является, например, освещение отрицательного электрода конденсатора ультрафиолетовым светом соответствующей длины волны. Я пользовался, однако, другим, более удобным приемом, примененным впервые Миллиkenом, — ионизацией газа между электродами луча радия. Помещая радий на достаточно большом расстоянии и приближая частичку к положительному электроду, можно было достигнуть того, чтобы частичка получала отрицательные заряды достаточно медленно. Заряды ее получают тогда последовательно в обратном направлении тот же ряд значений, что и при действии света. При помощи радия можно не только совершенно разрядить частичку, но и зарядить ее отрицательно. Компенсирующие разности потенциалов получают при этом опять те же значения, но лишь с противоположным знаком.

Наиболее наглядным доказательством атомистической структуры электричества является перемена знака частички под действием света. Так, например, в одном опыте частичка была заряжена отрицательно; для ее компенсации понадобилось 404 в; достаточно было прибавить или убавить 1 в, чтобы началось движение частички в ту или другую сторону. Частичку освещали ультрафиолетовым светом. Первое время она продолжала стоять также неподвижно. Однако, спустя 20 сек., она начинала падать; изменение поля в пределах от +1100 до -1200 в не оказывало ни малейшего влияния на скорость движения частички — ее заряд был неизмеримо мал, по крайней мере в 2000 раз меньше, чем непосредственно перед этим. Через 15 сек. частичка внезапно начинала сильно реагировать на электрическое поле. Для ее остановки нужно было приложить 404 в в обратном направлении, причем снова достаточно 1 в для сообщения ей заметной скорости. Таким образом, частичка или обладает некоторым определенным зарядом, соответствующим в данном случае 404 в, или становится совершенно нейтральной, или, наконец, теряет точно такой же заряд, каким раньше обладала. Никаких промежуточных значений заряд частички не может принять под действием света.

С другой стороны, однако, момент перемены знака частички является наиболее опасным моментом опыта. Когда заряд проходит через нулевое значение, экспериментатор теряет всякую власть над частичкой, и частичка может уйти из области измерений, если она не потеряет электрона раньше, чем достигнет ниж-

ней пластинки конденсатора. В последнем случае ее можно вернуть электрическим полем, но уже противоположного направления.

Результаты измерений

Несмотря на возможность получения весьма точных измерений при помощи описанного метода наблюдений, я, однако, довольствовался точностью в 1% и лишь в нескольких случаях — до 0.5%. Такой предел точности определяется тем обстоятельством, что для решения вопроса о существовании элементарного заряда указанная точность может считаться вполне достаточной, повышение же точности отдельных измерения за 0.5% чрезвычайно усложнило бы получение длинных серий. Время, необходимое для компенсации частички, растет с требуемой точностью. Так, например, для того, чтобы убедиться, что частичка скомпенсирована с точностью до 0.5%, нужно, чтобы частичка, проходящая 1 деление в 1.5 сек. под действием тяжести, переместилась при компенсации в течение 150 сек. меньше, чем на 0.5 деления. Прежде чем такая компенсация будет достигнута, необходим ряд пробных компенсаций, сужающих пределы искомой разности потенциалов. Таким образом, каждое измерение требует не менее 10 мин., а серия из 20 измерений — более 3 час. За это время тепловые влияния начинают заметно сказываться, приходится несколько изменить наклон конденсатора, что уже изменяет на несколько десятых процента компенсирующую разность потенциалов. Далее, само измерение разности потенциалов производится с точностью, часто не превышающей 0.2%. Указанная точность измерения является поэтому естественным пределом, доступным без существенного усложнения опыта. С этой точностью измерена серия наблюдений, результаты которых представлены в табл. 1. В табл. 2 приведен ряд наблюдений с заданной точностью компенсации в 1%; в табл. 3 — более длинный ряд наблюдений, являющийся типичным для всех наблюдений над фотоэлектрическим эффектом, где вопрос о точности компенсации отступает на задний план. Наконец, в табл. 6 целиком приведены данные всей серии наблюдений с одной и той же частичкой. Для оценки точности результатов здесь приведены 3 различные системы: в табл. 1, 2 и 3 указано, с какой точностью удовлетворяется постоянство произведения разностей потенциалов на ряд целых чисел, пропорциональных заряду частички; отклонения выражены в процентах. В приведенных уже предварительных опытах сравниваются измеренные разности потенциалов с теми, которые должны были бы получиться, если бы заряды выражались целыми кратными элементарного заряда. Наконец, в табл. 4 вычислено число электронов на частичке из некоторого среднего значения Vh и данной разности потенциалов; об отклонении этих величин от соответственных целых чисел можно судить непосредственно (см. табл. 1—3).

Таблица 1

Разность потенциалов V	Число электронов n	Vn	$\frac{Vn - 709}{709} 100$	Разность потенциалов V	Число электронов n	Vn	$\frac{Vn - 709}{709} 100$
236.6	3	709.8	+0.1	71.1	10	711.0	+0.3
353.4	2	706.8	-0.3	59.5	12	714.0	+0.7
708.5	1	708.5	-0.1	51.3	14	707.5	-0.2
353.9	2	707.8	-0.2	47.3	15	709.5	+0.1
235.1	3	705.3	-0.5	44.3	16	708.8	-0.0
177.8	4	711.2	+0.3	41.8	17	711.6	+0.4
140.3	5	706.5	-0.4	39.5	18	711.0	+0.3
101.0	7	707.0	-0.3	35.3	20	706.0	-0.4
89.0	8	712.0	+0.4				

Таблица 2

Разность потенциалов V	Число электронов n	Vn	$\frac{Vn - 758}{758} 100$	Разность потенциалов V	Число электронов n	Vn	$\frac{Vn - 758}{758} 100$
+125.6	+6	753.6	-0.6	-108.5	-7	759.5	+0.2
+150.9	+5	754.5	-0.5	-95	-8	760.0	+0.3
+250.4	+3	751.2	-0.9	-84.3	-9	758.7	+0.1
+755.7	+1	755.7	-0.3	-68.5	-11	753.5	-0.6
$\pm \infty$	0	—	—	-62.5	-12	755.0	-0.4
-757.5	-1	757.5	-0.1	-58.5	-13	760.5	+0.3
-377.4	-2	754.8	-0.4	-54.5	-14	763.0	+0.7
-254.4	-3	763.2	+0.7	-50.0	-15	750.0	-1.0
-189.8	-4	759.2	+0.1	-68.6	-11	754.6	-0.5
-152.5	-5	762.5	+0.5	-84.5	-9	760.5	+0.3
-125.5	-6	753.0	-0.6				

Таблица 3

Разность потенциалов V	Число электронов n	Vn	$\frac{Vn - 682}{682} 100$	Разность потенциалов V	Число электронов n	Vn	$\frac{Vn - 682}{682} 100$
-675	-1	675.0	-1.0	-227.6	-3	682.8	+0.1
-336.4	-2	672.8	-1.4	-170.0	-4	680.0	-0.3
-224.6	-3	673.8	-1.1	-114.0	-6	684.0	+0.3
-168.0	-4	672.0	-1.5	-98	-7	686.0	+0.6
-136.0	-5	680.0	-0.3	-86	-8	688	+0.8
-114.0	-6	684.0	+0.3	-76	-9	684	+0.3
-97.5	-7	682.5	+0.1	-62	-11	682	0.0
-85.5	-8	684.0	+0.3	-682	-1	682	0.0
-68.0	-10	680.0	-0.3	-341	-2	682	0.0
-680.0	-1	680.0	-0.3	-227	-3	681	-0.1
-339.5	-2	679.0	-0.5	-170.5	-4	682	0.0

Таблица 3 (продолжение)

Разность потенциалов V	Число электронов n	Vn	$\frac{Vn - 682}{682} 100$	Разность потенциалов V	Число электронов n	Vn	$\frac{Vn - 682}{682} 100$
-136.0	- 5	680	-0.3	-170.5	- 4	682	0.0
-114.5	- 6	687	+0.7	-136.5	- 5	682	0.0
- 98	- 7	686	+0.6	-115	- 6	690	+1.1
+170.5	+ 4	682	-0.0	- 98	- 7	686	+0.6
+225.6	+ 3	677	-0.8	- 86	- 8	688	+0.9
+340.0	+ 2	680	-0.3	- 77	- 9	693	+1.6
+679	+ 1	679	-0.5	- 69	-10	690	+1.1
-685	- 1	685	+0.5	- 62	-11	682	0.0
-342	- 2	684	+0.3	- 57	-12	684	+0.3
-226.6	- 3	680	-0.3				

Величина элементарного заряда

Настоящее исследование не ставит перед собой задачу определения абсолютного значения заряда электрона, для чего пришлось бы прибегнуть к определенным гипотезам о строении и плотности частичек и о законе их движения; существенная же сторона полученных результатов — их полная независимость от каких бы то ни было гипотез. Однако необходимо установить хотя бы порядок величины тех элементарных зарядов, которые наблюдались при фотоэлектрическом эффекте, чтобы установить тождество их с зарядом электрона. Для этого сделаем простейшие допущения, хотя бы и заведомо неточные, а именно те допущения, которые были приняты Эренгафтом и привели его к отрицанию электрона. Предположим, что частички обладают строго шаровидной формой и плотностью, равной плотности сплошного металла. Тогда к их движению в поле тяготения можно применить закон Стокса с поправкой Куннигема. Обозначим через r — радиус частички, через δ — ее плотность, μ — коэффициент внутреннего трения азота при температуре опыта, e — заряд частички, равный n элементарным зарядам e , и, наконец, через V — компенсирующую разность потенциалов при расстоянии между электродами d . Тогда уравнение компенсации выразится так:

$$\frac{V}{d} ne = \frac{4}{3} \pi r^3 \delta g,$$

а закон Стокса—Куннигема для скорости падения той же частички дает выражение:

$$v = \frac{2}{9} \frac{g}{\mu} r^2 \delta \left(1 + A \frac{l}{r} \right),$$

где l — средняя длина свободного пути газовых молекул, A — коэффициент, который Милликен принял равным 0.815, Мак

Кеннан 1.0, а Шидлов и Муржиновская 0.873. Из этих двух уравнений можно определить радиус частички и заряд электрона. Однако результаты, получаемые таким путем, колеблются в весьма широких пределах, и притом величина элементарного заряда получается значительно меньше установленного числа, а именно от $3 \cdot 10^{-11}$ до $2 \cdot 10^{-10}$ абс. электрост. ед.

Легко убедиться, что результаты эти не вызваны неточностью закона Стокса. Каков бы ни был истинный закон падения малых частичек, скорость падения точного однородного шарика может быть только функцией его радиуса и плотности. Поэтому если только плотность всех частичек одинакова и все они шаровидны, должна существовать вполне определенная зависимость:

$$V_{nc} = f(v, \delta).$$

Нанося в прямоугольных координатах по одной оси скорости падения частиц v , а по другой соответственные значения Vn , мы должны были бы получить некоторую кривую. В действительности, однако, наблюдаемые точки ложатся весьма неправильно. Если и можно провести по ним кривую, то отдельные точки отклоняются от нее на величины, в десятки раз превышающие возможные ошибки наблюдения. В табл. 4 сопоставлены наблюдения одной серии с цинковыми частичками.

Т а б л и ц а 4 *

$\frac{Vn}{d}$	Время падения t	Средние значения		Вычисленные по Эренгафту ϵ
		Vn/d	t	
6150	12.0	5500	14.6	$6.75 \cdot 10^{-11}$
4950	17.2			
4360	20.0			
4050	19.0	4140	17.3	$6.85 \cdot 10^{-11}$
4000	13.2			
3740	21.0			
3700	23.8	3530	22	$5.65 \cdot 10^{-11}$
3160	21.4			
2130	19.0			
2030	38.4	2040	25	$8.1 \cdot 10^{-11}$
1960	27.2			
1840	32.0			
1820	17.7	1810	26.1	$8.5 \cdot 10^{-11}$
1800	27.2			
1770	27.6			
1440	59.0	1240	51	$4.6 \cdot 10^{-11}$
1050	43.3			

* В первом столбце показана величина, определяющая вес частички — электрическое поле при одном электроне; во втором столбце — время прохождения 20 мм окулярной шкалы (0.146 см); в последнем столбце — заряды электрона, вычисленные в предположении шаровидной формы частички по Стоксу, без поправки на скольжение, которая еще уменьшила бы эти цифры. Из сопоставления средних величин можно все же судить о связи веса со скоростью падения, однако лишь в общих чертах. Отдельные наблюдения дают самые разнообразные значения для ϵ .

Итак, или частички не шаровидны, или же один из параметров δ или ϵ колеблется в широких пределах. Хотя строгое постоянство величины ϵ для одной и той же частички исключает мысль о колебаниях этой величины при переходе от одной частички к другой, однако при основном значении решаемого вопроса подобную возможность нельзя отвергнуть на основании соображений вероятности — необходимо иметь опытное решение вопроса. Поэтому я попытался произвести те же фотоэлектрические наблюдения с частичками, форма и плотность которых были бы заранее известны. Такими частичками являются капельки жидкости, принимающие в электрическом поле форму эллипсоида. С другой стороны, капельки должны быть достаточно светочувствительны для того, чтобы все фотоэлектрические опыты можно было бы произвести в той же области спектра, которая дается кварцевой дугой. После некоторых предварительных опытов с ртутью я остановился на распыленной цинковой амальгаме, содержащей лишь следы цинка. Эти наблюдения показали, что те элементарные заряды, которые теряются частичками при фотоэлектрическом эффекте, совпадают в пределах точности наблюдений (около 5% для амальгам) с числом Милликена.

Амальгама, впрочем, мало пригодна для точного определения заряда электрона, хотя в противоположность «цинковому и медному снегу» она поддается все же теоретическому подсчету. На более сомнительной стороне подсчета является поправка Куннигема и в особенности численное значение коэффициента A и средней длины свободного пути молекулы l . Поэтому наиболее достоверным будут те измерения, в которых эта поправка имеет наименьшее значение, т. е. измерения над капельками наибольшего диаметра. С другой стороны, при заданном диаметре частицы разность потенциалов, компенсирующая ее вес, будет тем меньше, чем меньше плотность; вместе с тем и скорость движения уменьшается с уменьшением плотности. Предел же величины частичек, доступных измерению, определяется находящейся в распоряжении разностью потенциалов и той наибольшей скоростью движения, которая может быть еще достаточно точно измерена. Поэтому для определения заряда электрона наиболее пригодны капельки самой легкой жидкости. Лучший материал в этом отношении — капли масла, которые и использовали Милликен, Шидлов и Муржиновская; наименее выгодный материал — ртуть. Поэтому я и не пытался достигнуть точности измерений Милликена и ограничился обычной точностью в 1—2%, вполне достаточной для намеченной цели, так как разница в определении коэффициента A между числом Милликена (0.815) и числом Шидлова и Муржиновской (0.873) приводит к различию в заряде электрона, достигающему 5% в самом благоприятном случае.

Я приведу здесь результаты наблюдений над наибольшей капелькой ртутной амальгамы, которую мне удалось исследовать. Так как при описанном выше способе распыления форсункой,

кроме капель амальгамы, в поле зрения могут попадать и пылинки, подхваченные азотом из бомбы, то желательно иметь гарантию состава частички. Таковою является фотоэлектрическая чувствительность частички, так как опыт показал, что пыль, полученная при распылении тем же способом чистой ртути, не фотоэлектрична при той длине волны и интенсивности ультрафиолетового света, которые применялись для исследования (табл. 5).

Пучок ультрафиолетовых лучей был вначале сходящимся, однако, начиная с пятого наблюдения, линза была убрана для уменьшения интенсивности света, и пучок стал расходящимся. Очевидно, этим обстоятельством объясняется получение частичкой в шестом наблюдении отрицательного заряда, т. е. приобретение одного электрона.

Таблица 5

Разность потенциалов V	Число электронов n	Vn	$\frac{Vn - 2040}{2040} \cdot 100$	Разность потенциалов V	Число электронов n	Vn	$\frac{Vn - 2040}{2040} \cdot 100$
690	3	2070	+1.5	253	8	2024	-0.8
516	4	2064	+1.2	224.5	9	2021	-0.9
408.5	5	2043	+0.1	202.5	10	2025	-0.7
343.5	6	2061	+1.0	183	11	2013	-1.3
293	7	2051	+0.5	168.5	12	2022	-0.9
343	6	2058	+0.9	155	13	2015	-1.2
291	7	2037	-0.1	134.5	15	2018	-1.1

Второе обстоятельство, которое можно здесь отметить, — это некоторый систематический ход произведения Vn , который объясняется небольшим вращением конденсатора, необходимым для того, чтобы частичка осталась на месте. Азот, выходя из бомбы в атмосферу, где давление его достигает 125 атм, заметно охлаждается и, попадая в камеру для наблюдений, нарушает в ней тепловое равновесие, которое лишь чрезвычайно медленно восстанавливается. В начале наблюдения горизонтальное смещение частички компенсировалось прикосновением пальца к окошку прибора; когда же выяснилось, что смещение имеет систематический характер, оно было остановлено поворотом конденсатора.

Разница между начальным и конечным положениями конденсатора изменяет величину Vn почти на 3%; так как последние наблюдения соответствуют установившемуся тепловому состоянию и не дают систематического хода, то правильнее будет исходить из значения $Vn = 2.020 \pm 4$, даваемого последними семью измерениями.

Скорость падения была определена 3 раза во время опыта стоп-часами и дала довольно согласные результаты: на прохождение 20 мм окулярной шкалы (0.146 см) потребовалось 3.2 и 3.1 сек., а прохождение 40 мм занимало 6.4 сек. ± 0.1 сек.; таким образом,

скорость падения капельки в земном поле может быть принята равной $0.146 : 3.2 = 4.57 \cdot 10^{-2}$ см/сек.

Плотность амальгамы была измерена пикнометром и определена в 13.590. Коэффициент внутреннего трения азота при 17°C был принят $\mu = 1.8 \cdot 10^{-4}$, средняя длина свободного пути $l = 9.5 \cdot 10^{-6}$ см.

Если при этих данных определить радиус частички по закону Стокса без поправки, то $r = 5.26 \cdot 10^{-5}$ см, а заряд электрона $\epsilon = 6.3 \cdot 10^{-10}$.

Вводя поправку Куннигема и принимая в ней $A = 0.815$, мы получаем $r = 4.80 \cdot 10^{-5}$ см и $\epsilon = 4.78 \cdot 10^{-10}$ абс. электрост. ед. Принимая же $A = 0.873$, мы получаем $r = 4.73 \cdot 10^{-5}$ см и $\epsilon = 4.59 \times 10^{-10}$ абс. электрост. ед. — величины, хорошо согласующиеся с результатами других измерений.

Итак, причина отклонения вычисленных при помощи цинковых частичек зарядов от заряда электрона объясняется не особыми свойствами фотоэлектрического эффекта, а сделанными при вычислении допущениями.

По-видимому, оба допущения Эренгафта неправильны.

Если даже размеры частички в различных направлениях и не различаются заметно, то все же она сильно отличается по форме от капельки — и в самом деле, ведь частички, создаваемые дугой, представляют собой не медленно затвердевшие жидкие капельки, а быстро застывшие в твердое состояние пары — в некотором роде металлический снег.

Плотность частичек была приравнена Эренгафтом плотности сплошного металла также ошибочно уже хотя бы потому, что частички Эренгафта не фотоэлектричны и, следовательно, состоят не из металла.

Однако и металлические частицы, полученные в чистом азоте и сильно светочувствительные, обладают, как видно из только что сказанного, другой плотностью. Чтобы получить представление о плотности «цинковых снежинок», воспользуемся приведенными двумя уравнениями, полагая в них $\epsilon = 4.7 \cdot 10^{-10}$ и пренебрегая отступлениями от шаровой формы. В этих предположениях плотность частичек оказывается лежащей в пределах от 2 до 3. Весьма вероятно, что частички обладают губчатым строением или же представляют собою, подобно снегу, сложное кристаллическое образование — при быстром застывании паров подобные образования весьма вероятны. В таком случае под плотностью надо понимать отношение массы к объему шара, описанного вокруг частички.

Выводы

Изложенные в этой главе опыты показывают, что металлы под влиянием света теряют отрицательный заряд не непрерывно, а скачками, отделенными друг от друга значительными промежутками времени. Величины зарядов, теряемых одной и той же частичкой, точно равны между собой, и только в нескольких

случаях наблюдается в короткое время потеря двух элементарных зарядов. В тех случаях, когда форма и плотность частички позволяют определить ее размеры по скорости падения, абсолютная величина элементарного заряда может быть вычислена и оказывается равной заряду электрона, определенному Милликоном и Планком. Показано, в частности, что обладающая одним электроном отрицательно заряженная частичка теряет его целиком, оставаясь незаряженной, или затем, потеряв еще один электрон, сразу получает положительный заряд, точно равный ее прежнему отрицательному заряду. Доказано, что заряды, теряемые под влиянием ультрафиолетового света, точно равны зарядам, приобретаемым частичкой в ионизированном радием газе, а следовательно, и тем зарядам, которые измерял Милликен. Если присоединить к этим опытным данным факты, установленные уже с несомненностью предыдущими исследованиями, то опытное доказательство существования электрона можно считать законченным. Действительно, уже установлено, что:

1) потеря отрицательных зарядов при освещении не сопровождается переносом материи [34, 65];

2) отношение заряда к массе для фотоэлектронов совпадает с тем же отношением для катодных лучей и β -лучей радия (10, 33, 34, 66, 67);

3) масса фотоэлектронов электромагнитного характера, так как гипотеза о полном отсутствии материальной массы приводит с точностью до членов второго порядка v^2/c^2 к полному согласию с теорией электрона в той форме, которую она получила в принципе относительности [28].

Недоставало лишь доказательства того, что поток отрицательного электричества, обладающий всеми указанными свойствами, обладает также прерывным строением * и состоит из строго определенных элементарных зарядов, равных зарядам газовых ионов. Это доказательство дано в настоящей главе, причем оно исходит лишь из самых элементарных допущений, не подлежащих сомнению, а именно из утверждения: 1) заряженная частичка висит неопределенное время неподвижно лишь тогда, когда электрическая сила равна и прямо противоположна силе тяжести, 2) электрическая сила в равномерном поле равна произведению напряжения поля на заряд частички и, наконец, 3) масса частички остается постоянной, точнее говоря, она не является однозначной функцией ее заряда.

* Некоторую попытку в этом направлении представляет собою работа Е Регенера [68], который показал, что поток фотоэлектронов, попадающий в пространство, наполненное масляным облаком, подхватывается отдельными капельками, так что появляется надежда сосчитать число отдельных зарядов, а затем и заряд фотоэлектрона. Несомненно, однако, что изложенные здесь опыты дают более непосредственный результат.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Положение вопроса

Открытое Г. Герцем в 1887 г. влияние ультрафиолетового света на электрическое состояние тел относится к числу таких же основных явлений электромагнитной теории света, как и явления Фарадея и Зеемана. Представляя собою первичную форму разнообразных воздействий света на физико-химические свойства тел, фотоэлектрический эффект является простейшей связью света с электричеством. Интерес к нему усилился, когда выяснилось, что явление подчиняется чрезвычайно простым, но в то же время при ближайшем рассмотрении чрезвычайно загадочным законам. За 25 лет этому вопросу посвящено около 500 исследований, не раскрывших, однако, наиболее загадочной стороны явления. Изложение добытых результатов можно найти с достаточной полнотой в ряде обзоров [69—73].

Можно считать прочно установленным, что фотоэлектрический эффект заключается в испускании освещенным телом электронов, число которых теснейшим образом связано с поглощением света и при прочих равных условиях точно пропорционально поглощенной энергии. Естественно было бы считать, что мы имеем дело с превращением световой энергии в электрическую, однако оказывается, что начальная скорость фотоэлектронов, определяющая наибольшую разность потенциалов, создаваемую ими в пустоте, совершенно не зависит от интенсивности света и в то же время меняется с частотой света. Обычные представления о колебаниях резонатора в электромагнитном поле света этим фактам противоречат, так как скорость движения такого резонатора определяется амплитудой световых колебаний. Поэтому Ленарду пришлось искать объяснения в механизме закрепления электрона в теле, определяющем ту скорость, при которой данный резонатор может покинуть тело; свету же пришлось приписать побочную роль спускового механизма, освобождающего внутриатомную энергию. Объяснив таким образом свойства начальной скорости фотоэлектронов, Ленард сделал совершенно непонятной связь поглощенной световой энергии с числом электронов (силой тока). Это обстоятельство заставило Ленарда позже отказаться от своей теории [74].

Исходя из теории Ленарда, следовало бы ожидать, что начальные скорости, определяемые внутриатомными силами, будут резко отражать индивидуальные свойства тела. Однако оказалось, что скорости фотоэлектронов несколько не зависят ни от температуры тела, ни даже от агрегатного состояния его. Этот факт исключает из рассмотрения те электроны, которые связаны с тепловым состоянием тела: свободные электроны металлов и возбуждаемые высокой температурой внутриатомные электроны, создающие спектральные серии. Непрерывное изменение скорости

электронов с частотой света ставит новое затруднение резонансной теории Ленарда. Приходится принять, что в теле имеется обширный набор резонаторов, простирающийся почти непрерывно от ультрафиолетовой части спектра с числом колебаний $\nu=0.7 \times 10^{15}$ до рентгеновских лучей $\nu=3 \cdot 10^{19}$.

В селективном фотоэлектрическом эффекте сказываются индивидуальные свойства резонаторов, однако лишь на числе электронов, а не на их скорости. Селективный эффект, по-видимому, лишь накладывается на нормальный и обязан иному роду электронов, связанному с тепловыми явлениями. Влияние природы тела и в особенности поверхностных условий на скорость сказывалось при всех измерениях. Однако К. Комптону [75] и Ричардсону и Комптону [76] удалось свести эти влияния к чисто побочному явлению — контактной разности потенциалов. Если, определив контактную разность потенциалов, вычислить скорость, которой электроны обладали в самом металле в момент освобождения светом, то окажется, что эти первичные скорости одинаковы во всех металлах и оказываются некоторой универсальной функцией частоты света. Вещество играет в фотоэлектрическом эффекте определенную роль, поскольку оно, с одной стороны, вызывает то или иное поглощение деятельного света, а с другой стороны, препятствует удалению электрона, задерживая его в электрическом поле своего поверхностного слоя.

Все эти данные приводят к предположению, что в фотоэлектрическом эффекте имеет место непосредственное превращение световой энергии в электрическую и что в простых законах его проявляются основные свойства лучистой энергии. Однако независимость энергии электрона от интенсивности и простая связь ее с частотой света являются и в этом понимании загадочными. Существует какая-то причина, которая связывает определенную частоту колебаний с некоторой вполне определенной энергией электрона, ею созданной, независимо от вещества, из которого электрон извлечен. Однако факт этот при всей своей неожиданности не стоит изолированно. Термодинамическая теория лучистой энергии еще раньше принуждена была принять аналогичное допущение для устранения возникших в ней противоречий. При дальнейшем развитии теории об атомах энергии Планка выяснилось, что этот выход был неизбежным и единственно доступным, несмотря на всю его парадоксальность, и что он подтверждается и термодинамикой твердых тел и низких температур. Эйнштейн [77] первый связал эти разнородные области общей гипотезой об атомах света, соответствующих атомам энергии Планка, но, в противоположность этим последним, существующих независимо и в пространстве. Некоторое упрощение и обобщение этой теории было предложено позже автором настоящей работы [78]. По мнению Эйнштейна, при фотоэлектрическом эффекте один атом света сообщает свою энергию одному электрону. Поэтому энергия электрона измеряет энергию поглощенного атома

света; зависимость от частоты колебаний должна быть одинакова для обеих. Этот результат, предсказанный Эйнштейном, по-видимому, подтверждается опытами, как я показал еще в 1907 г. [78]. Дальнейшее развитие вопроса отбросило один за другим все варианты и заставило всех исследователей фотоэлектрического эффекта ввести в той или иной форме гипотезу об атоме света или об атоме действия. Помимо Эйнштейна и Штарка [79], М. Планка и В. Вина [80], к атомам действия прибегают Е. Ладенбург [70, 81], Ленард [74] и Зоммерфельд [82], комбинирующий эту гипотезу с теорией резонанса, Д. Д. Томсон [83], исходящий из прерывной теории электрического поля, Ричардсон [84], связывающий атомистическую теорию света с кинетической теорией электронов в металле. Среди авторов работ по фотоэлектрическому эффекту за последнее время нет ни одного сторонника противоположных взглядов.

Однако общность взглядов ограничивается введением атома действия Планка h во все рассуждения. В то время как одни (Планк, Зоммерфельд) относят появление величины h целиком за счет внутриатомного механизма, другие (Штарк, Д. Д. Томсон, Ленард) склонны отнести атомность к структуре света. Самое положение о постоянстве h есть пока чисто формальный постулат; его конкретное содержание остается еще совершенно невыясненным для его авторов. Причиной такого положения дела является, по-видимому, то обстоятельство, что постулат Планка есть утверждение, относящееся к элементарному акту поглощения, испускания, а может быть, и распротранения света; все же данные физического опыта относились только к суммарным явлениям и средним величинам, которые скрывают характерные черты явления. Путь, которым пришел Планк к своему постулату (через черное излучение), казалось бы, наименее пригоден для вскрытия свойств элементарного явления. Тем более поразительно, что он привел к результатам, применимым и к теории освобождения электронов светом.

Очевидно, однако, что уяснение вопроса об атомах действия надо искать не в черном излучении, а в элементарных актах превращения лучистой энергии и прежде всего в фотоэлектрическом явлении.

Как показано уже в предыдущей главе, в чрезвычайно простой обстановке мне удалось наблюдать элементарный фотоэлектрический акт — освобождение одного электрона. Согласно теории Эйнштейна, он является элементарным и в другом — в отношении поглощенного света. Поэтому появляется надежда, изучая это явление, выяснить вопрос о природе атомов света, в котором, как в узле, сходятся самые разнообразные области физического знания — термодинамика, лучистая энергия, флюоресценция, ионизация, фотохимия и т. д. Прежде всего изучаемое явление может выяснить, ограничивается ли роль атомов действия лишь процессами преобразования энергии или

же относится также к распространению энергии в пространстве. Систематически изучая элементарный фотоэлектрический эффект, можно надеяться отделить те стороны его, которые характеризуют свет, от тех, которые относятся к электрической стороне явления — к механизму закрепления электрона в металле. Эта конечная цель и определяет постановку и выполнение настоящей работы, которая, устанавливая само явление и методы его изучения, подготавливает почву к изучению свойств света.

Статистический характер фотоэлектрического эффекта

Известно, что суммарный фотоэлектрический ток строго пропорционален интенсивности света — от самой слабой до наиболее достижимой сильной интенсивности. Однако этот ток состоит, как установлено описанными уже опытами, из отдельных электронов, выбрасываемых освещенной частичкой; следовательно, очевидно, что при достаточно слабом освещении моменты потери заряда должны отделяться достаточно большими промежутками покоя. Таким образом, можно создать условия, при которых удастся измерять ту продолжительность освещения, которая предшествует соскакиванию электрона. В частности, можно ожидать, что первый электрон слетает не в самый момент начала освещения, а несколько позже, т. е. фотоэлектрический эффект наступает с запаздыванием.

В 1889 г. И. И. Боргман [85] поднял вопрос о запаздывании суммарного эффекта, наблюдаемого на больших поверхностях. Можно было надеяться обнаружить запаздывание, сократив по возможности время наблюдения. Поэтому И. И. Боргман исследовал, отмечает ли фотоэлектрический эффект периодические затемнения пучка света, частота которых соответствует звуковым колебаниям, и получил отрицательный результат, указывавший на явление запаздывания. Затем этим вопросом занимался А. Г. Столетов [86] и пришел к противоположным результатам. По опытам Столетова, запаздывание не превышает $1/1000$ сек. Позднее отмечалась инерция фотоэлектрического тока, однако она относилась к появлению и исчезновению вызванной фотоэлектронами ионизации газа, а не к запаздыванию или последствию самого первичного эффекта. Эльстер и Гейтель [87] заключили даже из своих опытов, что фотоэлектрический ток способен изменяться синхронно с колебательным разрядом искры, т. е. устанавливаться в миллионные доли секунды. Так как описанный здесь метод исследования отмечает момент соскакивания электрона, то он позволяет и экспериментально решить этот вопрос. Опыт показывает, что между началом освещения и потерей первого электрона микроскопической частичкой всегда протекает некоторое время, вполне измеримое при достаточно слабом освещении и соответственно малой частоте световых колебаний.

Фотоэлектрического же последствия мне не удалось наблюдать. В зависимости от силы света и длины волны можно наблюдать любую величину запаздывания: от неизмеримо малых промежутков времени до многих минут; между соскакиванием первого и последующих электронов в этом отношении нет существенной разницы.

Если бы, однако, время запаздывания имело вполне определенное значение при заданном освещении, то оно не зависело бы от размеров частички, а следовательно, должно было бы проявиться и в суммарном эффекте. Величина освещенной поверхности определяла бы лишь число электронов, испускаемых телом, а сама потеря заряда происходила бы периодически при строгом постоянстве времени запаздывания. Если же это время может колебаться около среднего значения в известных пределах, то все же должно быть заметно постепенное нарастание тока, как и предполагал И. И. Боргман, и закон этого нарастания должен определяться пределами колебаний времени запаздывания. Если запаздывание не замечается даже при самых слабых освещениях, то можно думать, что эти колебания весьма велики. Действительно, описываемые далее наблюдения показывают, что промежутки времени, протекающие между началом освещения и потерей электрона при совершенно тождественных условиях освещения и состоянии одной и той же частички (разумеется, поскольку речь идет о величинах, контролируемых опытом), далеко не одинаковы. Колебания настолько значительны и лишены всякой закономерности, что соскакивание электрона в определенный момент времени приходится считать явлением статистическим, определяемым случайными сочетаниями не контролируемых опытом условий.

В табл. 6 приведена серия наблюдений с одной и той же частичкой, находившейся в однородном световом поле монохроматического света определенной ртутной линии. В таблице отмечены электрические условия горения ртутной дуги и длина волны. Освещение частички происходило тогда, когда она находилась в одной и той же точке поля зрения микроскопа. Дуга, введенная в аккумуляторную цепь, горела в постоянных условиях. О влиянии электрических условий горения на фотоэлектрический эффект можно судить по отмеченному напряжению на зажимах лампы. Совершенно очевидно, что колебания во времени запаздывания не могут быть вызваны изменениями в интенсивности освещения.

В первом столбце табл. 6 помещены отметки о способе изменения заряда. Здесь Ra означает действие радиом, которое время от времени регенерировало частичку, возвращая ей отрицательные заряды; $\lambda=313$ означает освещение ртутной линией 313 мкм; 35 в в том же столбце показывает напряжение лампы; затемнение 10 мин. означает перерыв в освещении ультрафиолетовым светом, а иногда и затемнение освещающего пучка (например,

Таблица 6

Освещение		Разность потенциалов V, в	Число электро- нов n	$\frac{2375}{V}$	Средняя продолжительность освещения $\frac{1 \text{ эл.}}{t}$, сек.	
характер	время t, сек					
Ra $\lambda=313$ мик (35 в)	—	1179	2	2.015	26.5	
	3	790	3	3.005		
	3.5	596	4	3.983		
	18.5	473	5	5.02		
	20	394	6	6.03		
	8	295.6	8	8.00		
	1	261.6	9	9.08		
	12	236.6	10	10.02		
	11	215	11	11.05		
	4	199	12	11.93		
	21	170	14	13.96		
	9	158	15	15.02		
	4.5	148.0	16	16.02		
	22	139	17	17.06		
	6	131.5	18	18.05		
	21	125	19	19.00		
	43	118.5	20	20.02		
	12	108.5	22	21.87		
	195	108.5	22	—		
	80	99.6	24	23.82		
	115	96.1	25	24.72		
	—	595	4	3.99		40.8
	27	475	5	5.00		
	124	394	6	6.03		
	26	336	7	7.07		
94	296.6	8	8.00			
20	262	9	9.07			
130	237.6	10	10.00			
9	215.6	11	11.01			
8	198	12	12.00			
14	182	13	13.04			
28	169	14	14.03			
8.5	148	16	16.02			
7	139	17	17.06			
41	125	19	19.00			
54	118	20	20.12			
17	111.5	21	21.3			
84	107.5	22	22.06			
81	103.5	23	22.93			
45	95.7	25	24.82			
150	88.0	27	27.00			
40	85.2	28	27.85			
205	82.0	29	28.95			
41	79.0	30	30.06			
16	76.7	31	31.00			
370	74.7	32	31.80			
210	72.5	33	32.75			
40	70.5	34	33.7			

Таблица 6 (продолжение)

Освещение		Разность потенциалов V , в	Число электронов n	$\frac{2375}{V}$	Средняя продолжительность освещения $\frac{1 \text{ эл.}}{I}$, сек.
характер	время t , сек.				
R_a $\lambda = 313 \text{ мкм}$ (35 в)	30	68.5	35	34.7	73
	110	66.3	36	35.82	
	55	62.8	38	37.80	
	25	59.5	40	39.90	
	22	56.9	42	41.8	
	9	55.4	43	42.9	
	88	54.2	44	43.8	
	60	54.1	44	43.9	
	61	51.9	46	45.8	
R_a $\lambda = 313 \text{ мкм}$ (36 в)	—	789	3	3.01	85
	5	594	4	4.00	
	147	474	5	5.02	
	139	393	6	6.04	
	68	341	7	6.97	
	27	297	8	8.00	
	110	266	9	8.93	
	108	240	10	9.90	
	78	218	11	10.88	
$\lambda = 313 \text{ мкм}$ (57 в)	22	198	12	11.99	
	8.5	183	13	13.07	
	7.5	170	14	13.96	
	23	169.5	14	14.00	
	32	158	15	15.01	
	108	149	16	15.94	
	40	132	18	17.98	
Затемнение 10 мин.					
(57.5 в)	7	125	19	19.00	
	40	119	20	19.93	
	62	112	21	21.18	
	41	108.2	22	21.92	
Затемнение 10 мин.					
	6	103.5	23	22.94	34.6
	2	99.0	24	23.97	
	54	91.5	26	25.95	
	20	88.3	27	26.90	
	52	85.5	28	27.8	
	42	82.3	29	28.9	
	16	79	30	30.03	
	63	77	31	30.86	
	95	70	34	33.9	
	140	68.2	35	34.8	
	25	66.3	36	35.8	

Таблица 6 (продолжение)

Освещение		Разность потенциалов V, в	Число электро- нов n	$\frac{2375}{V}$	Средняя продолжительность освещения $\frac{1 \text{ эл.}}{t}$, сек.
характер	время t, сек.				

Затемнение 10 мин.

$\lambda=313$ мкм (57 в)	—	787	3	3.016	
	39	592	4	4.01	
	72	473	5	5.02	
	41	391	6	6.07	
	15	341	7	6.97	
	6	297	8	8.00	
	8	237	10	10.02	
	26	215	11	11.03	
	5	198	12	12.00	
	32	182	13	13.04	
	40	169	14	14.03	
	30	157	15	15.1	
	135	148	16	16.04	

Затемнение 20 мин.

	5	132	18	17.98		
	25	132	18	—		
	64	125	19	19.00		
	33	119	20	19.95		
	45	112	21	21.2	34.6	
	$\lambda=280$ мкм (57 в)	?	108	22	21.97	
		1	103	23	23.02	
		18	99.0	24	23.97	
		7	95	25	25.0	
		9	91	26	26.1	
4		88	27	26.96		
13		82	29	28.95		
7		79	30	30.03		
10		74.2	32	32.0	6.9	
Ra		—	592	4	4.01	
	12	475	5	5.00		
	19	391	6	6.07		
	22	341	7	6.90		
	6	300	8	7.92		
	3	198	12	11.98		
	22	157	15	15.1		
	9	148	16	16.04		
	7	147.5	16	16.1		
	16	124.5	19	19.06	7.7	
	6	108	22	21.97		
	5	104	23	22.81		
	27	99	24	23.97		
	15	95	25	25.0		

Таблица 6 (продолжение)

Освещение		Разность потенциалов V , в	Число электронов n	$\frac{2375}{V}$	Средняя продолжительность освещения $\frac{1 \text{ эл.}}{t}$, сек.
характер	время t , сек				
Ra	6	88.8	27	26.7	7.7
	5	82.3	29	28.85	
	24	79.5	30	29.9	
	7	77	31	30.86	
	5	72	32	31.98	
	7	70.1	34	33.9	

при смене углей). Во втором столбце показано время освещения до изменения заряда, отмеченное стоп-часами. В третьем столбце показана разность потенциалов, необходимая для компенсации после освещения. В четвертом столбце — число электронов, находящихся на частичке после освещения. В пятом — для сравнения показан непосредственный результат деления некоторого среднего значения Vn на числа третьего столбца. Сравнивая четвертый и пятый столбцы, можно судить о кратности наблюдаемых зарядов и о точности компенсации. Наконец, в шестом столбце приведено среднее время запаздывания отдельных серий наблюдений.

Не показаны в таблице производившиеся время от времени определения скорости падения частички в поле тяжести. Время прохождения частичкой 20 делений окулярной шкалы (1.46 мм) равнялось 12 сек. и колебалось лишь в небольших пределах. Не показаны в таблице также промежутки времени, потраченные после каждого наблюдения на компенсацию, в продолжение которых освещение прекращалось. Эти промежутки времени (за исключением отмеченных в таблице) равнялись 1—3 мин. Наконец, таблица отличается от записи в журнале наблюдений еще тем, что в ней показана разность потенциалов прямо в вольтах, тогда как отмечалось число целых батарей (предварительно измеренных), их знак и добавочная разность потенциалов, измеренная по вольтметру. Числа таблицы получены сложением.

Подобных серий наблюдений было произведено много; одна из них приводится еще в табл. 8. Однако характер явления остается во всех этих сериях весьма сходным; поэтому я ограничиваюсь здесь приведенной таблицей и воспользуюсь другими наблюдениями для освещения определенных сторон фотоэлектрического эффекта.

Первый и важнейший результат, с очевидностью вытекающий из табл. 6 и 8, — это чисто статистический характер фотоэлектрического эффекта. Необходимо, однако, рассмотреть, не может ли этот результат быть объяснен какими-либо побочными влияниями. Из описанной выше обстановки опыта можно с достоверностью

заклучить, что колебания не могут быть объяснены изменениями в освещении или в электрическом состоянии частички. Некоторые случайные и ускользающие от наблюдения колебания могут, однако, вызываться броуновским движением. Если частичка не шаровидна и не вполне однородна по своей поверхности, то эффект может быть количественно различен в зависимости от того, какая сторона частички освещается. Как показано в предыдущей главе, весьма вероятно, что частичка имеет неправильную форму, а импульсы броуновского движения вызывают, как показал Перрен, не только смещения, но и вращение мелких частиц. Таким образом, условия непостоянства эффекта и притом такого же характера, как наблюдаемые колебания во времени запаздывания, имеются налицо в броуновском движении. Не объясняется ли одним этим обстоятельством наблюдаемое явление?

Прежде всего можно показать, что какова бы ни была форма частички и каковы бы ни были принимаемые ею под влиянием броуновского движения положения, время запаздывания не может получать наблюдаемых значений, если только вся поверхность фотоэлектрична или, по крайней мере, имеются светочувствительные места на выступающих частях частички. Действительно, для того чтобы частичка, которая может, например, потерять электрон уже через 2 сек., теряла его только через десятки и сотни секунд, необходимо, чтобы светочувствительное место находилось или на затененной части частички, или освещалось почти по касательной. Всякий же раз, когда частичка повернута к свету своим чувствительным пятном, электрон должен слетать через $2/\cos\alpha$ сек., где α — угол между направлением пучка и нормалью к чувствительной площадке, т. е. почти в $1/3$ всех случаев должны встречаться промежутки, весьма близкие к 3 сек. Самый размер броуновского вращения определяется для наблюдаемых частиц немногими градусами в минуту и не объясняет приведенных чисел. Кроме того, надо отметить, что неправильная по форме частичка в сильном электрическом поле удерживается в определенном положении.

Пришлось бы допустить, что фотоэлектричными являются лишь отдельные места, спрятанные в углублениях частички. Только тогда, когда частичка случайно повернется так, что луч света проникнет в углубление и осветит чувствительное место, выскочит электрон. Таких мест должно быть много, и все они хорошо спрятаны. Для таких допущений нет, однако, никаких оснований. Наоборот, можно думать, что вся поверхность частички состоит из неокисленного металлического цинка, и поэтому она светочувствительна, так как из тысяч частичек не оказывается ни одной нечувствительной — все они заряжаются положительно создающей их дугой, все они мгновенно заряжаются при сильном освещении.

Утверждение о том, что колебания вызваны не броуновским движением, подтверждается экспериментальными фактами. Силь-

ная зависимость времени запаздывания от силы света, длины волны, которую можно видеть и в табл. 6, показывает, что момент потери электрона определяется не положением светочувствительных пещер частички, а условиями освещения, не изменяющими броуновского движения.

Далее, то обстоятельство, что та же амплитуда колебаний повторяется у всех наблюдаемых частиц, привело бы к совершенно невероятному допущению, что все светочувствительные пятна у всех частиц спрятаны одинаково хорошо.

Если и нельзя поэтому отрицать, что влияние броуновского движения накладывается на измеренное явление и искажает его количественно, то объяснение всего явления броуновским движением представляется крайне невероятным.

Однако, если даже считать высказанные соображения вполне убедительными, то, учитывая важность вопроса, для наших представлений о механизме фотоэлектрического эффекта ими нельзя ограничиться — необходимо иметь более непосредственное доказательство. Явление можно было бы считать установленным, если бы оно повторилось на частичках, которые были бы заведомо шаровидны и однородны. Поэтому я попытался исследовать капельки ртути, полученные механическим распылением; они оказались, однако, слишком слабо фотоэлектричными в той части спектра ($\lambda > 240$ мкм), которой я располагал. Этот недостаток был устранен, когда к ртути были прибавлены следы цинка. Распыляя такую весьма слабую цинковую амальгаму в струе чистого азота (из бомбы), можно было получить капельки, достаточно светочувствительные к свету ртутной дуги, не разложенной спектрографом. Как показывает, например, табл. 7, давление осталось в основных чертах тем же, что и для цинковых частичек.

С другой частицей был получен следующий последовательный ряд чисел для продолжительности освещения, вызывавшего потерю одного электрона: 1.5, 7, 1, < 1 , 2.5, 1.7, 5 и 3 сек.

Таблица 7

Продолжительность освещения t	Число потерянных электронов n	$\frac{t}{n}$	Продолжительность освещения t	Число потерянных электронов n	$\frac{t}{n}$
5	1	5	18	0	> 18
3	1	3	7	3	2.3
8	2	4	5	2	2.5
6	1	6	18	2	9
10	1	10	8	0	> 8
4	3	1.3	4	2	2
12	2	6	2	1	2
19	1	19	22	0	> 22
15	4	3.7	18	3	6
5	3	1.6			

Для очень мелкой капельки были получены следующие последовательные числа: 47, 170 и 90 сек.

Статистический характер явлений выступает при наблюдении капелек цинковой амальгамы так же отчетливо, как и при наблюдении «цинкового и медного снега» вольтовой дуги.

Итак, можно считать доказанным, что при непрерывном действии практически однородного света потеря электронов происходит через самые разнообразные промежутки времени и что разнообразие это объясняется не строением и формой частички.

Возможные физические объяснения запаздывания

1. Казалось бы, совершенно естественно рассматривать промежуток времени между началом освещения и соскакиванием первого электрона как время, необходимое электрону для накопления энергии.

Всякая теория, объясняющая кинетическую энергию электрона непрерывно поглощаемой световой энергией, приводит к определенным представлениям о механизме, а следовательно, и о продолжительности периода накопления. Более конкретные представления высказывали Ленард [88], Эльстер и Гейтель [89], Линхоп [90] и Е. Ладенбург [91] исходя из непрерывной теории поглощения света резонирующими электронами, которые соскакивают, достигнув определенной скорости. Германн [92] сделал попытку развить подробно теорию движения электрона в период накопления исходя из постоянства скорости, с которой электрон покидает молекулу, и из предположения, что он подчинен квазиупругим или ньютоновым силам, но пришел к отрицательным результатам. Другую теорию накопления энергии при фотоэлектрическом эффекте, также основанную на явлении резонанса, но ограниченную в то же время гипотезой о необходимости для каждого молекулярного процесса определенного атома действия

$$h = \int_0^{\tau} H dt \quad (\text{где } H \text{ — кинетический потенциал, а } \tau \text{ — продолжительность}$$

данного молекулярного процесса), дали А. Зоммерфельд и П. Дебай [93].*

То обстоятельство, что время запаздывания не постоянно, само по себе не противоречит теории накопления; причина может лежать в статистических свойствах источника освещения. Зоммерфельд объясняет колебания продолжительности аккумуляирования случайными сочетаниями фаз отдельных почти монохроматических колебаний, образующих физическую спектральную линию. Вычисленная им кривая распределения отдельных значе-

* Применение теории к изложенным здесь явлениям и некоторые видоизменения, связанные с опубликованными здесь опытами, сообщены мне письменно проф. Зоммерфельдом и будут им вскоре опубликованы.

ний периода накопления вполне аналогична кривой рассеяния времени запаздывания, полученного в моих опытах. Однако большая продолжительность времени запаздывания, достигающая многих минут, плохо согласуется с представлением о том, что все это время происходит непрерывное накопление энергии одним и тем же электроном. Размеры частички также не настолько малы (1—2 длины волны видимого света), чтобы оправдать столь большие колебания в интенсивности света, в особенности, если принять во внимание, что электрон непрерывно интегрирует энергию света, а не отмечает лишь моментальное значение интенсивности.

2. Гораздо лучше объясняется явление запаздывания новой гипотезой Планка [94],* который предполагает, что накопление энергии электроном происходит непрерывно, излучение же ее или переход в кинетическую — лишь в те моменты, когда энергия проходит через значения, кратные $\epsilon = h\nu$. Эта гипотеза, разумеется, ничего не объясняет, но формально не противоречит наблюдаемым фактам ни с качественной, ни с количественной стороны.

3. Далее, можно предположить, что энергия электрона следует с точностью до малых долей секунды за интенсивностью света, колеблющейся в зависимости от того или иного сочетания фаз. В те моменты, когда энергия переходит некоторый предел, электрон покидает частичку. Однако этому объяснению противоречит, несомненно, установленная строгая пропорциональность между поглощенной световой энергией и силой суммарного фотоэлектрического тока и зависимость начальной скорости от длины волны.

Исходя из рассматриваемой гипотезы, можно было бы ожидать совершенно иного влияния интенсивности источника, чем то, которое наблюдалось. Если бы выскакивание электронов определялось моментами, когда случайное сочетание фаз повышает амплитуду до исключительных размеров (это происходит лишь раз в несколько минут), то удвоение центров испускания и удвоение интенсивности каждого колебания должны были бы оказать совершенно различное влияние как на вероятность отдельного повышения амплитуды, так и на величину отклонения от среднего значения. Результат опыта, однако, совершенно не меняется при прибавлении новой лампы или приближении источника света. Если допустить, что вероятности исключительно больших повышений амплитуды подчинены закону Гаусса, то вероятность данной амплитуды возрастает значительно быстрее, чем интенсивность света. Поэтому объяснение статистического характера фотоэлектрического акта статистическими свойствами источника освещения и в этой форме нельзя считать вполне удовлетворительным.

* Планк считает, впрочем, периоды накопления крайне короткими.

4. Освещение соответственным светом, сопровождаемое непрерывным поглощением энергии, может повысить вероятность выскакивания тех электронов, которые и без освещения могли бы покинуть частичку под влиянием ли внутриатомных пертурбаций или теплового движения.

Время, в течение которого электрон приходит в стационарное равновесие с лучистой энергией, можно было бы предположить весьма коротким; однако только электроны, случайно находящиеся в соответственной фазе движения, обладают той энергией, которая необходима для выскакивания из металла. Полная независимость как числа фотоэлектронов, так и их энергии от температуры исключает, однако, возможность отождествления того статистического движения, на которое накладываются световые колебания, с тепловыми движениями свободных электронов.

Остаются внутриатомные движения, статистическая природа которых, впрочем, не доказана. Однако и здесь встречаются те же затруднения при объяснении пропорциональности эффекта с количеством поглощенной энергии, как и в предыдущем случае [95].

5. Наконец, статистический характер фотоэлектрического эффекта естественно вытекает из статистической теории лучистой энергии в той ее наиболее элементарной форме, которая была предложена А. Эйнштейном [77] и которая получила название теории атомов света. Автор настоящей работы показал [73, 78], что теория эта находится в полном согласии с основными свойствами суммарного фотоэлектрического эффекта. Рассматриваемое здесь явление также вполне объясняется атомистической теорией света. При ограниченном числе атомов света и малых размерах частички поглощение атома света и превращение его энергии в кинетическую одним из электронов данной частички неизбежно будет явлением статистическим. Подробное исследование размера отклонений от среднего в различных участках спектра и при различной интенсивности покажет, может ли теория Эйнштейна быть принята как объяснение характерных свойств фотоэлектрического эффекта.

Это исследование, которое потребует большого опытного материала, еще не закончено. Можно только утверждать, что и новый факт предсказывается этой теорией так же естественно, как прежде объяснялись независимость начальной скорости электронов от силы света и от вещества, а также сама величина этой скорости и влияние на эффект частоты световых колебаний.

Влияние затемнения частички

Одно из свойств описанного здесь явления может быть исследовано на опыте. Если в результате и нельзя сделать окончательный выбор в пользу одной из теорий, то оказывается возможным ограничить область их применений. Можно экспериментально

решить вопрос: имеет ли значение для выскакивания электрона то обстоятельство, что свет действует непрерывно; изменится ли явление, если короткие периоды освещения будут отделены продолжительными периодами затемнения. Можно ожидать, что, пробыв достаточное время в темноте, частичка и ее электроны приходят в нормальное состояние и «забывают» о предыдущем освещении. Какое время нужно для этого, сказать а priori трудно, однако можно думать, что если паузы велики как по сравнению с периодами освещения, так и с теми молекулярными процессами, которые вызывают затухание колебаний электрона, то они должны повлиять и на процесс накопления энергии, замедляя его. Объясняя запаздывание накоплением энергии, необходимо признать, что вероятность потери электрона повышается с продолжительностью непрерывного освещения. Для электрона не безразлично, слетел ли он в первые 10 сек. после начала освещения или же в 10 сек. после продолжительного непрерывного освещения. Если, например, средняя продолжительность запаздывания равна 100 сек., то мы должны ожидать, что электрону гораздо легче соскочить при непрерывном освещении в течение 100 сек., чем при десяти независимых опытах, продолжающихся по 10 сек. Опыт, приведенный далее в табл. 8, дал отрицательный результат: влияние затемнений заметно не сказывается.

Так как период запаздывания не имеет строго определенного значения, то приходится производить в тождественных условиях

Т а б л и ц а 8

Число электронов, потерянных частичкой	Время освещения ультрафиолетовым светом $\lambda = 313$ мик				
	при непрерывном освещении				прерывное освещение (не более 10 сек., с промежутками в 50 сек.)
	I	II	III	IV	
1	30	33	63	24	108
2	10	70	15	19	171
3	25	15	152	103	189
4	8	24	85	29	125
5	27	2	100	5	37
6	78	80	20	130	12
7	60	8.5		25	146
8	72	35		178	95
9	33	270		337	96
10	14	5		280	410
11				11	78
Средняя продолжительность освещения	36	54	74	104	133

большое число наблюдений и сравнивать средние значения. Период запаздывания зависит также от электрического состояния частички — от числа недостающих ей электронов, поэтому опыты производились лишь с первыми 10 электронами; для того же, чтобы общее число наблюдений было достаточно, частичка время от времени регенерировалась радием. Наконец, период запаздывания зависит также от времени, протекшего от создания частички в дуге; поэтому при обсуждении необходимо экстраполировать ход опыта, подмеченный на первых четырех сериях, на пятую серию. В последнем столбце показана сумма всех периодов освещения, продолжавшихся не более 10 сек. с паузами в 50 сек. до того момента, когда электрон соскочил. Число электронов, потерянных частичкой к этому моменту, указано в первом столбце.

Сравнивая пятую серию с предыдущими, мы должны признать, что она не занимает исключительного положения в ряду остальных по отношению к средней продолжительности освещения. Числа освобожденных электронов определяются лишь общим временем освещения независимо от распределения этого времени; периоды затемнения не имеют значения.

Такой результат опытов противоречит теории непрерывного накопления энергии, которая должна допустить потерю энергии при затемнении, если она, подобно теории Максвелла, считает механизмы поглощения и испускания энергии аналогичными. Гипотеза Планка, отвергающая в самом начале затухание и испускание энергии до конца накопления величины $h\nu$, не опровергается этим опытом. Теория Зоммерфельда может быть согласована с опытом только при допущении, что затухание фотоэлектронов до их испускания настолько мало, что десятки минут затемнения не изменяют заметно энергии.

Более естественное толкование приведенный опыт получил бы при допущениях, что время предварительного освещения не играет существенной роли, что электрон может с одинаковой вероятностью соскочить в любой момент действия света и что большие промежутки времени встречаются только потому, что сама вероятность мала.

Свойства фотоэлектрического эффекта

Измерение времени запаздывания дает новый метод изучения фотоэлектрического эффекта, связанный с суммарными методами тем условием, что средняя продолжительность освещения, рассчитанная на соскакивание одного электрона, представляет собою величину, обратную силе тока при суммарном измерении. При помощи нового метода можно поэтому прежде всего обнаружить и все те явления, которые известны уже для суммарного эффекта.

1. Утомление и восстановление. Из сопоставления средних значений в табл. 6 и 8 с очевидностью вытекает явление, известное под название фотоэлектрической усталости: чувствительность металлов с течением времени падает, потеря электронов под влиянием того же света происходит все реже. Это явление и в новом методе, как и в прежних измерениях, затрудняет получение количественно сравнимых результатов. Если принять во внимание ту степень очистки азота, которая оказалась необходимой для получения светочувствительных частичек и, следовательно, не вызывала окисления даже при температуре дуги, то можно прийти к заключению, что потеря чувствительности связана не с химическими изменениями поверхности, для которых при низких температурах нет никаких оснований. Освободиться от этого нежелательного явления можно будет только перенесением опытов в пустоту, что, по-видимому, вполне возможно.

2. Влияние размеров частички. Данные измерений различных частичек не вполне сравнимы между собою, так как цинковые частички отличаются друг от друга не только величиной, но и формой и плотностью (если понимать под последней степень заполнения пространства металлом). Из тех двух критериев, которые имеются в нашем распоряжении для суждения о величине частички: величины Vh и скорости падения частички, первая характеризует прежде всего вес, вторая же, если не позволяет определить геометрические размеры, то все же характеризует их: чем быстрее падают частички из того же материала, тем они, в общем, больше, хотя, конечно, возможны и исключения. Действительно, наблюдается некоторый параллелизм между временем падения и временем освобождения одного электрона. Так, при одних и тех же условиях освещения времени падения в 13, 18 и 27 сек. соответствовало среднее время запаздывания 9,5, 22 и 28 сек.; при более слабом освещении времени падения 21 и 28 сек. — среднее время запаздывания 20 и 40 сек. Еще отчетливее это явление наблюдается на капельках ртутной амальгамы, как видно из приведенных ранее (стр. 71) данных. Такое влияние размеров частички, очевидное а priori, подтверждается тем обстоятельством, что на больших поверхностях запаздывания не наблюдается, а фотоэлектрический ток пропорционален величине поверхности. Отсутствие запаздывания суммарного эффекта подтверждает также полученный ранее результат, что время запаздывания не есть период накопления и что электрон может соскочить с одинаковой вероятностью в любой момент освещения, независимо от того, сколько времени уже действует свет. При чрезвычайно большом числе электронов, наблюдаемом в суммарном фотоэлектрическом эффекте, выражающемся сотнями миллионов в секунду, потеря электронов распределяется равномерно во времени. Наоборот, если бы существовало некоторое преимущественное время запаздывания, определяемое средней

продолжительностью накопления энергии, то оно, как уже указано было ранее, должно бы с одинаковой ясностью сказаться и в суммарном эффекте; нарастание силы тока происходило бы в течение времени, соответствующего средней продолжительности накопления, т. е. в течение многих минут, — явление, которое, несомненно, отсутствует.

Интересно было бы еще сравнить по величине эффект на мелких частичках с суммарным эффектом. Для этого лучше всего воспользоваться капельками амальгамы, размеры которых могут быть определены с достаточной точностью. Так, для капельки, радиус которой был ранее определен $r=4.8 \cdot 10^{-5}$ см и, следовательно, освещаемая параллельным пучком площадь сечения $7.2 \cdot 10^{-9}$ см², средняя продолжительность освещения на один электрон оказалась равной 2.9 сек. Предполагая число освобождаемых электронов пропорциональным освещаемой площади, мы получили бы на 1 см² в 1 сек. $1/(2.9 \times 7.2 \cdot 10^{-9})=4.8 \cdot 10^7$ электронов или $4.8 \cdot 10^7 \times 4.7 \cdot 10^{-10}=2.2 \cdot 10^{-2}$ абс. электрост. ед. электричества. Измеряя ток насыщения, вызываемый почти тем же светом с ртутной амальгамы площадью в 1 см² в пустоте, я получал зарядение электрометра емкостью около 100 см на 0.1 в/сек., т. е., следовательно, $0.1/300 \cdot 100=3.3 \cdot 10^{-2}$ абс. электрост. ед., т. е. число, достаточно хорошо совпадающее с тем, которое получается из исследования микроскопических частичек. Таким образом, закон пропорциональности фотоэлектрического тока величине освещенной поверхности оказывается справедливым и для поверхностей порядка 10^{-8} — 10^{-9} см², что особенно замечательно потому, что размеры частички того же порядка, что и длина волны. Результат этот, впрочем, заслуживает более точного изучения.

3. Влияние интенсивности света. Средняя продолжительность освещения тем меньше, чем больше интенсивность света. Так, например, для частички, освещенной ртутной линией 313 мкм при разности потенциалов на зажимах ртутной лампы в 36 в, была получена продолжительность освещения в 67 сек. на 1 электрон (среднее из 57 наблюдений). При повышении нагрузки лампы до 57 в продолжительность освещения упала до 35 сек. (среднее из 46 измерений). Для капельки цинковой амальгамы среднее время запаздывания в пучке, собранном линзой, было 0.2 сек., а в расходящемся пучке, интенсивность которого была в 10—15 раз слабее, составляло 2.9 сек.

4. Влияние длины волны света. Как и следовало ожидать, в измеренной области спектра (до 240 мкм) время запаздывания быстро падает с уменьшением длины волны. Так, например, для одной частички время запаздывания при освещении линией 313 мкм составляло 35 сек.; в свете 280 мкм то же время упало до 7 сек. Интенсивность же линии 280 мкм в 6 раз меньше интенсивности 313 мкм; поэтому отнесенное к одинаковой интенсивности время запаздывания уменьшилось в $33.6/7=4.8$ раз. В табл. 9 приведены значения среднего времени запаздывания

для одной и той же частички при напряжении на зажимах лампы в 90 в и силе тока 4.4 а. В первом столбце показаны длины волн λ , во втором — среднее время запаздывания t , в третьем — энергия отдельных линий, отнесенная к энергии линии 366, принятой за единицу, и в четвертом — время запаздывания, отнесенное к равной падающей энергии t_r .

Вопрос о границе в спектре, с которой начинается действие фотоэлектрического эффекта, тесно связан с вопросом о влиянии длины волны. Граница зависит от чувствительности метода, так как действие ослабляется непрерывно по мере приближения к этой границе. Чувствительность же описанного здесь метода определяется временем наблюдения; теоретическим пределом для нее является период, в течение которого частичка может получить заряд из окружающего нормально ионизированного воздуха;

Т а б л и ц а 9

λ	t	e	t_r
366	190	1	190
334	48	0.1	4.8
313	3	0.8	2.4
280	0.8	0.13	0.1

практически же предел определяется возможной продолжительностью наблюдения — несколькими часами. Поэтому точно определить границу и этим методом, как и прежними, невозможно. Однако можно указать участок в спектре, в котором время запаздывания начинает расти так быстро, что эффект прак-

тически прекращается. Под влиянием сконцентрированного света дуги, прошедшего через стекло, в котором очень отчетливо был виден участок около 400 мкм, в течение 9 час. (~32000 сек.) нельзя было заметить потери электрона. Поэтому можно утверждать, что для цинка граница лежит практически вблизи 380 мкм.

5. В л и я н и е э л е к т р и ч е с к о г о п о л я. Внешнее электрическое поле, создаваемое конденсатором, не оказывает существенного влияния на скорость соскакивания электрона: напряженность его не превосходит обычно 5000 в/см, а падение потенциала на протяжении, соответствующем размерам частичек, не превосходит 0.1 в. В различных местах частички оно направлено в разные стороны по отношению к ней. Опыт показал, что нет существенной разницы между соскакиванием электрона в то время, когда частичка сконцентрирована и находится в электрическом поле или же свободно падает в замкнутом на себя конденсаторе.

Гораздо заметнее влияние собственного поля частички, возникающее в результате освещения: каждый следующий электрон слетает с частички при более сильном задерживающем поле. Поэтому эффект заметно замедляется по мере заряжения частички. Регенерировав частичку радиом, можно убедиться, в какой мере замедление вызвано рассмотренным уже выше явлением фотоэлектрической усталости. Результат этих наблюдений можно характеризовать таким образом: недостаток нескольких или даже

нескольких десятков электронов не сказывается еще заметно на скорости освобождения электронов; при нескольких сотнях эффект уже заметно замедляется и с приближением к 1000 практически прекращается (см. стр. 80). Разумеется, этот ход количественно не одинаков для различных частичек, однако порядок величин одинаков для всех изученных частичек. Замедление определяется главным образом потенциалом частички, который при заданном числе электронов (заряде) зависит от емкости; последняя же для шаровидных капель равна их радиусу, а для неправильных частичек во всяком случае определяется их средними линейными размерами. Потенциал, созданный определенным числом электронов, обратно пропорционален радиусу, а следовательно, корню третьей степени из веса частички или из произведения Vh . Поэтому этот потенциал сравнительно мало изменяется для различных частичек.

Опыт установил зависимость времени замедления от числа электронов, недостающих частице; для того чтобы отнести эту зависимость к электрическому полю частицы, которое является ее причиной, необходимо знать размеры и форму частицы. Следовательно, и в этом отношении «цинковый снег» является мало пригодным материалом; однако можно с некоторой вероятностью судить о размерах частички, сопоставляя уравнение компенсации с законом Стокса и рассматривая в них заряд электрона как величину известную, а плотность и средний радиус как неизвестные.

В тесной связи с рассматриваемым явлением стоит вопрос о наибольшем потенциале, до которого может зарядиться частичка под действием данного света. Практически такой предел, по-видимому, существует и лежит тем выше, чем больше частота световых колебаний. В табл. 10 представлен ход заряжения одной частички в монохроматическом свете.

Все опыты непрерывного освещения давали аналогичные результаты, по-видимому, указывающие на достижение некоторого предельного заряда. Но при непрерывном освещении однородным светом никогда не замечалось полной остановки заряжения: время от времени слетают все новые заряды, правда, все реже и реже. Однако при безусловно униполярном характере явления и при статистических его свойствах нахождение той величины, к которой асимптотически приближается заряд, крайне сомнительно. Единственным средством является зарядение более короткими волнами за тот предел, который желательно установить.

Наибольший потенциал, создаваемый светом в пустоте, определяет наибольшую начальную кинетическую энергию электронов, покидающих тело и проходящих свободно без столкновения все его электрическое поле. В случае весьма малых частиц размеры той части поля, в которой происходит главное падение потенциала, сравнимы со средней длиной свободного пути молекулы, а тем более, следовательно, электрона. Однако всегда встречаются

Таблица 10

Длина волны, λ , мкм	Число электро- нов на частичке N	Продолжитель- ность освещения t	Число потерянных электронов n	$\frac{t}{n}$
280 Интенсивный	14	10	12	0.8
	31	10	47	0.21
	78	10	57	0.18
	135	10	27	0.37
	162	10	30	0.33
	192	60	118	0.51
	310	60	55	1.1
	365	60	30	2.0
	395	60	50	1.2
	445	60	35	1.8
	480	60	20	3.0
	500	300	110	2.7
	610	300	35	8.5
	645	180	22	7.7
667	300	38	7.9	
254 Слабый	705	60	27	2.2
	732	300	23	13
254 Интенсивный	755	180	32	5.6
	787	300	28	10.7
280 Интенсивный	815	600	0 (< 3)	> 200

электроны, испытавшие столкновение значительно раньше, чем ими будет пройден средний путь; такие электроны могут и не возвратиться к частичке даже в том случае, если всей разности потенциалов достаточно было бы для ее возвращения, так как при столкновении привходит еще кинетическая энергия столкнувшейся молекулы. Если по этим причинам наибольший потенциал частички и нельзя толковать как начальную кинетическую энергию электронов, то можно надеяться, что при сравнительно незначительных разряжениях — гораздо более слабых, чем это нужно для обычных фотоэлектрических измерений, — начальная скорость электронов может быть измерена. Вследствие малости частички и слабости ее собственного поля по сравнению с полем конденсатора трудно опасаться появления вторичных лучей, составляющих одно из главных затруднений при измерении максимального потенциала.

Измерения, произведенные пока на цинковых частичках, дали около 2 в для линии 254 мкм.

Таким образом, изучение среднего времени запаздывания позволяет с новой стороны, а иногда в более благоприятных условиях обнаружить те свойства фотоэлектрического эффекта, которые были констатированы и при суммарном его излучении. Кроме этих средних величин, примененный здесь метод позволяет, однако,

измерить и образующие суммарный фотоэффект элементарные акты испускания электронов, локализовать их и, таким образом, глубже проникнуть в механизм явления.

Литература

1. Helmholtz H. *Wiss. Abh.*, 3, 52, 1881.
2. Crooks W. *Philos. Trans.*, 1, 135; 2, 641, 1879.
3. Goldstein E. *Berl. Ber.*, 284, 1876.
4. Hertz H. *Wied. Ann.*, 19, 782, 1883.
5. Jaumann G. *Wied. Ann.*, 55, 147, 1896; 59, 252, 1896, 64, 262, 1898; 67, 741, 1899.
6. Lenard P. *Wied. Ann.*, 51, 225, 1894.
7. Perrin J. C. R., 121, 1130, 1895.
8. Thomson J. J. *Phil. Mag.*, 44, 293, 1897.
9. Wien W. *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 16, 165, 1897.
10. Lenard P. *Wied. Ann.*, 64, 279, 1888.
11. Hertz H. *Wied. Ann.*, 31, 983, 1887.
12. Hallwachs W. *Wied. Ann.*, 33, 310, 1888.
13. Stoletov A. C. R., 106, 1149, 1593, 1888; Столетов А. Г. *ЖРФХО*, 21, 159, 1889.
14. Righi A. C. R., 107, 559, 1888.
15. Elster J., Geitel H. *Wied. Ann.*, 57, 23, 1896.
16. Edison T. *Engin.*, 56, 553, 1884.
17. McClelland J. *Amer. Camb. Phil. Proc.*, 10, 241; 11, 296, 1901.
18. Bestelmeyer A. *Phys. Z.*, 9, 541, 1908.
19. Lilienfeld I. E. *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 8, 631, 1906; 125, 1907; Becquerel J. C. R., 146, 1308, 1908; 147, 121, 1908.
20. Schuster A. *Proc. Roy. Soc.*, 37, 317, 1884; 47, 526, 1890.
21. Wiechert E. *Verh. d. D. Phys. Öcon. Ges. in Königsberg*, 38, 1, 1897.
22. Kaufmann W. *Wied. Ann.*, 62, 596, 1897; 65, 431, 1898.
23. Wien W. *Wied. Ann.*, 65, 440, 1898.
24. Thomson J. J. *Phil. Mag.*, 11, 229, 1881.
25. Abraham M. *Gött. Nachr.*, 20, 1902.
26. Kaufmann W. *Gott. Nachr.*, 143, 1901; 291, 1902, 90, 1903.
27. Starke H. *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 5, 241, 1903.
28. Hupka E. *Ann. Phys.*, 31, 169, 1910.
29. Wilson H. A. *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 11, 179, 1901.
30. Seitz W. *Ann. Phys.*, 8, 234, 1902.
31. Lerp Diss., Göttingen, 1911.
32. Seeliger R. *Jahr. d. Rad.*, 9, 28, 1912.
33. Alberti E. *Ann. Phys.*, 39, 1165, 1912.
34. Lenard P. *Wied. Ann.*, 65, 504, 1898; *Ann. Phys.*, 2, 359, 1900.
35. Thomson J. J. *Phil. Mag.*, 48, 547, 1899.
36. Wehnelt A. *Ann. Phys.*, 14, 425, 1904.
37. Classen J. *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 10, 700, 1908.
38. Starke H. *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 5, 14, 1903.
39. Bestelmeyer A. *Ann. Phys.*, 22, 429, 1907; 35, 909, 1911.
40. Kaufmann W. *Phys. Z.*, 4, 54, 1902.
41. Reiger R. *Ann. Phys.*, 17, 947, 1905; *Erlangen Habilitationsschrift*, 1905.
42. Townsend I. S. *Phil. Mag.*, 45, 125, 1898.
43. Thomson J. J. *Phil. Mag.*, 46, 523, 1898; 5, 346, 1903.
44. Wilson H. A. *Phil. Mag.*, 5, 429, 1903.
45. Broglie M. de. *Le Radium*, 6, 203, 1909.
46. Weiss E. *Phys. Z.*, 12, 630, 1911.
47. Millikan R. *Phil. Mag.*, 19, 209, 1910.
48. Millikan R., Bege mann L. *Phys. Rev.*, 36, 198, 1908.

49. Tabor Lattey R. Phil. Mag., 17, 112, 1909.
50. Алексеев А., Маликов М. ЖРФХО, 41, 247, 1909.
51. Wegemann L. Phys. Rev., 30, 131, 1910.
52. Ehrenhaft F. Wien. Akad., 118, 11a, 810, 1910.
53. Millikan R. Phys. Rev., 32, 349, 1911; Phys. Z., 11, 1097, 1911.
54. Perrin J. Ann. Chem. Phys., 12, 1910.
55. Svedberg T. Ark. f. Kemi af. Vetensk. Akad., 4, 1, 1911.
56. Planck M. Theorie d. Wärmestrahlung, 2 Aufl. Leipzig, 1913, p. 167.
57. Regener E. Verh. d. D. Phys. Ges., 10, 78, 1908; Preuss. Akad. d. Wiss., 38, 948, 1909.
58. Rutherford E., Geiger H. Phys. Z., 10, 142, 1909.
59. Roux I. C. R., 152, 1168, 1914; 155, 1490, 1912.
60. Schidlof A., Murzynowska I. C. R., 156, 304, 1913.
61. Ehrenhaft F. Wien. Akad., 119, 11a, 815, 1910; Phys. Z., 11, 619; 940, 1910.
62. Mayer A. Wien. Akad., 121, 11a, 1097, 1912.
63. Regener E. Phys. Z., 12, 135, 1911.
64. Иоффе А. Ф. ЖРФХО, 43, 40, 1914; Phys. Z., 12, 268, 1911.
65. Schulze F. Verh. d. D. Phys. Ges., 14, 246, 1912.
66. Thomson J. J. Phil. Mag., 48, 547, 1899.
67. Lenard P. Ann. Phys., 12, 449, 1903.
68. Regener E. Verh. d. D. Phys. Ges., 14, 400, 1912.
69. Schweidler E. Jahrb. d. Rad., 1, 358, 1904.
70. Ladenburg R. Jahrb. d. Rad., 6, 425, 1909.
71. Trautschold M. Jahresber. d. Gymn. zu St. Nicolai. Leipzig, 1906.
72. Ries C. Das Licht. Leipzig, 1909.
73. Иоффе А. Ф. Новые идеи в физике, вып. 4. СПб., 1912.
74. Lenard P. Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., 1911.
75. Compton K. Phil. Mag., 23, 579, 1912.
76. Richardson O., Compton K. Phil. Mag., 24, 575, 1912.
77. Einstein A. Ann. Phys., 17, 132, 1905; 20, 199, 1906; 22, 180, 1907.
78. Иоффе А. Ф. ЖРФХО, 42, 409, 1910; Joffe A. Ann. Phys., 36, 534, 1911; ЖРФХО, 39, 248, 1907; Ann. Phys., 24, 939, 1907.
79. Stark J. Phys. Z., 8, 881, 913, 1907; Principien der Atomdynamik, Bd. II, 1911.
80. Wien W. Gött. Nachr., 598, 1907.
81. Ladenburg R., Markau K. Phys. Z., 9, 821, 1908, Ladenburg R. Jahrb. d. Rad., 6, 436, 1909.
82. Sommerfeld A. Phys. Z., 12, 1057, 1911.
83. Thomson J. J. Elektrizität und Materie, 1903, S. 41; Cambr. Proc., 14, 417, 1907; Phys. Z., 9, 548, 1908.
84. Richardson O. Phil. Mag., 24, 570, 1912.
85. Боррман И. И. ЖРФХО, 21, 23, 1889; C. R., 108, 733, 1889.
86. Столетов А. Г. ЖРФХО, 22, 178, 1890; J. Phys., 9, 468, 1890.
87. Elster J., Geitel H. Wied. Ann., 52, 433, 1894.
88. Lenard P. Ann. Phys., 8, 169, 1902.
89. Elster J., Geitel H. Phys. Z., 10, 457, 1909.
90. Lienhop A. Ann. Phys., 21, 284, 1906.
91. Ladenburg E. Phys. Z., 8, 590, 1907.
92. Herrmann H. Verh. d. D. Phys. Ges., 14, 936, 1912.
93. Debye P., Sommerfeld A. Ann. Phys., 41, 873, 1913.
94. Planck M. Ann. Phys., 37, 642, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges., 13, 138, 1911.
95. Lenard P. Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., 45, 1910.

Исследования А. Ф. Иоффе по фотоэлектрическому эффекту были опубликованы отдельной брошюрой: «Элементарный фотоэлектрический эффект. Магнитное поле катодных лучей». Спб., 1913. Данная работа вместе со следующей послужила основой диссертации, представленной А. Ф. Иоффе на

соискание ученой степени магистра и защищенной им в мае 1913 г. в Петербургском университете. Эта работа замечательна не только прецизионными измерениями заряда электрона, но и одновременно проведенным прямым экспериментальным доказательством квантовой природы фотоэффекта. В октябре 1915 г. она была отмечена премией Академии наук.

— 1913 —

МАГНИТНОЕ ПОЛЕ КАТОДНЫХ ЛУЧЕЙ

ПОЛОЖЕНИЕ ВОПРОСА

Вопрос о существовании магнитного поля катодных лучей был поднят еще Г. Герцем [1] и решен им в отрицательном смысле в связи с отрицанием их электрического характера вообще. Однако с тех пор как Перрену удалось с несомненностью показать, что катодные лучи несут с собою отрицательный заряд, а Д. Д. Томсону — определить скорость их движения, существование магнитного поля не вызывало больше сомнений. Уверенность в этом основана прежде всего на результатах опытов Г. Роу-ланда [2], В. Рентгена [3] и А. А. Эйхенвальда [4], установивших существование магнитного поля конвекционного тока, его эквивалентность току проводимости в полном согласии с теорией Г. А. Лоренца [5]. Совершенно естественно рассматривать и катодные лучи как частный случай конвекционного тока, не связанного с материей. С точки зрения электронной теории ток проводимости в металлах ничем, по существу, не отличается от катодного потока. Можно также рассматривать опыты, доказывающие зависимость инертной массы электронов от скорости, как косвенное экспериментальное доказательство существования магнитного поля при их движении, так как кажущаяся масса есть проявление электромагнитного поля движущегося электрона. Наконец, можно было бы вывести неизбежность существования магнитного поля катодных лучей из отрицания незамкнутых токов. Всякий прибор, измеряющий заряд катодных лучей, представляет собою замкнутый контур тока, обладающий общим магнитным полем, из которого нельзя выделить часть, соответствующую катодным лучам.

Этих соображений совершенно достаточно, чтобы убедиться, что, не нарушая самым решительным образом основных утверждений электромагнитной теории, нельзя отрицать действия катодного пучка, составляющего часть замкнутого контура, на помещенную внутри него магнитную стрелку.

Однако непосредственного опытного доказательства магнитного действия катодных лучей не имеется. Наоборот, все попытки в этом направлении имели отрицательный или неопределенный

результат, который можно было бы толковать и как проявление особых свойств свободного электричества.

Г. Герц в своем исследовании [6] пытался показать, что представление о катодном пучке как об электрическом потоке неверно. Из ряда опытов он заключил, что катодные лучи: 1) хотя и отклоняются магнитом, однако сами магнита не отклоняют; 2) не обладают электрическим зарядом; 3) не отклоняются в электрическом поле.

Причина отрицательных результатов двух последних опытов — электропроводность газа, через который проходят катодные лучи, — была впоследствии выяснена. Устранив влияние ионизированного газа, можно было действительно обнаружить заряд и вызвать отклонение лучей в электрическом поле.

Относительно же первого Гейтлером [7] были также указаны причины неудачи Герца. В опытах Герца поток электричества, который был в действительности гораздо слабее, чем принимал Герц, попадая в противоположную стенку трубки, возвращается по ней или через газ обратно к электродам, впаянным в переднюю часть трубки. При полной симметрии, которой добивался Герц, такая система из центрального катодного потока и цилиндрического возвратного тока и не может оказывать магнитного действия на подвешенный вне трубки магнит. Поэтому Гейтлер поместил магнит внутрь трубки в латунной коробке и получил отклонение в ожидаемом направлении. Оказалось, однако, что отклонение вызывалось термотоком в коробке [8]; влияние же катодного пучка осталось недоказанным.

В 1908 г. этим вопросом занялся Е. Клюпати, который считал свои опыты частичным доказательством влияния катодных лучей на магнит.

Однако опыты Клюпати носят качественный характер и лишь в некоторых случаях дают определенный положительный результат; в других же случаях и как раз тогда, когда катодный поток был особенно велик, влияние его отсутствовало. Причины этого остались невыясненными. Поэтому опыты Клюпати не кажутся мне достаточно убедительными, а результат их для электронной теории, — скорее, отрицательным. Несмотря на неоднократное упоминание критических замечаний Гейтлера, Клюпати построил свою разрядную трубку по образцу Герца: в передней части оба электрода, катодные же лучи, проходя в длинный отросток трубки, встречают стенку ее и передают ей свой заряд. Очевидно, должен появиться и возвратный ток, который в стационарном состоянии равен катодному и компенсирует его действие на магнит. Только в период установления стационарного состояния можно ожидать отклонения магнита. Период же этот будет тем продолжительнее, чем жестче трубка. Поэтому, очевидно, Клюпати удалось наблюдать магнитное поле лишь в наиболее жестких трубках и не удалось заметить действия на магнит катодного пучка венельтовой трубки.

Необходимо, следовательно, устранить указанные Гейтлером недостатки и создать достаточно чувствительную магнитную систему — и магнитное действие катодного пучка должно стать таким же несомненным, как действие тока. Катод Венельта дает возможность получать чрезвычайно интенсивные катодные лучи, так что задача не должна представлять непреодолимых трудностей.

ПРИБОР

Прибор для измерения действия катодных лучей на магнит должен был удовлетворять следующим условиям.

1. Катодные лучи не должны вызывать обратного компенсирующего тока, чего можно достигнуть, отводя заряды при помощи особого электрода. В то же время разрядный ток в газе между анодом и катодом не должен влиять на стрелку.

2. Катодный поток должен быть возможно интенсивнее, и количество переносимого им электричества должно измеряться во время опыта.

3. Магнитная система — возможно чувствительная и защищенная от внешних влияний.

Сообразно с этим прибор состоял из разрядной трубки *E* с венельтовым катодом *K* и латунной анодной пластинки *A*. Через диафрагму *L* катодный пучок поступал во вторую трубку *W*, покрытую изнутри толстым слоем серебра, соединенным металлически с анодом, а снаружи обернутую станиолом.

В конце трубки находился полый шар *F*, соединенный через гальванометр *G* с анодом. Слой серебра на охватывающей шар части трубки играл роль внешнего защитного цилиндра Перрена.

При помощи шлифа *S* катод можно было вращать вокруг вертикальной оси, а стеклянная пробка *H*, снабженная вилкой, несколько вращала катод и вокруг горизонтальной оси. Оба приспособления позволяли направить катодный лучок по оси трубки *W*.

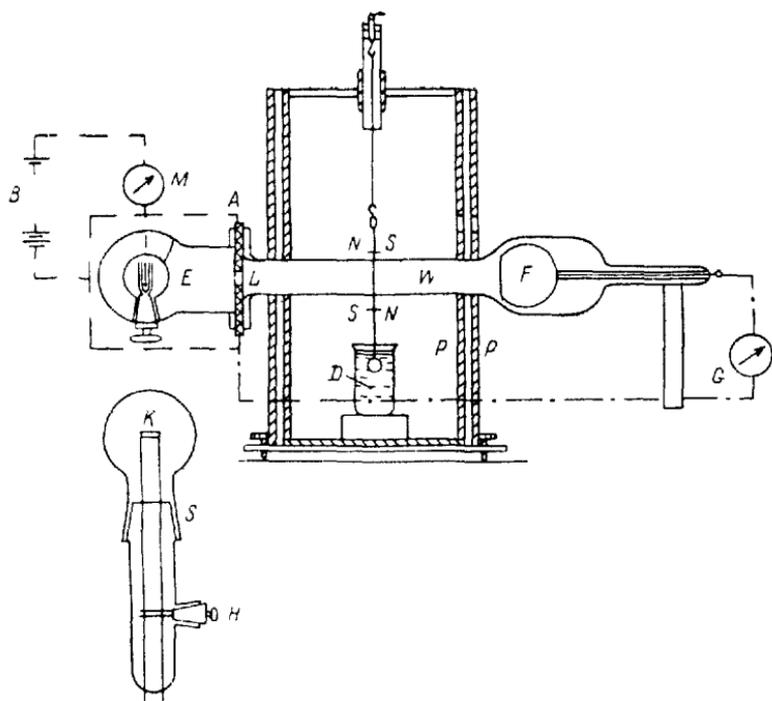
Трубка откачивалась при помощи насоса Геде, который находился в действии в течение всего времени наблюдения.

Разрядный ток получался от аккумуляторной батареи высокого напряжения *B* (две параллельно включенные батареи по 600 в) и измерялся гальванометром *M*.

Вместо трубки *W* использовалась и другая трубка без сужения, покрытая полупрозрачным слоем серебра и снабженная двойным цилиндром, по Перрену, вместо электрода *F*. Результаты наблюдений с этой трубкой качественно совпадали с изложенными, количественно же были менее точны.

Магнитная система, изображенная на рисунке, состояла из подвешенных на кварцевой нити магнитов *NS*, защищенных железными панцирями *PP* от колебаний внешнего магнитного поля, электрических влияний и потоков воздуха. Соединенная с панцирями обкладка из станиоля, охватывающая трубку *W*, защи-

Щаля магнитную систему от электрического поля, создаваемого катодным пучком и от случайных зарядов на стенках трубки. Астасия и магнитная защита были настолько хороши, что положение магнитов определялось почти исключительно кручением кварцевой нити. Период колебания составлял около 10 сек.,



причем аperiodичность достигалась крылышком *D*, погруженным в вазелиновое масло.

Было исследовано 6 различных типов магнитов: сложных (до 40 отдельных стальных пружин, от 4 до 8 иголок различной длины) и простых различного сечения. Наиболее чувствительными к прямолинейному току оказались стальные пластинки, изрезанные наподобие пальцев руки. Чувствительность достигала $1.7 \cdot 10^{-8}$ а на одно деление шкалы при периоде колебаний в 10 сек. Магниты были соединены изогнутой алюминиевой проволокой с противовесами.

МЕТОД И ВОЗМОЖНЫЕ ОШИБКИ

Катодный пучок, пройдя через отверстие *L*, попадает в пространство, в котором отсутствует всякое электрическое поле, и встречает часть посеребренные стенки трубки, частью же электрод *F*, наибольший потенциал которого (при 15 делениях по гальванометру) не превосходит $1.5 \cdot 10^{-2}$ в (разрядный потенциал 600 в). Часть заряда, попавшего на электрод *F*, также перейдет

на стенки трубки благодаря вторичным лучам и электропроводности воздуха (хотя вблизи самого электрода он и не подвергается действию катодных лучей). Остальная часть, наконец, вызовет отклонение гальванометра. Было нетрудно убедиться, что гальванометр действительно измеряет катодные лучи: в трубке, покрытой полупрозрачным слоем серебра, катодный пучок был ясно виден. Стоило вращением шлифа S или приближением магнита отклонить катодный пучок, как в тот момент, когда пучок покидал электрод, ток в гальванометре прекращался. Если вся система вполне симметрична, то только та часть, которая измеряется гальванометром, может вызвать отклонение магнитов, так как магнитное поле остальной части будет компенсировано обратным током в серебряном слое. Компенсация эта не будет, однако, полной, если катодный пучок не вполне централен; и в этом один из источников ошибок. Однако это можно контролировать вращением катода; тогда ошибка достигает минимума при наибольшем отклонении гальванометра G и не превышает 5% измеряемой величины.

Разрядный ток в трубке E при полной симметрии не должен влиять на магнит, так как обратные провода совершенно симметрично охватывают трубку, а в остальной части цепи систематически проведен принцип обратных токов. Кроме того, от магнитного влияния разрядного тока магнитная система защищена панцирями. Асимметрия тока в E может вызвать отклонение магнитов. Величину этого отклонения можно контролировать, если, повысив давление газа в трубке или отклонив катодный поток, уничтожить отклонение гальванометра G и, следовательно, устранить влияние катодного пучка на магнит. При разрядном токе в 0.1 а рассматриваемое отклонение никогда не превышало 20 делений; измерения же производились при токе в 10^{-3} а, так что эта ошибка меньше точности отсчета (0.2 деления шкалы).

Наконец, ток, нагревающий катод, несмотря на последовательно проведенную систему параллельных проводов, вызывал некоторое отклонение — от 2 до 5 делений при 3 а. Так как этот ток при включении разряда изменялся не более, чем на 0.05 а, то и его влияние не превышало 0.1 деления.

Таким образом, можно было ожидать, что в пределах точности отсчета отклонение магнитов должно соответствовать току, указываемому гальванометром G .

Для градуировки на место трубы W вставлялась прямолинейная проволока, по которой проходил ток от аккумулятора, измеряемый тем же гальванометром G . Устанавливалась как величина отклонения, соответствующего 1 делению гальванометра ($6 \cdot 10^{-6}$ а), так и направление, соответствующее потоку отрицательного электричества.

Градуировка была бы точной только в том случае, если бы проволока воспроизводила катодный пучок. В действительности могли иметь место погрешности:

- 1) вследствие того, что проволока обладает другим сечением и иным распределением плотности тока, чем катодный пучок;
- 2) в результате смещения проволоки из того положения, которое занимал пучок.

Величину возможной погрешности можно было оценить, передвигая проволоку между магнитами в тех пределах, которые могли иметь место. Разница не превышала 2%.

Если присоединить сюда еще непостоянство положения нуля в магнитной системе, которое не превышало 1 деления, то можно утверждать, что при отклонении магнитов на 50 делений шкалы ошибка не должна превышать 5%, на 20 делений — 10%.

НАБЛЮДЕНИЯ

В трубке наблюдались две различные формы разряда в зависимости от накаливания катода: тлеющий и дуговой разряд.

При первом сила тока была меньше 10^{-3} а; при втором — около 0.1 а.

1. Т л е ю щ и й р а з р я д. Вращая катод, изменяя его температуру или разрежение газа, можно получать отклонения гальванометра G от 0 до 15 делений (1 дел. соответствует $6 \cdot 10^{-6}$ а). Отклонение магнитной системы остается в пределах 1 деления, если отклонения гальванометра не наблюдается, хотя разрядный ток и проходил. Одновременно с появлением отклонения гальванометра наблюдается и вращение магнитной стрелки, доходящее до 50 делений. Оба отклонения при всех условиях остаются пропорциональными в пределах 10%. Так, например, был получен следующий ряд цифр (таблица).

Отклонение гальванометра G	Отклонение магнита M	M/G	
		измеренное	вычисленное по градуировке током
4.0	14	3.5	3.45
3.2	10	3.1	3.45
13.5	48	3.56	3.6
6	22	3.67	3.5
0.1	< 1	—	—
4	15	3.75	3.45

Колебания эти вполне объясняются как случайными ошибками: непостоянством катодного тока и механическими сотрясениями, так и систематическими: асимметрией катодного пучка. Однако они не превышают 10%.

При использовании вместо батареи высокого напряжения индукционной катушки можно было получать отклонения гораздо большие, однако не достаточно постоянные для количественных измерений: катодный поток достигал 170 делений гальванометра G (10^{-3} а), а вызванное им отклонение превышало 500 мм шкалы.

2. Дуговой разряд. Несколько повышая температуру катода, можно было перейти к сильно светящемуся разряду. Сила тока его определяется добавочным сопротивлением. Она подбиралась так, чтобы не перегорал катод, и составляла около 0.1 а. При этом разряде насос поддерживал разрежение, недостаточное для того, чтобы катодные лучи достигали электрода *F*. Отклонение магнитов в сторону, противоположную влиянию катодного пучка, достигало 10—20 делений.

При опытах со второй из описанных трубок удавалось и при этой форме получать достаточную пустоту, а указанное выше отклонение свести до 0.5 деления. В этих условиях при появлении отклонения в гальванометре и магнитная стрелка отклонялась на величину, соответствующую по градуировке току. Однако опасность сильного нагрева трубки не позволяла производить точные опыты. Точность не превышала 20%.

3. Градуировка шкалы. На место разрядной трубки помещалась стеклянная трубка, сквозь которую проходила проволока. Сила тока в ней измерялась тем же гальванометром *G*. Небольшое передвижение проволоки из центрального положения весьма слабо сказывалось на отклонении магнитов. Отклонение гальванометра и вращение магнитов оставались почти пропорциональными.

ВЫВОДЫ

Изложенные наблюдения устанавливают существование магнитного поля катодных лучей. Количественно это поле совпадает в пределах достигнутой точности (5%) с полем эквивалентного тока, несущего то же количество электричества. Таким образом, между потоком свободного электричества и токами в металлах нет никакой разницы по отношению к вызываемому ими магнитному полю. Отрицательные же результаты всех предыдущих работ вполне объясняются постановкой опытов.

Литература

1. Hertz H. Wied. Ann., 19, 78, 1883.
2. Rowland H. A. Amer. J. Sci., 7, 30, 1878.
3. Röntgen W. K. Wied. Ann., 35, 264, 1888; 40, 93, 1890.
4. Эйхенвальд А. Дисс. М., 1904.
5. Lorentz H. A. Enz. d. Math. Wiss., v. 5, Teil 2, № 13, 67, 1904.
6. Hertz H. Wied. Ann., 19, 782, 1883.
7. Geitler J. Ann. Phys., 5, 924, 1901; Sitz.-Ber. d. Wien. Akad., 110, 1 358, 1901.
8. Geitler J. Ann. Phys., 7, 935, 1902.
9. Klupathy E. Ann. Phys., 25, 31, 1908.

Данная работа представляет собой вторую часть магистерской диссертации А. Ф. Иоффе. Вместе с первой частью (см. стр. 26 наст. тома) она была опубликована в виде отдельной брошюры. Кроме того, статья была также напечатана в ЖРФХО, ч. физ., 43, 7, 1911 и в Ann. Phys., 34, 1026, 1911. Эта работа А. Ф. Иоффе завершила дискуссии о природе катодных лучей: измерения магнитного поля, осуществленные автором, окончательно доказали, что катодные лучи являются потоком электронов.

ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОВ И ВЛИЯНИИ НА НЕЕ ОБЛУЧЕНИЯ

С о д е р ж а н и е

Экспериментальная установка. Новое определение пьезоэлектрической постоянной Кюри для кварца.

ВВЕДЕНИЕ

После того, как в свое время было показано, что под воздействием X-лучей газы приобретают некоторую электрическую проводимость, которая сохраняется, постепенно уменьшаясь, в течение определенного времени даже после прекращения облучения, представилось интересным исследовать, не испытывают ли также очень плохие жидкие и твердые проводники аналогичного влияния X-лучей.

Эксперимент с парафином, о котором сообщалось во второй публикации В. Рентгена * об X-лучах, привел к результату, свидетельствующему о том, что приобретаемая благодаря облучению проводимость этого вещества была очень мала для того, чтобы ее можно было измерить примененными тогда средствами. Считалось также, что якобы найденное увеличение проводимости парафина за счет облучения основано на ошибке. Исследование, повторенное с помощью более подходящих средств, ставшее подтверждением и, соответственно, дальнейшим развитием опубликованных между тем работ Ж. Кюри, Беккереля и др., привело к результатам, которые можно было бы, пожалуй, истолковать как уменьшение сопротивления за счет X- и радиовых лучей. Однако в то время трудно было решиться на опубликование этих экспериментов, поскольку представлялось необходимым проведение предварительного исследования, которое должно было бы ответить на вопрос, насколько правомочно говорить об электропроводности рассматриваемых здесь изоляторов, обладающих проводимостью несомненно худшей, чем обычные газы при комнатной температуре. Именно в этом отношении и заключалась существенная ненадежность результатов, причина которой будет указана в дальнейшем.

Зарекомендовавшие себя благодаря своей простоте и часто используемые методы исследования электропроводности твердых тел, называемых изоляторами, сводятся к тому, что к проводящей обкладке плоскопараллельной пластинки изолятора подводится поддерживаемый постоянным потенциал, а затем по элек-

* См.: W. K. Röntgen. Sitzungsberichte d. Physik. med. Gesellschaft Würzburg, 11, 17, 1896; см. также: Ann. Phys. Chem., 64, 1, 1898.

торметру, подсоединенному к другой обкладке, наблюдают за ростом потенциала на этой обкладке и за его зависимостью от времени. Если поступать таким образом, то электрометр покажет следующее: сразу же после подачи напряжения возникает показание электрометра, вызванное главным образом электростатической индукцией второго рода. Такое показание только мешает определению электропроводности, и избежать его можно, если заземление электрометра снять только после подачи напряжения. Но делать это нужно по возможности сразу же, для того чтобы как можно полнее наблюдать сопутствующие наведению заряда процессы. Эти процессы становятся заметными благодаря наступающему сразу же после изоляции электрометра движению иглы, которое происходит в большинстве случаев в том же направлении, что и вследствие индукции.* Такое движение, как правило, со временем становится медленнее, но часто остается заметным даже через недели и месяцы.

Это поступление электричества к электрометру может быть обусловлено металлической или ионной проводимостью в среде; но можно назвать еще и другие причины, и поэтому по таким данным нельзя безоговорочно получить представление о величине электропроводности пластинки. Электричество к электрометру может, например, поступать обходными путями: возможно, по влажной поверхности пластинки или через окружающий ионизированный воздух; возможно, что медленно растекающийся заряд на свободной от обкладки части пластинки создает наводку на обкладку, связанную с электрометром, или большой заряд, обусловленный напряжением во много сотен вольт, во время эксперимента не оставался достаточно постоянным, в связи с чем изменялся и индуцированный заряд. Такие или подобные им причины могут и должны быть исключены тщательным подбором экспериментальной установки. Однако одна возможность все же не поддается при этом непосредственному исключению, и в том состоит всесторонне ощущаемый недостаток метода: наблюдаемое поступление электричества к электрометру может быть частично или даже целиком обусловлено образованием так называемого остаточного заряда. Кроме того, при таких экспериментах, проводимых в процессе облучения или сразу же после него, следует помнить, что внутри заряженной кристаллической пластинки может происходить вызванное, по-видимому, облучением продолжительное изменение, которое способно влиять на заряд, наведенный на соединенную с электрометром обкладку, и тем самым при определенных обстоятельствах создавать ложное представление о наличии проводимости.

Точно так же можно дать различные объяснения и упомянутому уменьшению со временем поступления электричества к элек-

* Как заметил Ж. Кюри, исключение имеет место, например, при условии, когда кварцевые пластинки сошлифованы параллельно оси.

трометру. Оно может быть связано с постепенно образующимися плохо проводящими слоями в пластинке,* с уменьшением проводимости материала вообще,** электрометрической (или какой-либо иной) поляризацией, некоторым уменьшением образования остаточного заряда и т. д.

Следует упомянуть также, что такая же неопределенность возникает, если речь идет об объяснении результатов наблюдений, получаемых в том случае, когда продолжительно соединенная с источником электричества обкладка переключается на землю. Тогда электрометр после исчезновения наведенного электрического заряда показывает уменьшающееся со временем поступление электричества, не равнозначное тому, которое поступает к электрометру при зарядке.

Представление о том, какую ошибку привносят эти процессы при определении проводимости твердых изоляторов, можно получить, между прочим, на основе следующих данных. Ж. Кюри в своей большой работе по проводимости изоляторов [3] определяет, по его собственному признанию, совершенно произвольно в качестве меры электропроводности подводимое в единицу времени количество электричества, начиная отсчет через минуту после приложения напряжения к электрометру. Ф. Браун [4], напротив, придерживался того мнения, что в его исследованиях по электрическим свойствам каменной соли существовала необходимость в 20-часовой зарядке, для того чтобы получить постоянный по величине ток, который мог бы служить мерой для определения электропроводности. Оценивая эту ситуацию, не только желательно, но и необходимо до опубликования многих уже в течение нескольких лет обнаруженных нами случаев воздействия облучения на твердые изоляторы исследовать, какую роль играет проводимость, остаточный заряд, поляризация и т. п. в упомянутом выше эксперименте, и, если возможно, измерить вклад этих параметров в каждом отдельном случае. Эту программу можно было бы реализовать для некоторых кристаллов*** относительно удовлетворительным образом, особенно для известняка и каменной соли, и в дальнейшем об этих экспериментах и о влиянии облучения должно быть подробно сообщено. Некоторая часть исследований известняка (в кратком изложении) уже была опубликована [6].

В первой части этого сообщения будут описаны экспериментальная установка и приборы; кроме того, в ней будет изложен

* Существование таких слоев доказал ранее Е. Варбург в стекле при высоких температурах [1].

** Это было найдено Г. Герцем для бензина [2].

*** Непосредственный повод к исследованию кристаллов был связан с успехами, достигнутыми А. Иоффе, когда он при исследовании упругого последствия кварца по совету Рентгена облучил кварц и тем самым смог устранить возникающие при его изгибах пьезоэлектрические напряжения, создающие ложное представление о наличии упругого последствия [5].

новый метод определения так называемой пьезоэлектрической постоянной Кюри для кварца — величины, знание которой важно также и для наших исследований по электропроводности.

А. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА. ПРИБОРЫ

Метод определения электропроводности плохих изоляторов, описанный на стр. 91, был также применен и нами. С помощью схематического рис. 1 можно себе представить расположение приборов и т. п. K_1 и K_2 — металлические ящички, которые будут далее описаны подробнее. Внутри них располагаются исследуемые кристаллические пластинки. Пунктирные линии, выходящие из обоих ящичков и расположенного между ними места, обозначенного буквами PQ , и идущие к переключателям 3, 4 и 5, обозначают тщательно изолированные с помощью парафина и воздуха проводники. Точно так же их обозначают линии, идущие от этих переключателей к номерам 1, 2, 7, 8 и квадрантному электрометру QE . Все сплошные линии на рисунке представляют, наоборот, заземленные проводники. LC изображает очень точно изготовленный воздушный конденсатор емкостью 0.01529 мкф, о котором далее еще будет сказано. GC является магазином емкостей фирмы Сименс—Гальске с суммарной емкостью 1 мкф. E_1 обозначает кадмиевый нормальный элемент. Все детали схемы закреплены на полочках и размещены в большом шкафу $ABCD$ высотой 2 м, шириной 1.6 м и глубиной 1.1 м, сделанном из крепкого деревянного каркаса, закрытого со всех сторон спаянными листами из белой жести; доступ в этот шкаф легко осуществляется через дверь T . Этот тщательно заземленный по всем деталям шкаф защищает содержащиеся в нем элементы от электростатических помех,* воздушных потоков и резких изменений температуры, которые, например, очень вредны для электрометра, а также и от пыли; во многих отношениях он вполне оправдал себя.

Все проводящие и лишь кратковременно используемые соединения осуществлялись переключателями W_1 и W_5 , которые с помощью заземленных штоков легко мог приводить в действие находящийся вне жестяного шкафа оператор B . Обычно все штоки как можно глубже продвинуты в шкаф. Благодаря этому осуществлено соединение у переключателей 2, 3, 4 и 5; следовательно, как электрометр, так и ящички K и подходящие к PQ проводники оказываются заземленными. Если электрометр нужно изолировать, то вытягиванием штока W_2 разрывают цепь переключателем 2. Если же нужно отсоединить от земли один из трех проводников, соединенных с K или PQ , и соединить его с электрометром, то вытягивается один из соответствующих штоков W_3 , W_4 или W_5 . Тем самым разрывается соединение по 3, 4 или 5-му переключателю и устанавливается соединение в местах 3,

* Сравни, однако, со стр. 102.

Каменная стена

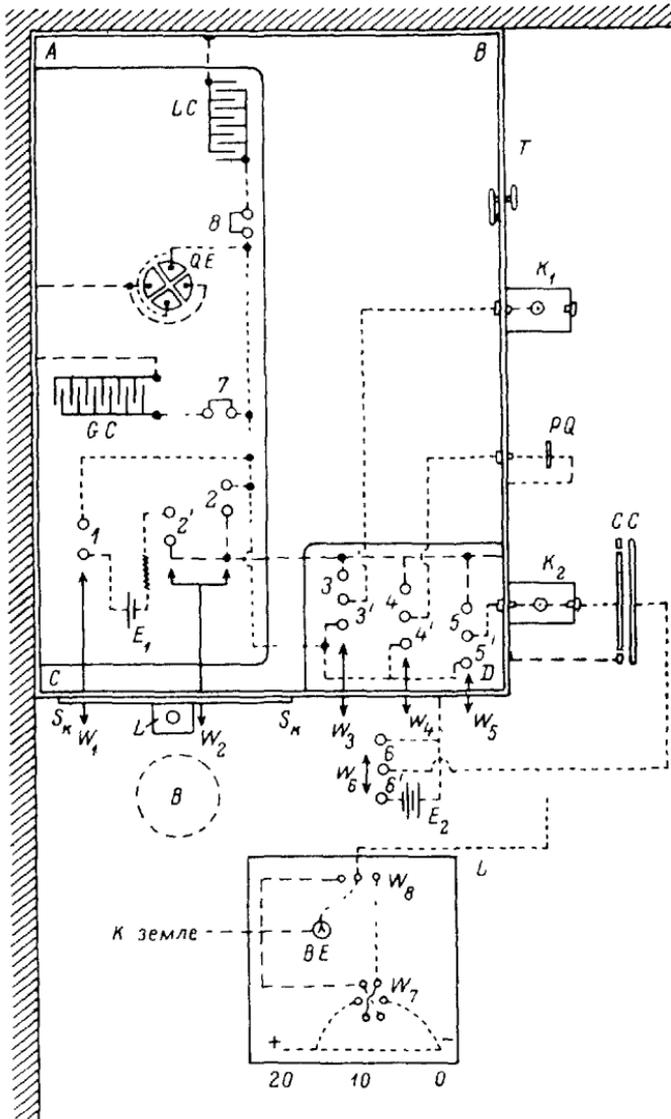


Рис. 1.

4 или 5. Если оттянуть шток W_1 , соединенный с переключателем 1, то положительный полюс нормального кадмиевого элемента E_1 , изолированный в обычном состоянии, соединится с квадрантным электрометром. Во избежание короткого замыкания элемента его отрицательный полюс, который обычно изолирован, заземляется (с помощью 2) только после того, как вытягиванием штока W_2 электрометр отсоединяется от земли.

Для включения и выключения конденсаторов LC и GC служат медные коромысла 7 и 8. Все переключатели своими нижними

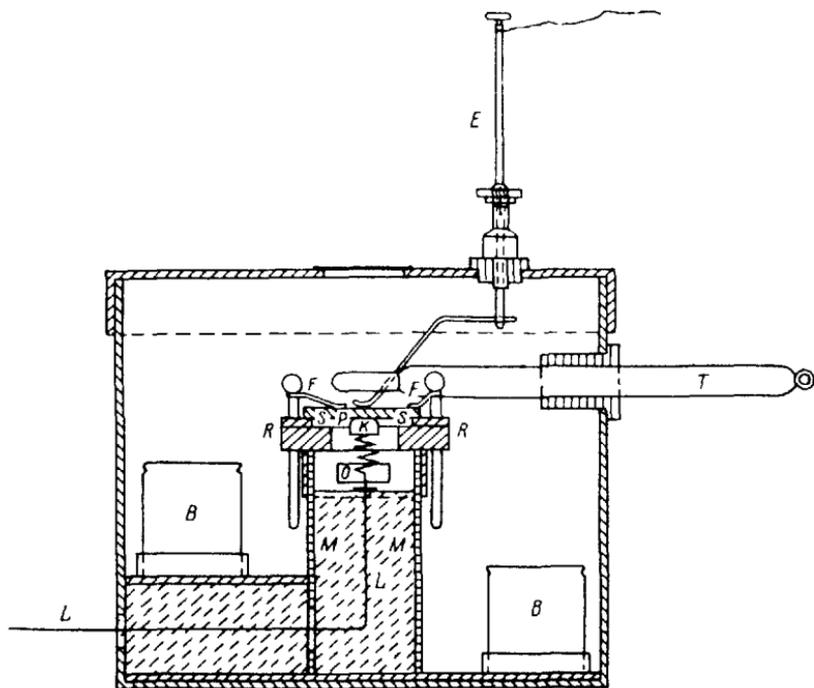


Рис. 2.

металлическими частями вплавлены в блоки из парафина с высокой температурой плавления, которые в свою очередь винтами прикреплены к полочкам. Ртуть находится в тигельках из амальгамированной меди, вплавленных в парафин. Хорошо амальгамированные медные коромысла и провода осуществляют соединение со ртутью. Необходимо часто прочищать эти контакты, так как из-за образующейся частично окисленной амальгамы при перекидке переключателей могут создаваться небольшие количества электричества. О безукоризненном функционировании переключателей можно говорить в том случае, если при переключении их на электрометр, нагруженный на небольшую емкость, не обнаружится даже малейшего (0.1 деления шкалы) отклонения.

Так как все рассматриваемые проводящие соединения были изготовлены достаточно основательно, то никогда не обнаружилось изменений их емкости.

К схематическому рисунку экспериментальной установки, используемой для исследования электропроводности наших кристаллов, следует добавить еще ту часть, которая служит для определения пьезоэлектрической постоянной Кюри. Проводник, ведущий к ящичку K_2 , для этой цели изолирован; он ведет к пластине конденсатора Кюри CC , имеющей заземленное защитное кольцо; вторая пластина может, как это легко понять из рисунка, с помощью переключателя W_6 , либо быть заземленной, либо соединяться с одним полюсом батареи нормальных кадмиевых элементов,

в то время как другой ее полюс заземлен. В дальнейшем к этим приборам мы еще вернемся.

Необходимо теперь описать отдельные части установки.

Ящички K_1 и K_2 , в которых размещаются кристаллические пластинки, изготовлены из цинковой жести толщиной 0.2 см, высотой 10 см, шириной 8 см и глубиной 12 см* и имеют легкую снимаемую крышку с заходящими на ящик краями (рис. 2). Они привинчены к большому цинковому шкафу на высоте, соответственно, 105 и 120 см от пола, имеют с ним хороший контакт и за счет этого заземлены.

На дне ящичков имеются хорошо подогнанные цинковые пластины, к середине которых припаян кусок латунной трубы MM . На верхний конец такой трубы с помощью затвора с защелкой можно насадить крепкую четырехугольную рамку RR из латуни, служащую для фиксации исследуемой кристаллической пластинки P .

Для установки указанной пластинки рамку вынимают из ящичка. Тогда можно удобно разместить на ней пластинку с предусмотренными контактами таким образом (рис. 3), чтобы защитное кольцо SS пластинки легло на эту рамку и после установки в ящичек сохранилось заземление; коллекторная обкладка, охваченная защитным кольцом, остается изолированной. Для закрепления пластинки служат четыре расположенные по углам рамки стальных штифта с пружинящими латунными полосками F на них. Прижимом этих штифтов, аналогично тому, как это делается при фиксации предметных стекол микроскопов, удастся надежно

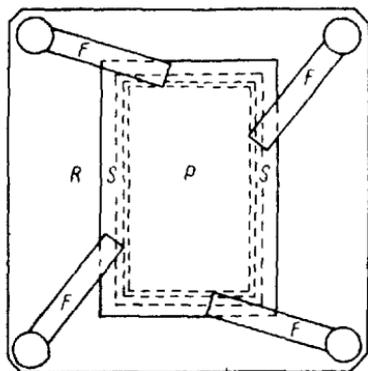


Рис. 3.

* Другие формы, предназначенные для специальных целей, будут описаны в соответствующих местах.

и без повреждений закреплять довольно хрупкие пластинки. Во избежание контакта верхней обкладки пластинки с пружинами, который привел бы к ненужному заземлению, на эти пружины надеты кусочки черного резинового шланга.

Для того чтобы заряжать верхнюю обкладку постоянным напряжением от незаземленного полюса батареи маленьких аккумуляторов, в крышку ящичка вставлен вертикально передвижаемый и фиксируемый винтом латунный штифт *E*, изолированный от нее резиной. На его нижнем конце закреплена металлическая пружина, которая после закрытия ящичка крышкой контактирует с верхней обкладкой пластины.

Застекленное окно в крышке облегчает проведение этой операции.

Нижняя обкладка пластины должна теперь соединиться с электрометром. Это достигается с помощью маленького металлического колпачка *K*, который напаянной на него спиральной пружиной прижимается к обкладке. Пружина соединена с входным проводником электрометра, который закреплен по оси упомянутого латунного цилиндра при помощи застывшего парафина. Приняты меры к тому, чтобы при установке рамки, несущей кристаллическую пластинку, за счет сжатия пружины не возникало трения о парафин и, как следствие, электрических зарядов.

Особая аккуратность должна быть проявлена по отношению к металлическим деталям, контактирующим друг с другом только за счет легкого прижима; в связи с этим они должны быть тщательно очищены. В таких случаях соприкасающиеся участки изготовлялись из платины.

С другой стороны, там, где это было необходимо, например для достижения как можно лучшей изоляции, на полоске между защитным кольцом и коллекторной пластиной внутри ящичков удалялась влага с помощью концентрированной серной кислоты, наполнявшей два сосуда *B*, поставленных в ящички. Для достаточного воздухообмена в пространстве под кристаллической пластинкой в верхней части латунного цилиндра устроено отверстие *O*. Благодаря этим мерам всегда, даже при влажном комнатном воздухе и к тому же еще при относительно гигроскопичных кристаллах, например таких, как каменная соль, удавалось обеспечить превосходную изоляцию.

Упомянутое окошко в крышке ящичка служило не только для того, чтобы посмотреть вовнутрь, но и, при случае, для облучения установленной кристаллической пластины. Если применялся ультрафиолетовый свет, то стекло заменялось кварцевой пластинкой. Для этих же целей служило и второе окошечко, расположенное на боковой стенке на высоте размещения кристаллической пластинки.

Термометр *T*, шкала которого имела цену деления 0.1 град., легко вставлялся и вынимался, причем обеспечивалась удовлетво-

рительная герметизация; ртутный шарик в большинстве случаев размещался непосредственно над кристаллической пластинкой, и таким образом контролировалась температура пластинки. Как правило, комнатная температура всегда достаточно долго сохранялась относительно постоянной. Вентилятор, установленный в большом и высоком лабораторном помещении, несомненно, способствовал этому. Благоприятной для температурного режима была также и значительная толщина стекол ящичков.

Для подведения постоянно сохраняющегося потенциала к верхней обкладке кристаллической пластины, электропроводность которой надлежало исследовать, применялась высоковольтная батарея, состоящая из 1000 последовательно соединенных аккумуляторов; соответствующими переключениями можно было постепенно, через каждые 100 в. регулировать величину напряжения приблизительно до 2000 в. Рис. 1 достаточно отчетливо показывает, как с помощью переключателей W_7 и W_8 на проводник L , который надо представлять себе подведенным к верхней обкладке кристаллической пластинки в 1-м (или во 2-м) ящичке (рис. 2), может быть подан положительный или отрицательный заряд, а также подключен потенциал земли.

Особенно часто в экспериментах по определению электропроводности применялся переключатель W_8 , который из этих соображений нужно было расположить удобно относительно занимаемого оператором места. В результате время, необходимое для осуществления переключений напряжения на верхнюю обкладку пластинки и на электрометр (соединенный с нижней обкладкой), которые производятся вытягиванием штока W_2 , составляет всего лишь 1 сек., что можно весьма точно измерить.

Измерение напряжения батареи производилось электрометром Брауна BE с ценой делений в 100 в, градуированным по электрометру Томсона. К постоянству этого напряжения в определенных случаях предъявлялись высокие требования, о чем свидетельствует следующий пример. При исследовании каменной соли нужно было измерить количество электричества, прошедшего через кристаллическую пластинку, электрометром, не нагруженным емкостью конденсаторов, который давал показания в 0.6 делений шкалы за 4 мин., причем это показание должно было быть снято с точностью до 0.1—0.2 делений. Возник вопрос, в какой мере допустимо в этом случае изменение приложенного напряжения приблизительно в 1580 в с тем, чтобы из-за наводки не возникло дополнительного отклонения от 0.2 делений. Предварительный эксперимент показал, что при приложении напряжения в 1 в на верхнюю обкладку наводится количество электричества, которое на электрометре, соединенном с этой обкладкой и изолированным от земли, дает отклонение в 5.1 деления. В соответствии с этим на верхней обкладке пришлось изменить напряжение на 0.4 в, для компенсации отброса стрелки на 0.2 деления. Следовательно, в течение упомянутого времени наблюдения (4 мин.)

напряжение 1580 в должно быть постоянным по меньшей мере с точностью до 0.04 в. Батарея, отбор тока от которой ничтожно мал, почти всегда удовлетворяла этому условию, несмотря на то что проработала уже почти 12 лет. После новой зарядки аккумуляторов к экспериментам, разумеется, нельзя было приступать до тех пор, пока начальный быстрый спад напряжения не исчезал и не устанавливалась пологая часть кривой разрядки.

Более значительные трудности возникли при изготовлении контактов высоковольтной батареи, которые должны были длительное время (по много дней) сохраняться в хорошем состоянии. При экспериментах только что описанного типа, когда приложенное напряжение длительное время нельзя прерывать (а такой перерыв был бы необходим для чистки контактов), удавалось находить выход из положения только за счет того, что я предварительно обрабатывал все окунаемые во ртуть контакты батареи раствором нитрата ртути — известным средством для амальгамирования медных проволок и т. п. Тем самым устранялась возможность появления во время наблюдений сдвига указателя электрометра и его колебаний, которые при ничтожно малой емкости системы ²легко могут достигать величины от 0.5 до 1 деления.

По-видимому, небезынтересно упомянуть еще и о том, что могут иметь место очень небольшие изменения емкости заряженной до высокого потенциала кристаллической пластинки, которые приводят к дополнительным отклонениям электрометра. Такое изменение, например, может возникнуть в следующем случае: по соображениям, которые будут изложены далее, верхняя обкладка упомянутой выше пластинки из каменной соли представляла собой жидкость, которая при определенных условиях могла растворять каменную соль. Имея в виду приведенный пример, можно задаться вопросом, в какой мере допустимыми являются изменения толщины пластины из каменной соли, заряженной до 1580 в. При этом ее исходная толщина равна 0.21 см, а в течение тех 4 мин., пока происходит растворение или выкристаллизация, показание электрометра не должно превышать 0.2 деления. Оказывается, что в этих условиях толщина может измениться не более, чем на 0.05 мкм! Даже такое сложное требование можно выполнить соответствующим выбором жидкости.

Для измерения времени использовался секундный метроном, приводимый в действие нормальными часами Рифлера, а кроме того, повешенные над шкалой электрометра в большом жестяном шкафу хорошие карманные часы с секундной стрелкой.

Воздушный конденсатор (LC , рис. 4) характерен как абсолютно свободный от образования остаточного заряда; для наших целей он был сконструирован много-много лет тому назад по аналогии с конденсатором Томсона «Airleyden» с особым учетом требования отсутствия остаточного заряда, превосходной изоляции,

стабильности и т. п., и изготовлен в мастерской Зиденкопфа в Вюрцбурге. Емкость его была предварительно определена сравнением со слюдяным конденсатором Сименса (GC , рис. 1) и приблизительно равнялась 0.0150 мкв. Осуществить более точное измерение слюдяной конденсатор не позволил, во-первых, потому, что не были известны более точные значения его емкостей и, во-вторых, из-за обусловленной возможным образованием остаточного заряда ненадежности измерения. Поскольку, однако, особенно для нового определения пьезоэлектрической постоянной Кюри для кварца необходимо было знать более точно значение емкости воздушного конденсатора, на втором экземпляре конденсатора произвели мостовое измерение, по Максвеллу, на установке М. Вина со струнным прерывателем и вибрационным гальванометром. В частности, один раз измерение проводилось путем сравнения с нормальной индукционной катушкой, изготовленной Г. Зиденкопфом по указаниям М. Вина и им же опробованной, а затем по числу колебаний нормального камертона. При этом в обоих случаях использовали выверенное в Палате мер реостатное сопротивление.* Оба измерения дали хорошо совпадающие результаты, среднее значение которых составляло 0.01520 мкф; у этой величины последний десятичный знак дан с точностью до 5 ед. В связи с тем, что сравнение обоих воздушных конденсаторов показало, что отношение емкости использованного в моих экспериментах конденсатора к выверенному составляло 1.006 : 1.000, то ее следует считать равной 0.01529 мкф.

Нормальный кадмиевый элемент E , соединяемый переключателями W_1 и W_2 с электрометром, служил различным целям. К ним относятся определение и контроль чувствительности электрометра по напряжению, которое нужно было часто проводить. Далее он использовался для подведения заряда в цепь электрометра и связанные с ней проводящие участки с тем, чтобы по изменению во времени после отсоединения элемента можно было бы судить о качестве изоляции. Другие применения элемента E будут приведены по ходу описания работы. Элемент выбирался из большого числа экземпляров, которые изготовлялись в институте с требуемой тщательностью по инструкции (всегда с насыщенным раствором сульфата кадмия) и проверялись по величине эдс с помощью фирменного элемента Вестона. Еще одно более надежное испытание, которое в основном дало те же результаты, было проведено позднее (см. стр. 126).

Квадратный электрометр Томсона QE от Уайта из Глазго, включенный по квадратной схеме, долгое время был установлен на прочной, прикрепленной к стене деревянной полке; однако, поскольку выяснилось, что полка под влиянием изменений влажности воздуха несколько деформировалась и это искажало нуле-

* Эти тщательные измерения проведены г-ном О. Шлепкером, кандидатом физических наук, которому выражаем нашу признательность.

вое положение указателя, ее заменили мраморной пластиной на железных консолях.

Отсчет показаний электрометра проводился объективным способом; для этого перед узким отверстием большого жестяного шкафа (L , рис. 4) устанавливалась в заземленном металлическом кожухе лампа накаливания с прямой накальной нитью и над ней по возможности в узком вырезе жестяного шкафа была вделана полоска из матового стекла S_k с миллиметровыми делениями. На этой полоске оператор, находящийся на своем месте B вне шкафа, мог хорошо наблюдать достаточно резкое изображение накаленной угольной нити. Расстояние зеркала от шкалы в последних экспериментах достигало 93.5 см, и в этих условиях от 1.0184 в напряжения на квадрантах при нормальном напряжении на указателе, контролируемом томсоновской схемой, получали отклонение приблизительно на 150 делений.

Существенными являются и условия колебаний иглы, поскольку некоторые часто повторяющиеся наблюдения проводились нами с движущейся иглой.

Период колебаний и условия затухания иглы при одинаковой загрузке сосудов в электрометре концентрированной серной кислотой (приблизительно при 18°) зависят от того, нагружена ли пара квадрантов емкостью или нет. В первом случае период колебаний, если произведено заземление, составлял 2.4 сек., во втором, когда с квадрантной парой соединялись только обычно применяемые провода, был равен 1.4 сек. Затухание в первом случае заметно сильнее, чем во втором. Так, например, при заземлении после отклонения стрелки на 69 делений уже третье колебание дает отклонение в 7 делений, в то время как при отсоединенной квадрантной паре после 69 делений 7 делений отмечаются только после девятого колебания.

Более точные данные для так называемого декремента затухания привести нельзя, поскольку выяснилось, что он зависит еще и от амплитуды — вероятно, из-за устройства колеблющегося тела (наверху игла, которая тормозится воздухом и электрическим полем, внизу платиновый стержень, который тормозится жидкостью, и оба связаны волластоновой нитью). Можно сказать только, что в первом случае декремент затухания был приблизительно равен 2.1, а во втором — приблизительно 1.3. Непосредственное наблюдение показало потом, что после постоянного отклонения на 100 делений, создаваемого приложением напряжения, требовалось длительное (в течение 20 сек.) заземление для успокоения колебаний в пределах 0.1—0.2 деления шкалы.

Электрометр иногда использовался и для определения напряжений, но главное его применение — измерение количества электричества. В первом случае (а также часто во втором случае, например при непосредственно за этим описываемым новым определением пьезоэлектрической постоянной Кюри для кварца) отсчеты производились по неподвижной стрелке: неточность при

этом не превышала 0.1 деления. В экспериментах по определению электропроводности привычным стало производить отсчет по электрометру при подвижной стрелке во время подведения электричества к электрометру; при увеличении скорости движения стрелки точность отсчета, конечно, уменьшалась по сравнению с отсчетом при неподвижной стрелке; кроме того, приходилось исследовать, какое значение нужно приписывать мгновенному положению движущейся иглы. Этот вопрос был весьма исчерпывающим образом рассмотрен О. М. Стюартом [7]; к нему мы еще вернемся позднее.

В случае таких экспериментов, при которых квадрантная пара и связанные с ней проводники были длительное время (иногда до 5 мин.) изолированными, оказывалось часто, что без какой-либо видимой причины игла медленно смещалась, причем всегда в сторону, соответствующую увеличению положительного заряда. С этим нельзя было не считаться, если учесть, что при помощи электрометра производились измерения очень малых количеств подводимого электричества. Причина такого возмущения, величина которого никогда не менялась внезапно, а только медленно увеличивалась или уменьшалась со временем, кроется, по-видимому, в ионизации воздуха в электрометре. В результате положительный заряд переносился от иглы электрометра, находящейся под потенциалом около 1000 в, на квадранты. Кроме того, находящиеся в большом жестяном шкафу проводники, идущие к электрометру, приобретают небольшой медленно возрастающий положительный заряд, величина которого в разное время может быть различной. Этот источник погрешности, возникающий, по-видимому, из-за ионизованного воздуха, удалось к концу экспериментов устранить, поместив проводники и переключатели в особую заземленную металлическую защиту.

Другая, не очень большая, погрешность была связана с упругим последствием подвески иглы, которое при больших и длительных отклонениях становится заметным, приводя к смещению на несколько десятых деления шкалы.* Для стабильности нуле-

* Определенный практический интерес может представлять следующее наблюдение. В процессе работы однажды возникло небольшое временное отклонение иглы электрометра, когда квадрантная пара с соответствующими проводниками и т. п. была изолирована, а на каком то участке стены комнаты, находящемся вне жестяного шкафа, на которой была закреплена полка электрометра, возникло слабое трение. Это место могло быть удалено на несколько метров от электрометра и даже находиться в соседней комнате. Так как электрометр со всех сторон был окружен большой жестяной заземленной оболочкой шкафа, наблюдаемое отклонение нельзя было объяснить прямым электростатическим воздействием от подвергающегося трению места. После некоторых наблюдений было найдено следующее объяснение: за счет трения стена электризовалась (все это было зимой), возникший заряд растеклся по стене во всех направлениях, достигая железного болта, которым крепилась полка электрометра, и заряжал ее. В то время полка была еще деревянной, и случайно не было никаких металлических соединений между

вого положения, безусловно, необходимо, чтобы в серной кислоте, находящейся в электрометре, не возникало никаких потоков за счет различий в температурах.

Кроме того, серную кислоту периодически нужно основательно перемешивать.

Для испытания изоляции электрометра и связанных с ним проводников проще всего подать с помощью находящегося в схеме переключателя W_1 заряд от нормального элемента, а затем после отключения элемента наблюдать по показаниям иглы электрометра за изменением этого заряда во времени.

Калибровка электрометра сводилась к определению значения деления шкалы в вольтах или, соответственно, в единицах *CGS*.

В первом случае к квадрантной паре электрометра, имеющего на игле нормальный заряд, последовательно прикладывалось напряжение:

- а) одного элемента Кларка при 12°C , т. е. 1.43416 в;*
- б) одного кадмиевого элемента при 12°C , т. е. 1.0186 в;
- в) одного элемента Кларка, одного кадмиевого элемента при 12°C , т. е. 0.4155 в.

При этих напряжениях и при нулевом положении на шкале, соответствующем 17.0 делениям, были получены следующие отклонения (расстояние от зеркала 93.5 см):

Наблюдение	— Расчет
а) 216.5	211.9
б) 150.5	150.5
в) 61.3	61.4

Из этих и аналогичных экспериментов вытекало, что в тех случаях, когда нет необходимости в точности, превосходящей 1%, а отклонения не очень отличаются от приведенных в пунктах б) и в), можно допустить существование пропорциональной зависимости между напряжением и отклонением; при этих условиях получается, что 1 деление соответствует в среднем 0.00678 в.

Несколько более длительные исследования нужно провести для калибровки шкалы в электростатических единицах *CGS*. Сначала сообщим о следующих наблюдениях, которые показывают, что при таких экспериментах между подведенными количествами электричества и отклонениями указателя можно принять пропорциональную зависимость, если к квадрантной паре подключена большая емкость (0.01529 мкф). Этот результат и следо-

вземленным жестяным шкафом и проходящим сквозь его стенку болтом. Заряженная полка создавала наводку на изолированные проводники электрометра и вызывала отклонение.

* Этот элемент Кларка, приобретенный у фирмы «Гартман и Браун» более 12 лет тому назад, давал в компенсационной схеме при сравнении с элементом Вестона приведенную выше эдс, несколько меньшую, чем у нормального элемента. Сравни с результатами более позднего измерения на стр. 126.

вало ожидать в соответствии с приведенными выше данными калибровки по напряжению.

Квадрантная пара подключалась к воздушному конденсатору емкостью 0.01529 мкф и одной обкладке пьезокварца Кюри. При заземленной системе определялось нулевое положение электрометра, затем заземляющий провод отключался и пьезокварц нагружался грузом порядка 2200 г. После того как игла электрометра успокаивалась, наблюдали за положением светового указателя и тем самым измеряли отклонение электрометра, вызванное определенным количеством пьезоэлектричества. Поскольку все элементы схемы были хорошо изолированы, это наблюдение можно было провести спокойно и с большой точностью. Затем последовательно производились следующие операции: отключение пьезокварца от проводов электрометра, заземление пьезокварца, снятие груза, отсоединение от земли и повторное соединение с электрометром. После этого производился отсчет нового положения светового указателя, которое должно было быть меньше предыдущего (на несколько десятых деления) из-за стока заряда на землю при заземлении пьезокварца. Затем следовала нагрузка кварца грузом того же, как и ранее, веса и определение получающегося отклонения электрометра и так далее, пока не получится достаточное количество отклонений иглы.

Таким образом, по трем хорошо согласующимся между собой экспериментам получились следующие друг за другом отклонения, вызванные одинаковыми количествами электричества:

40.4	39.9	40.0	40.8	Сумма	161.1 *
				Среднее	40.3

То обстоятельство, что второе значение меньше первого, а четвертое — больше третьего, не связано ни с какой ошибкой, поскольку следующие друг за другом отклонения существенно различны. Это различие, конечно, будет учтено, когда в этом появится необходимость, но в ряде случаев достаточно, однако, как уже говорилось, допустить существование пропорциональной зависимости между количеством электричества и отклонением указателя.

Для определения цены деления в электростатических единицах CGS были определены емкости квадрантной пары со всеми подводными проводами, так же как и с другими, связанными с ними проводниками. При определении емкости квадрантов следует учитывать, что из-за отклонения иглы на квадрантной паре меняется количество электричества, наводимого от заряженной до высокого потенциала иглы, что воспринимается как кажущееся

* Значения относятся к случаю нормального заряда иглы электрометра и положению нуля на 15.0 делений шкалы. На заряд, возникающий из-за наложения напряжения на пьезокварц за счет его электрической деформации, здесь обращать внимания не следует.

увеличение емкости. Из рассуждений Томсона [8], Ф. Хармса [9], О. М. Стюарта [7] вытекает, что при определенных, в данном случае хорошо выполняемых, условиях эффективная емкость квадратной пары вместе с подводкой может быть представлена как $C+a$, где C — емкость квадратной пары с подводкой и емкостями соединительных элементов в случае, когда игла длительно находится в состоянии покоя, а все соседние с квадратной парой и т. п. проводники заземлены или связаны с достаточно большой емкостью; a — величина, зависящая от остающихся неизменными размеров установки и от потенциала иглы, т. е. некая постоянная величина при неизменном значении этого потенциала.*

Для приблизительной оценки a мы воспользовались следующим наблюдением. К квадратной паре подключали упомянутый уже воздушный конденсатор емкостью 13 760 см. После предварительного заземления этой системы ее изолировали, а затем один раз длительно, а другой раз — очень кратковременно (по сравнению с периодом колебаний иглы) заряжали подачей напряжения от кадмиевого элемента. Оба раза измеряли вызванные этим отклонения. В первом случае получалось 150 делений, во втором — 1.5 деления — эти величины были усредненными по многим значениям, но отличались от измеренных не более, чем на 0.1 деления. Если обозначить соответствующие этим отклонениям напряжения через V и V_1 , то должно быть:

$$VC = V_1(C + a), \text{ откуда } \frac{a}{C} = \frac{V - V_1}{V_1}.$$

Подставив для V и V_1 измеренные отклонения, получили $\frac{a}{C} = 0.010$. Но известно, что емкость воздушного конденсатора по сравнению с емкостью квадратов с подводками проводами очень велика и, следовательно, для приблизительной оценки a можно смело принять для C значение 13 760 см. Тогда получается, что при нормальном заряде иглы $a = \pm 140$ см.

Для предварительной оценки приближенного значения емкости квадратов C_0 мы проделали эксперимент, аналогичный только что описанному, но убрали воздушный конденсатор, так что учету подлежали только емкость квадратной пары и подводных проводов.

После каждого подведения напряжения от кадмиевого элемента получались следующие показания:

$$\begin{array}{ccccccc} 150.5, & 40.5, & 30.0, & 22.0, & 16.0, & 11.5. \\ V & V_1 & V_2 - V_1, & V_3 - V_2, & V_4 - V_3, & V_5 - V_6. \end{array}$$

* Вывод о том, что значение a не совсем независимо от отклонения электрометра (по крайней мере, нашего) следует из экспериментов, аналогичных описываемым, но с меняющейся от опыта к опыту емкостью. Более детальное обсуждение этого вопроса, однако, не считается сейчас целесообразным.

Под показаниями подписаны соответствующие напряжения в принятых выше обозначениях. Разность $V_2 - V_1$ и т. п. означает прирост, приобретаемый после показаний V_1 , соответственно, V_2 и т. д. при кратковременном приложении напряжения V .^{*} Снова получаем:

$$\frac{a}{C_0} = \frac{V - V_1}{V_1},$$

где a означает ту же величину, что и выше, а C_0 — емкость квадратной пары с подводками. Подстановка результатов измерений дает:

$$\frac{a}{C_0} = 2.70,$$

и, следовательно, при $a = 140$ см, $C_0 = \pm 50$ см. Отсюда эффективная емкость квадратной пары с подводкой равна приблизительно 190 см.

Для получения несколько более точного значения этой емкости и, кроме того, величин емкостей прочих подлежащих учету проводов поступали следующим образом.

Источником электричества служил пьезокварц Кюри, который указанным на рис. 2 образом соединялся с квадратной парой и т. п. Определяли, какие требовались нагрузки на кварц для того, чтобы системы (в одном случае это был воздушный конденсатор $C = 13\,760$ см + квадратная пара + пьезокварц с соответствующей подводкой, в другом — квадратная пара + пьезокварц с соответствующей подводкой) зарядить до одинакового напряжения, измеряемого отклонением иглы на 40.8 делений. Получились веса, равные, соответственно, 2214 и 44.6 г. Поскольку отдельным исследованием, которое будет описано ниже, было установлено, что внутри такого диапазона нагрузок создаваемые количества пьезоэлектричества (e_1 и e_2) пропорциональны вызывающим их нагрузкам, то, обозначив через C_q емкость пьезокварца,^{**} можно подставить значения

* Эти значения $V_2 - V_1$ и т. п. для определения a/C_0 не нужны; они приведены дополнительно для того, чтобы дать приблизительное представление о поведении электрометра при постепенной подзарядке квадратов от источника электричества с неизменным напряжением. Максимально возможно точным измерениям, учитывая цели эксперимента, внимания не уделяли, что видно уже из округлений отсчетов до 0.5 деления.

** Во избежание недоразумений следует особо упомянуть, что C_q не является емкостью одной только кварцевой пластинки, а в эту величину входят еще и другие проводящие элементы схемы Кюри. Кроме того, нужно еще заметить, что при определении емкости кварцевых пластин в некоторых случаях (хотя и не в данном), например при точном измерении диэлектрической постоянной, нужно учитывать пьезоэлектрические свойства кварца. Поскольку и здесь игла электрометра имела нормальный заряд, то a имело то же значение, что и в предыдущих экспериментах.

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{2214}{44.6} = \frac{C_0 + a + C_q + 13760}{C_0 + a + C_q}$$

и получить, что

$$C_0 + a + C_q = 283 \text{ см.}$$

Для определения с помощью этой величины значения после отключения воздушного конденсатора путем нагрузки на пьезокварц добивались соответствующего показания на электрометре (91.4 деления). После этого при совершенной изоляции всех элементов схемы и осторожном обращении с соответствующими переключателями изолировали квадрантную пару от прочих проводящих элементов таким образом, чтобы имевшееся показание не изменялось; затем на короткое время заземляли пьезокварц и тем самым отводили собранное на нем и его подводках пьезоэлектричество. Когда же потом, после снятия заземления, соединяли пьезокварц с квадрантной парой, то показание на электрометре уменьшалось до 62.3 деления. Поскольку для поставленных задач оба показания электрометра спокойно можно считать пропорциональными напряжениям, то получается соотношение:

$$\frac{C_0 + a + C_q}{C_0 + a} = \frac{91.4}{62.3}$$

откуда с помощью приведенного выше значения следует, что

$$C_0 + a = 193 \text{ см.}$$

Эта величина хорошо совпадает с приближенным значением, найденным другим способом и указанным на стр. 105. Кроме того, мы получили:

$$C_q = 90 \text{ см.}$$

По только что описанному методу была также определена емкость C_k ящичка, применяемого для размещения кристаллов с подводящими элементами при исследовании их электропроводности (K_1 , рис. 1), и емкость C_p многократно применяемой при этом пластинки известняка. В соответствии со сказанным выше без дополнительных разъяснений должны быть понятными следующие данные из результатов экспериментов:

$$\frac{C_0 + a + C_q + C_k}{C_0 + a + C_k} = \frac{85.3}{60.0},$$

$$\frac{C_0 + a + C_q + C_k + C_p}{C_0 + a + C_k + C_p} = \frac{79.9}{58.0}.$$

Отсюда с использованием приведенных выше значений $C_0 + a$ и C_q получается

$$C_k = 21 \text{ см и } C_p = 21 \text{ см.}$$

Таким образом, мы получили теперь необходимые значения емкостей для того, чтобы перейти к первоначально намеченным определениям цены деления электрометрической шкалы в электростатических единицах. Однако прежде будет еще вкратце сказано об эксперименте, который может быть использован для контроля сообщенных выше результатов определения емкостей.

В упомянутый ящик K_1 , предназначенный для размещения кристалла, помещалась совершенным образом изолированная свободная от остаточного заряда шлифованная параллельно оси пластинка известняка. Ниже она будет обозначаться значком || № 1. Верхняя обкладка этой пластины использовалась для подачи потенциала и могла подсоединяться либо к девяти последовательно соединенным кадмиевым элементам, либо к 250 аккумуляторам высоковольтной батареи и заряжаться, соответственно, до 9.17 или до 535 в, измеряемых многосекционным электрометром. После того, как такая зарядка происходила (в то время, как нижняя обкладка с защитным кольцом, соединенная с электрометром, подсоединялась к земле), во втором случае (535 в) на этой обкладке должно было собираться количество электричества в $\frac{535}{9.17}$ раз больше, чем в первом. Если потом эту обкладку соединить с электрометром, но изолировать их вместе от земли и заземлением снять потенциал с верхней обкладки, то нижняя обкладка со связанной с ней системой проводников зарядится до потенциала, который можно определить по показанию электрометра. В первом случае (при потенциале 9.17 в) проводящая система состояла из обкладки на пластине известняка, проводников в ящичке, квадрантной пары и относящихся к ней проводников; во втором случае имелись те же элементы, а также неоднократно упоминавшийся выше воздушный конденсатор. Во избежание уменьшения цены деления шкалы напряжения выбирались таким образом, чтобы в обоих случаях получались приблизительно одинаковые показания, а именно: 96.7 деления в первом и 94.6 деления — во втором.

При сохранении выбранных выше обозначений находим:

$$\frac{C_0 + a + C_k + C_p + 13760}{C_0 + a + C_k + C_p} = \frac{535 \cdot 96.7}{9.17 \cdot 94.6} = 59.6,$$

откуда получается превосходное, случайно абсолютно точное совпадение с прежним значением:

$$C_0 + a + C_k + C_p = 235 \text{ см.}$$

С помощью найденных значений отдельных емкостей и приведенных на стр. 104 средних значений цены деления шкалы в вольтах мы получаем средние значения цены делений в электростатических CGS-единицах.

Полученные значения цены деления шкалы, разумеется, справедливы только при той установке и заряде электрометра,

Т а б л и ц а 1

Проводящая система	Емкость, см	Среднее значение цены деления, электростат. ед.
Квадратная пара со своей системой проводников	193 (эффективная)	0.0043,
Квадратная пара + пьезокварц I и соответствующие проводники . .	283	0.0064
Квадратная пара + пьезокварц + + воздушный конденсатор и соответствующие проводники	14 040	0.318
Квадратная пара + ящичек № 1 и соответствующие проводники . .	214	0.0048 ₄
Квадратная пара + ящичек + пластинка известняка № 1 и соответствующие проводники	235	0.0053 ₂
Квадратная пара + ящичек + пластинка известняка + воздушный конденсатор и соответствующие проводники	14 000	0.317

которые имели место при их определениях. Кроме того, следует еще раз упомянуть, что в основу было положено среднее значение цены одного деления в вольтах (см. стр. 103), а отсюда при использовании приведенных выше значений не исключена возможность незначительных ошибок (до нескольких процентов) при определении заряда. Наблюдения, описанные на стр. 104, показывают также, что при определении количества электричества мы не можем предъявлять слишком строгих требований к точности. Но такая точность вполне достаточна, например, для наших экспериментов по определению электропроводности кристаллов, и, с другой стороны, ничто не мешает, если появится необходимость, сразу же провести определения с большей точностью, особенно после того, как удалось надежно установить величину пьезоэлектрической константы Кюри для кварца (табл. 1).

В. НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ КЮРИ ДЛЯ КВАРЦА

Согласно Ж. и П. Кюри имеет место соотношение:

$$e = k \frac{L}{l} P,$$

где e представляет выраженное в электростатических единицах количество электричества, стекающее с каждой из соединенных с землей обкладок так называемого пьезокварца Кюри,* имеющего длину L см и толщину пластины l . При этом считается, что

* Описание схемы см., например, в [10].

он при поддерживаемой постоянной температуре растягивается равномерно распределенной по сечению силой в P дин. В приведенной формуле k обозначает пьезоэлектрическую константу, новое определение которой было целью публикуемого ниже исследования.

Искривления, иногда встречающиеся в кварце, а также дефекты ориентации могут, естественно, при определенных условиях сильно повлиять на результат исследований. Поскольку в тонкой вырезанной параллельно оси пластинке их не всегда легко, а иногда и совсем невозможно распознать,* следует признать очень удачным, что в моем распоряжении оказались три различные пластинки, полученные в разное время от изготовителей приборов Кюри Societe centrale de produits chimiques в Париже. Марка фирмы, которой оказывал предпочтение сам Кюри, позволяла надеяться, что упомянутые дефекты в пластинках отсутствуют. Можно было также ожидать, что если таковые все же и имелись, то в трех из них, полученных, как указывалось, в самое различное время, они проявятся не одинаково, и это должно быть видно по различиям в окончательных результатах. Данные исследований вполне свидетельствовали в пользу предположения о том, что пластинки кварца были достаточно свободны от дефектов.

Ширина всех пластинок составляла приблизительно 2.0 см, а длина их незахваченной оправами части равнялась 6.9, 7.4 и 7.4 см. Весьма важно также знать толщину пластинок и длину обкладок.

Определение толщины пластинок потребовало некоторых размышлений, так как этот фактор, если принять во внимание его малую величину, может легко превысить пределы допускаемых ошибок в результатах. Исследование пластинок, освобожденных от обкладок, однородным светом показало сначала, что они отнюдь не столь плоскопараллельны, как это было бы желательно. На пластинке I наблюдалось приблизительно 100 полос, которые везде, кроме одного угла, шли параллельно продольной стороне на равных расстояниях, так что пластинка имела форму равномерного клина с утоньшением, приблизительно параллельным продольному направлению. Образцы II и III показали заметно меньшие различия в толщине, но с несколько большей неравномерностью, чем у I. Эти результаты согласуются с данными измерений, сделанных с помощью толщиномера Аббе.

Для их проведения на плоское предметное стекло прибора укладывались кварцевые шайбочки диаметром около 5 мм, толщиной около 3 мм при малом (до микронов) различии толщин. Все они были хорошо отшлифованы и отполированы с обеих сто-

* Оптическое исследование упоминаемого далее кварцевого препарата, проведенное просвечиванием вдоль оси, отнюдь не может выявить наличие искривлений.

рон. Одна из шайбочек помещалась под подвижной мерной линейкой, а две других — с таким расчетом, чтобы для слегка нагруженного пьезокварца все три могли служить надежными опорами. Если при этом рассматривать ньютоновские интерференционные кольца, возникающие в воздушных слоях между шайбочками и стеклянной и, соответственно, кварцевой пластинками, то можно уменьшить ошибку, связанную с неточностью наложения пластины, приблизительно до 1 мкм. Сюда же входит несистематическая ошибка при установке мерной линейки, которая, однако, при определенном навыке может быть меньше чем 1 мкм. Мерная линейка толщиномера, по данным ее проверки в Государственной физико-технической Палате, в интересующем здесь диапазоне дает ошибку, также не превышающую ± 1 мкм, так что каждое измерение можно оценить с точностью до 1—2 мкм.

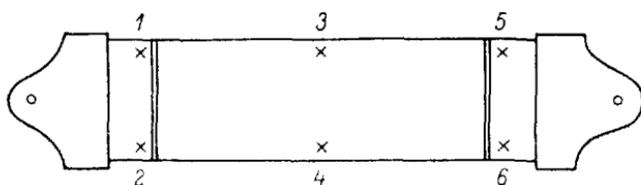


Схема 1.

Принимая во внимание упомянутую выше неравномерность толщины, измерения приходилось делать в различных точках, а именно для этого были выбраны участки, приведенные на прилагаемой здесь схеме 1. При этом получились следующие результаты (в см):

пластинка I		
1. 0.0708,	3. 0.0713,	5. 0.0714,
2. 0.0694,	4. 0.0695,	6. 0.0695;
пластинка II		
1. 0.0604,	3. 0.0603,	5. 0.0605,
2. 0.0599,	4. 0.0600,	6. 0.0598;
пластинка III		
1. 0.0623,	5. 0.0622,	8. 0.0620,
2. 0.0618,	6. 0.0617,	9. 0.0616,
3. 0.0619,	7. 0.0621,	10. 0.0616.
4. 0.0615,		

На пластинке III, кроме участков 1, 2, 3, 4, 5 и 6, измерения проводились еще и между точками 1 и 2 (7), а еще три (8, 9, 10) — между первыми 4 точками.

Приведенные значения в действительности соответствуют картине, возникающей на пластинах при их однородном освещении. Кроме того, нельзя забывать и о проблеме точности. Поэтому представляется оправданным, не отдавая предпочтения каким-то

отдельным значениям, принять за искомую толщину l пьезокварца среднее арифметическое этих значений.

Тогда мы получаем:

пьезокварц толщина l , см	I	II	III
	0.0703	0.0602	0.0619

Необходимо, чтобы изготавливаемые в дальнейшем пьезокварцы по толщине были бы обработаны точнее, чем те три, которыми мы располагали.

Измерение длины L обкладок, по которой в излагаемых ниже экспериментах определялось количество электричества e , осуществляется, конечно, значительно проще и могло быть выполнено с точностью до 0.01 см. В первых экспериментах кварцевые пластинки имели обкладки из станиоля, который в разглаженном состоянии приклеивался жидким резиновым клеем. Очень узкие (0.01—0.02 см) изолирующие полоски отделяли с обеих сторон полоски шириной около 6 см, которые через оправу были соединены с концевыми обкладками. Ширина среднего участка обкладки (величина L в см) измерялась по краям:

пьезокварц	I	II	III
	6.00	6.06	6.20
	6.01	6.06	6.20
среднее значение L	6.005	6.060	6.200

В последних экспериментах, давших наиболее точные значения величины κ , обе стороны пластинки были покрыты мокрым способом слоем серебра, и только в одной обкладке — той, которая должна соединяться с электрометром, — были сделаны узенькие полоски изоляции, ограничивающие обкладку следующей длины (в см):

пьезокварц	I	II	III
	5.72	6.02	6.23
	5.75	6.04	6.22
среднее значение L	5.735	6.030	6.225

Серебряная обкладка по причинам, о которых в ходе этого сообщения еще будет сказано, несомненно, предпочтительнее станиолевой. *

Разумеется особое внимание следует уделять изоляционным свойствам упомянутых полосок изоляции, так же как и узких боковых поверхностей пластинки. Тщательно очищенный кварц должен при его применении подвешиваться в пространстве, осушенном серной кислотой. Во влажное время года рекомендуется

* О том, что в эксперименте постоянно заземленные участки обкладки, находящиеся между полосками изоляции и оправой, были выбраны достаточной длины (для того чтобы обеспечить равномерное распределение натяга в рассматриваемом сечении), свидетельствует, между прочим, эксперимент, описанный на стр. 125. Разумеется, принимая во внимание вопрос о распределении усилия, с особой тщательностью производилось замазывание пластинки в оправку с помощью жидкого стекла и blank de Medon.

в прибор Кюри, помимо имеющегося в нем осушающего устройства, добавить еще одно, состоящее из двух фарфоровых тигельков, наполненных концентрированной серной кислотой. Эти тигельки подвешиваются на высоте кварцевой пластинки на стойку установки. Можно добиться совершенной изоляции, так как возбужденное поле в кварце само направлено перпендикулярно его главной оси.

Столь же серьезное внимание следует уделить тому, чтобы проводящие соединения различных металлических элементов были безупречными, так как в моих экспериментах необходимо было сразу же компенсировать возникающие напряжения, даже когда их величина составляла 0.001 в. Здесь нет необходимости перечислять все константы, за которыми нужно было постоянно следить. Но о двух из них, описываемых ниже, нельзя не упомянуть. В поставляемых приборах на фирме устанавливаются латунные пружины для соединений между станиолевыми или серебряными обкладками пьезокварца, а также между серебряными обкладками воздушного конденсатора Кюри (о котором будет сказано дальше) и проводниками, идущими к электromетру или, соответственно, к земле. Если места этих контактов не будут тщательно очищены, то при наблюдениях легко могут возникнуть различные искажения, которые, и в самом деле, являлись причиной лишней траты времени. Поэтому в последних экспериментах предпочтение оказывалось только пьезокварцам, у которых серебряные обкладки были спаяны с подводящей системой из тонких металлических проволок с помощью сплава Вуда. Такое соединение имеет по сравнению с применявшимся до сих пор то преимущество, что тонкие металлические провода не оказывают на кварцевую пластину в продольном направлении (в ту или другую сторону) того неконтролируемого небольшого давления, которое создавалось металлическими пружинами. Изменение нагрузки, например уже на 0.2 г, на кварце, соединенном без дополнительной емкости с электromетром, вызывает отклонение на 0.2 деления шкалы, а трение между кварцевой пластиной и обоими металлическими пружинами наверняка достаточно для передачи еще больших усилий.

При выборе ориентации кварцевых пластин относительно главной или пьезоэлектрической оси, убедительным испытанием была показана предпочтительность первого направления. Рассматривая в поляризованном аппарате расположение осей, можно было установить, что, во-первых, оптическая ось с должной точностью направлена перпендикулярно к узким боковым поверхностям пластин и, во-вторых, направление передаваемой в кварце силы натяжения совпадает с линией, соединяющей середины обоих штифтов, вделанных для подвески в каждую из оправ пластин, и с точностью до одного градуса перпендикулярно оптической оси. Кроме того, выяснилось, что эта соединительная линия совпадает с вертикальной средней линией пластинки. Пра-

вильность ориентации пьезоэлектрической оси приходилось принимать на веру, полагаясь на заверения названной фирмы, у которой эти кварцы приобретались. И тот факт, что все три экземпляра дали очень близкие значения постоянной Кюри, является пока что достаточной гарантией правильности этого допущения; ведь, и в самом деле, должна была быть какая-то особая случайность, чтобы все три пластины, приобретенные в различное время, оказались одинаково неправильно ориентированными.*

Учитывая пьезоэлектрическую возбудимость кварца, необходимо было, разумеется, позаботиться и о поддержании неизменной температуры во время проведения экспериментов.

Первые, менее надежные, эксперименты по определению k были проведены с кварцами в станиолевых обкладках следующим образом: наложение и, соответственно, снятие нагрузки в 2213.5 г освобождало с одной обкладки (в том случае, когда другая была заземлена) определенное количество электричества, которое измерялось отклонением электрометра, соединенного вместе с соответствующей емкостью с этой обкладкой.

Нагрузка выбиралась такой большой потому, что благодаря этому требовалось подключение большей и более надежной емкости — воздушного конденсатора в 0.01529 мкф, а это создавало очевидные особые преимущества. Достигаемые отклонения в 40—50 делений соответствовали напряжениям, равным всего лишь около $1/3$ в, а средние значения отличались от фактических не более, чем на 0.2 деления.

Данные одного эксперимента приводятся в табл. 2. Отсюда отклонение электрометра для нагрузки 2213.5 г составляет 39.9 делений.

Электрометр после отсчета нулевого положения и перед первой нагрузкой 2213.5 г. был изолирован и оставался в таком состоянии до последнего отсчета при 0 г. Совпадение всех соответствующих величин является веским доказательством хорошей изоляции.

Т а б л и ц а 2

Нагрузка, г	Показания электрометра после подключения нормального кадмиевого элемента (150.3 дел.)
	П ь е з о к в а р ц I
	Нулевое положение — 8.0 (при заземлении)
2213.5	+32.1
0	— 7.8
2213.5	+32.1
0	— 7.8
	Нулевое положение — 7.8 (аналогично верхнему)

* Относительно ориентации будет еще сказано в конце сообщения.

Аналогичным образом были получены для каждого пьезокварца по двум проведенным в разное время измерениям 1 и 2 следующие результаты (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Показания электрометра		
после подключения нормального кадмиевого элемента	при нагрузке	при снижении чувствительности на 150.5 дел.
Пьезокварц I		
150.3	1. 39.9	39.9
	2. 39.9	
151.5	1. 40.4	40.1
	2. 40.4	
		Среднее 40.0
Пьезокварц II		
152.2	1. 47.7	47.1
	2. 47.7	
150.3	1. 47.0	47.0
	2. 47.0	
		Среднее 47.1
Пьезокварц III		
150.5	1. 46.8	46.8
	2. 46.8	
150.5	1. 46.8	46.8
	2. 46.8	
		Среднее 46.8

Для определения по этим показаниям электрометра создаваемых количеств электричества мы воспользовались наблюдениями (о которых сообщалось в предыдущем разделе), касающимися градуировки шкалы в электростатических единицах. При этом после подстановки для всех трех пьезокварцев цены деления шкалы, равной 0.318 электрост. ед. (см. стр. 109), для k получили следующие уравнения:

$$I. 40.0 \cdot 0.318 = k \frac{6.005}{0.0703} 2213.5 \cdot 981;$$

$$II. 47.1 \cdot 0.318 = k \frac{6.060}{0.0602} 2213.5 \cdot 981;$$

$$\text{III. } 46.8 \cdot 0.318 = k \frac{6.200}{0.0616} 2213.5 \cdot 981.$$

Отсюда следует:
для пьезокварца I

$$k = 6.86 \cdot 10^{-8} \text{ на 1 дину или } 0.0673 \text{ на кг,}$$

для пьезокварца II

$$k = 6.86 \cdot 10^{-8} \text{ на 1 дину или } 0.0673 \text{ на кг,}$$

для пьезокварца III

$$k = 6.85 \cdot 10^{-8} \text{ на 1 дину или } 0.0672 \text{ на кг.}$$

Совпадение этих трех значений настолько удивительно, что, несомненно, здесь не обошлось без случайности; ведь проведенное выше обсуждение источников ошибок показывает, что расхождения могут быть более значительными.*

Сразу же бросается в глаза, что полученные значения заметно больше того, которое приводит Кюри и которое различные исследователи (в довольно хорошем соответствии с результатом, приведенным Кюри) нашли как константу и назвали (по Фогту) пьезоэлектрическим модулем δ_{11} кварца. Модуль был с точностью до знака эквивалентен постоянной Кюри k . В частности, было получено:**

Ж. и П. Кюри [12]	$k = 6.32 \cdot 10^{-8}$ на дину
П. Чермак [13]	$-\delta_{11} = 6.26 \cdot 10^{-8}$ » »
Е. Рикке и В. Фогт [14]	$-\delta_{11} = 6.45 \cdot 10^{-8}$ » »
Ф. Поккельс [15]	$-\delta_{11} = 6.27 \cdot 10^{-8}$ » »
Ф. Хаяши [16]	$-\delta_{11} = 6.31 \cdot 10^{-8}$ » »

Можно с уверенностью утверждать, что положенные в основу измерений величины, в частности эдс элемента Кларка и кадмиевого элемента, емкость воздушного конденсатора (0.01529 мкф),

* Учитывая эти ошибки, мы не стали приводить корректировку проведенной величины k , которую пужно было бы сделать для исключения влияния на окончательный результат остаточного электрического напряжения, имеющего место при этих экспериментах на обкладках после деформации кварца. В этом случае величина k увеличивается приблизительно на 0.3%.

** По поводу этих величин нужно сделать следующее замечание. Ж. и П. Кюри получили свою величину при совпадении результатов: 1) экспериментов с кварцевым параллелепипедом, у которого направление сжатия было параллельным оси симметрии второго порядка, а обкладки были нанесены перпендикулярно этой оси, и 2) экспериментов, в которых направление сжатия — перпендикулярно первой оси и оси симметрии третьего порядка, а обкладки были направлены как и прежде. Е. Рикке и В. Фогт, так же как и П. Чермак применяли первую методику, Поккельс — вторую. По теории В. Фогта (в соответствии с экспериментом Кюри) измеренные возбужденные пьезоэлектрические моменты единицы объема должны в обоих случаях (без учета знака) быть одинаковыми при условии, что равны приложенные напряжения сжатия [11].

длины, выверенные по эталонному масштабу, и веса не могли быть настолько неправильно определенными, чтобы за счет этих ошибок можно было объяснить расхождение полученных данных с данными, приведенными другими авторами. Нельзя объяснить причину этих расхождений также тем, что использованные при расчете постоянных цены деления (переведенные в электростатические единицы) были определены неправильно из-за ошибочного предположения о пропорциональности между отклонением электрометра и количеством электричества.

Точно так же не обосновано подозрение о том, что недопустимы сделанные при установлении цены деления предположения относительно пропорциональности (в пределах проводимых измерений) между количеством электричества, поставляемого пьезокварцем, и величиной нагрузки. Как покажут описанные ниже эксперименты, эти предположения вполне допустимы и, кроме того, приведенное на стр. 109 определение цены деления, при котором вообще не использовался пьезокварц, привело к тому же результату, что и другие определения. Свободные от обкладок изолирующие полосы на пьезокварце, играющие несколько неопределенную роль, вообще не должны приниматься во внимание из-за их очень маленькой ширины (см. выше), а также и из-за совершенных изоляционных свойств поверхности кварца. Исключена также и возможность того, что результаты измерений сильно завышаются вследствие слабого прогиба кварцевых пластинок, который мог бы иметь место вследствие способа их подвески; ведь результаты эксперимента оставались одинаковыми при различных способах подвески пластинок.

Таким образом, ни в методике, ни в способе измерений не удалось найти ошибки, которая обусловила бы заметную разницу между прежними значениями и новыми результатами.

Но для того чтобы устранить всякие сомнения в этом отношении, а также получить еще более точные значения, было решено еще раз определить постоянную Кюри. Сделать это было решено точно тем же способом, который описал Кюри, т. е. с помощью компенсационного метода, при котором электрометр используется только в нулевом положении, и с применением сконструированного Кюри воздушного конденсатора [17], изготовленного в *Societe centrale de produits chimiques*. Емкость этого конденсатора определяется по его размерам, а не так, как в случае упомянутого выше воздушного конденсатора, когда измерения проводились по методу Максвелла—Вина. Этот конденсатор состоит из двух посеребренных стеклянных шайб толщиной 2.55 см, сошлифованных с точностью до нескольких микронов, диаметром 24.4 см. Верхняя из них снабжена постоянно заземленным защитным кольцом, отделенным изолирующей кольцевой полоской с точно выдержанной формой и шириной 0.046 см (свободной от серебра поверхностью стекла) от коллекторной пластины, диаметр которой 21.114 см. Соединение этой пластинки с землей

или электрометром осуществляется проводником, проходящим через отверстие в центре верхней стеклянной пластинки, но, естественно, не выступающим за слой серебра. Нижняя пластинка конденсатора поддерживается резиновыми подставками и может попеременно заряжаться от батареи кадмиевых элементов или разряжаться на землю. Между обеими пластинками в неизменных при всех экспериментах трех местах расположения защитного кольца лежат три кварцевые шайбочки диаметром около 0.5 см, вырезанные параллельно оси и тщательно плоскопараллельно отшлифованные.*

Имелось четыре набора таких шайбочек, из которых были использованы следующие три (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Набор шайбочек	Толщина, см		
	I	II	III
1	0.1991	0.2884	0.4915
2	0.1992	0.2884	0.4915
3	0.1992	0.2884	0.4915
Среднее	0.1992	0.2884	0.4915

Измерение толщины осуществлялось снова толщиномером Аббе; ошибка не превышала 1 мк.

Описанный конденсатор устанавливался на стеклянную пластину и отделялся стеклянным колпаком от внешней атмосферы. Широкий стеклянный сосуд с концентрированной серной кислотой обеспечивал удаление влаги и тем самым хорошую изоляцию по поверхности стекла. Подводка проводников с изоляцией янтарем проходила через панельку колпака вовнутрь. Как уже указывалось, имеющиеся металлические контакты требовали постоянного контроля.

Стекло, из которого изготовлялись пластинки, обладало малой проводимостью, которую надо было учитывать, и, кроме того, в нем сохранялся остаточный заряд. Однако зимой легко можно было работать при настолько низкой температуре, что оба эти свойства проявлялись весьма слабо. Летом этого сделать не удавалось; однако большим преимуществом метода является то, что эксперимент все же можно поставить так, чтобы оба свойства не оказывали существенного влияния на измерения.

Эксперимент проходит, собственно, следующим образом: сначала переброской переключателей W_4 и W_5 (см. рис. 1) соединяют

* Оптическое исследование по интерференционному методу не обнаружило никаких отклонений от плоскопараллельности.

одну обкладку пьезокварца PQ и коллекторную пластину стек-
лянного конденсатора CC , причем подводка электрометра пока
еще заземлена. Затем переброежкой переключателя W_6 соединяют
конденсаторную пластину с незаземленным полюсом нормального
элемента E_2 , а с помощью переключателя W_2 изолируют электро-
метр вместе с коллекторной пластиной. После этого следует за-
ключительный этап: заземление конденсаторной пластины с по-
мощью переключателя W_6 и по возможности одновременно с этим
создаваемая нагрузка пьезокварца.

Таким образом, методом подбора отыскивается такая нагрузка,
которая нужна для образования количества пьезоэлектричества,
равного по величине и обратного по знаку освобождающемуся
на коллекторной пластине при заземлении пластины конденса-
тора. Равенство обеих величин обнаруживается по тому, как
игла электрометра после описанных действий приходит в предва-
рительно определенное нулевое положение, что удается обнару-
жить с точностью до 0.1—0.2 деления.*

Предел ошибок измерения компенсирующей нагрузки даже
в самом неблагоприятном случае, когда использовалась наиболь-
шая емкость плоского конденсатора, не превышал ± 0.2 г.

Приведем здесь результаты двух определений (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Пьезокварц	Количество надмиевых элементов n	Толщина кварцевых шайбочек, см	Компенсирующая нагрузка P , кг	
I	a	4	$d_2=0.1992$	0.3310
	b	6	$d_3=0.1992$	0.4970
	c	6	$d_3=0.2884$	0.3435
III	a	6	$d_2=0.1992$	0.4220
	b	6	$d_3=0.2884$	0.2920
	c	6	$d_6=0.4915$	0.1715

* Приспособления, имеющиеся на пьезоэлектрическом приборе для осу-
ществления описанных соединений, не использовались. Однако некоторый
интерес представляет возможность в одном случае сначала подвести к системе
пьезоэлектричество, а в другом — наведенное электричество. Если при этом
в обоих случаях при одинаковой нагрузке не возникнет длительного отклоне-
ния электрометра, то тем самым будет доказано, что плоский конденсатор
имеет достаточно хорошие изолирующие свойства и что дело не только в со-
вершенных изоляционных качествах пьезокварца. Разумеется, должно быть
проведено предварительное испытание качества изоляции рассматриваемых
проводников, показывающее, что эта изоляция не настолько плоха, что
каждый возникающий на них заряд будет стекать сразу же на землю, из-за
чего игла электрометра перестанет отклоняться.

Для расчета постоянной Кюри следует воспользоваться формулой:

$$k \frac{L}{l} P = CV = \frac{\left(r + \frac{b}{2}\right)^2}{4d} n \frac{1.1084}{300},$$

где k , L , l и P имеют указанное ранее значение, а C и V означают емкость и напряжение конденсатора.

С учетом обычно достигаемой точности для расчета емкости достаточной оказывается использование формулы:

$$C = \frac{r + \frac{b}{2}}{4d},$$

где r — радиус коллекторной пластины, b — ширина изолирующего кольца, а d — расстояние между пластинами конденсатора, вместо которого можно предварительно подставить толщину прокладочных кварцевых шайбочек. Напряжение подается от n кадмиевых элементов, каждый из которых при температуре, равной примерно 20°C , дает эдс 1.0184 в.

Расчеты дали следующий результат (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

Пьезокварц	k на кг		
	a	b	c
I	0.0674 ₈	0.0674 ₀	0.0673 ₆
III	0.0677 ₆	0.0675 ₈	0.0675 ₂

Перед сравнением этих значений k с величинами, приведенными на стр. 116, следует указать на то, что в них нужно ввести очень небольшие изменения, которым, правда, учитывая пределы точности экспериментов, особого значения придавать не следует, но которые все же вносят некоторую корректировку. Конечно, не случайно то, что значения, полученные в табл. 6 для образцов пьезокварца как I, так и III, всегда оказываются несколько большими при меньших расстояниях между конденсаторными пластинами, чем при больших. Против предположения о том, что эта разница обусловлена различием использованных компенсирующих нагрузок, говорит в первую очередь тот факт, что при экспериментах a и c в случае пьезокварца I использованные нагрузки были почти одинаковыми, а величины k , несмотря на это, оказались разными. Против этого, далее, особенно свидетельствуют эксперименты, о которых будет сообщено ниже, имеющие целью решить вопрос о существовании зависимости k

от нагрузки и приведшие к отрицательному ответу на этот вопрос. Нетрудно, однако, согласиться и с такой достаточно правдоподобной причиной: толщина слоя воздуха между пластинами конденсатора не постоянна, по крайней мере, не всегда она совпадает с толщиной прокладочных кварцевых шайбочек. Так, например, поставляющая фирма гарантирует плоскостность пластинок только с точностью до нескольких микронов, а далее, в процессе хранения пластин, могут возникнуть небольшие прогибы, которые даже по величине могут для каждой из них быть различными.* Поэтому оказывается возможным приписать этому обстоятельству различие в значениях k (табл. 6). По экспериментам с пьезокварцем III рассчитывалось, каким можно принять различие в расстоянии между пластинами от измеренной толщины шайбочек с тем, чтобы получить равенство трех найденных для этого кварца значений k . Наконец, это различие учитывалось при расчетах по результатам эксперимента с образцом I. Таким образом, была определена корреляция для расстояния между пластинами, составившая величину $+0.0010$ см, и получены после проведения корректировки следующие значения k (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

Пьезокварц	k		Пьезокварц	k		
	на кг	на дину		на кг	на дину	
I { a	0.0672	$6.85 \cdot 10^{-8}$	III { a	0.0674	$6.87 \cdot 10^{-8}$	
b	0.0674	$6.84 \cdot 10^{-8}$		b	0.0674	$6.87 \cdot 10^{-8}$
c	0.0674	$6.84 \cdot 10^{-8}$		c	0.0674	$6.87 \cdot 10^{-8}$

Если сравнить теперь величины табл. с приведенными на стр. 116, полученными другим методом, частично с другими приборами и в другое время (последние эксперименты ставились летом при высокой относительной влажности, а первые — сухой зимой), то получается хорошее совпадение, свидетельствующее в пользу надежности моих результатов.

Указанные выше значения содержат, однако, еще одну маленькую ошибку, обнаруживаемую, если их сопоставлять с приведенными вначале постоянными Кюри k . Вместе с тем, этими значениями сразу же можно пользоваться, если с их помощью хотят рассчитать количество электричества, возникающего на обкладках пьезокварцев I, II и III при их нагрузке. Последнее может иметь место, например, при исследовании электропроводности известняка, для которого нужно с помощью пьезокварца получить рассчитываемое количество электричества.

* Выше уже упоминалось, что при замене шайбочек следили за тем, чтобы новые укладывались точно на место старых.

Этот источник ошибок, влияние которого сначала недооценивалось, заключается в следующем: обкладки кварцевых пластинок, как уже упоминалось, были из станиоля, наклеенного очень жидким резиновым клеем. И хотя приглаживанием старались по возможности добиться того, чтобы листочки станиоля плотно прилегали к поверхности кварца, все же с уверенностью нельзя исключить того, что местами станиолевый листок и поверхность кварца оставались разделенными тонким слоем воздуха или засохшей резины (изолятора). Но по этой причине величина самой постоянной Кюри должна получиться очень маленькой. Таким же образом на ее определение должно повлиять то, что на обе станиолевые обкладки, естественно, передается небольшая часть нагрузки пьезокварца. Как велико влияние двух этих факторов, заранее предсказать невозможно. Однако, учитывая очень малую толщину кварцевых пластин, во всяком случае нельзя столь поспешно считать это влияние ничтожным. И эксперимент с посеребренными кварцевыми пластинками, в случае которых рассмотренное влияние обоих факторов не должно быть заметным, дал в действительности подтверждающий результат.

С кварцевых пластинок сняли станиолевые обкладки и затем известным способом, по «мокрой» технологии, их посеребрили. После изготовления изолирующих полосок (с двух сторон пластинок) и припайки сплавом Вуда соединительных проводников, часть которых представляла собой тончайшие проволоочки (см. стр. 113), были проведены эксперименты по последнему из описанных методов. При использовании шести кадмиевых элементов с конденсатором Кюри (который со времени последнего описанного эксперимента оставался нетронутым: с проложенными пайбочками толщиной 0.4915 см и расстоянием между пластинами 0.4925 см) были получены при повторных определениях следующие значения компенсирующих нагрузок:

Пьезокварц	P, кг
I	0.2080,
II	0.1695,
III	0.1695.

Отсюда с использованием указанных ранее размеров посеребренных кварцев для постоянной Кюри по расчету получается:

Пьезокварц	k на кг	k на дину
I	0.0682	$6.95 \cdot 10^{-8}$,
II	0.0682	$6.95 \cdot 10^{-8}$,
III	0.0672	$6.92 \cdot 10^{-8}$,
Среднее	0.0681	$6.94 \cdot 10^{-8}$.

При сравнении этих величин с приведенными на стр. 116 обнаруживается, что рассмотренное влияние станиолевых обкладок, как уже упоминалось, отнюдь не исчезающе мало.

Приведенная выше средняя величина может считаться наиболее точной из всех до сих пор определенных значений для постоянной Кюри k .

Если в целях получения еще более надежных значений k провести повторные ее измерения, то прежде всего необходимо располагать точными плоскопараллельными шлифованными кварцевыми пластинками без дефектов и с точно известной ориентацией. В качестве обкладок лучше всего использовать нанесенные методом катодного распыления платину или палладий, которые на воздухе более стойки, чем серебро. При этом следует соблюдать некоторую осторожность, так как, хотя и не было обнаружено никаких изменений пьезоэлектрических свойств кварца ни при катодном распылении, ни при облучении X-лучами, все же в результате проводимых измерений иногда легко возникают длительно сохраняющиеся напряжения и заряды, которые могут создать помехи при пьезоэлектрических экспериментах. Есть еще и некоторые другие источники ошибок, которые до сих пор не очень проявлялись. Это прежде всего влияние узких изолирующих полосок на распределение электрического заряда на обкладках (см. сноску на стр. 124), затем температурные изменения, возникающие возможно из-за упругих деформаций, и их следствие — пьезоэлектрическое возбуждение в кварце. Требуется также компенсирующий конденсатор с более точно определенной емкостью и электрометр с меньшей емкостью и более быстрой установкой иглы и нити.*

В заключение следует сообщить еще о некоторых экспериментах, поставленных для решения вопроса о том, существует ли заметная зависимость постоянной Кюри k от нагрузки и от температуры.

Для постановки вопроса о зависимости ее от нагрузки имеется даже особый повод, так как Ф. Нахтигаль [18], исходя из своих экспериментов по определению величины пьезоэлектрического модуля — δ_{11} для кварца, который по величине должен совпадать с постоянной Кюри, делает вывод о довольно заметном уменьшении ее с увеличением давления. Поэтому можно было бы предположить, что рассмотренное выше несовпадение моих значений для k с величинами — δ_{11} , полученными другими исследователями, в том числе, возможно, и Нахтигалем, следует приписать упомянутому влиянию давления.

Эксперименты ставились следующим образом. Пьезокварц, соединенный только с электрометром, нагружался очень небольшой начальной нагрузкой — это был вес оправки и металлического крючка (всего около 35 г), а затем нагрузка увеличивалась

* Поскольку, как было установлено упомянутыми экспериментами А. Иоффе, кварц имеет весьма небольшую остаточную упругость, следует считать, что на определение k она не влияет. Если бы кварц обладал такой же остаточной упругостью, как оконное стекло, то это влияние, наверное, при пьезоэлектрических определениях могло бы быть заметным.

ступенями по 200 г, пока окончательное ее значение не достигало приблизительно величины 2235 г. При этом проводились наблюдения за показаниями электрометра (после каждой 200-граммовой добавки), после того как создаваемый нагрузкой электрический заряд стекал на землю. Таким образом, получились одно за другим следующие значения: 185.0, 184.6, 184.8, 184.7, 184.8, 184.8, 184.5, 184.9, 185.2, 184.8, 184.6 деления. По этим и другим аналогичным результатам можно заключить, что постоянная Кюри, рассчитываемая по данным эксперимента с 200-граммовой нагрузкой, постоянна с точностью до 0.4%, когда эта нагрузка подается в диапазоне от 35 до 2235 г.

Не обнаружено никакого влияния нагрузки и в результате другого эксперимента, проведенного с еще меньшими добавляемыми весами. Кварц с одной только нижней оправкой (около 5 г) нагружался 25 г, и после многократных попыток отсчет по электрометру определился на 22.7 деления.* Затем, после нагрузки в 2213.5 г. и отвода полученного пьезоэлектричества, снова измерили отклонение электрометра, возникшее из-за добавленной нагрузки в 25 г. Получилось, как и ранее, точно 22.7 деления, т. е. не наблюдалось расхождения даже на 0.1 деления.**

Для решения второго вопроса на одном и том же пьезокварце измерялось количество пьезоэлектричества, полученного от той же нагрузки при двух сильно отличающихся температурах — комнатной и температуре жидкого воздуха. Исследование еще не закончено, но уже сейчас с уверенностью можно сделать следующие выводы. Во-первых, найденное значение для постоянной Кюри k правильно пока что приблизительно в диапазоне температур 15—25°. Более точные данные по температурам понадобятся только в том случае, если последующими определениями будут сужены пределы возможных ошибок определения величины k . Во-вторых, различия в температурах не являются причиной несовпадения полученного значения k с $-\delta_{11}$, найденным другими исследователями.

Поэтому нужно искать другие причины. На основе результатов данной работы (см. также заключение) и всего имеющегося опыта в области исследований пьезоэлектричества кварца следует считать чрезвычайно маловероятным допущение о том, что различные, однако свободные от дефектов и прозрачные кристаллы кварца могут иметь разные значения k . Пожалуй, также противоречивым было бы мнение о том, что приведенный в сноске на

* То обстоятельство, что при этом не удалось добиться отклонения, точно равного 25/200 от отклонения на 184.8 деления, полученного в первой серии экспериментов, связано с различной чувствительностью электрометра в обоих случаях.

** В использованной чувствительной установке (без подключения большого конденсатора) при проведении экспериментов с большой начальной нагрузкой может легко проявиться влияние колебаний подвешенной нагруженной чашки, а также влияние электростатического возбуждения кварца при сильной нагрузке на изолирующие полоски.

стр. 116 результат теории Фогта не соответствует действительности; насколько известно, до настоящего времени было принято считать, что пластинки Кюри удовлетворяют условиям, на которые распространяются результаты Фогта. Но следует сообщить еще об одном эксперименте, по-видимому, отвечающем решению вопроса о том, достаточна ли равномерность силового поля, создаваемого натяжением пластин. Для этой цели отделенные изолирующими полосками участки посеребренной обкладки с двух сторон пластины разделили еще двумя парами изолирующих полосок таким образом, что длина среднего участка по возможности точнее равнялась сумме длин крайних. Напаянными проволочками каждый из средних участков соединили с крайними участками противоположной стороны пластины. При нагрузках и разгрузках подготовленного таким образом кварца одну комбинированную систему участков обкладки соединяли с землей, другую — с квадрантным электрометром. Обнаружилось, что количество электричества на каждой из концевых поверхностей, отнесенное к единице поверхности, равно количеству электричества со среднего участка (с точностью до возможного различия в длинах).

Таким образом, пока не остается ничего иного, как искать причину отличия полученного значения k от ранее найденных в недостатках, заложенных в методиках прежних экспериментов — хотя это утверждение и делается не без колебаний. Может быть, эти недостатки кроются в недостаточно строгой ориентации исследованных кварцевых образцов, либо в обусловленной особенностями установки недостаточной равномерности силового поля в кристалле, либо в дефектах кристаллов, либо в неправильной оценке величины использованных емкостей или напряжений, либо, наконец, в дефектах изоляции. Все эти недостатки, может быть, за исключением упомянутой несовершенной однородности силового поля, могли бы привести к занижению найденных значений k (это утверждение делается без достаточной уверенности).

Вопрос о том, какой из этих факторов мог повлиять на результаты экспериментов предыдущих исследователей, здесь разбираться не должен. Но представляется, что по результатам этой работы можно еще раз выразить уверенность, что приведенная на стр. 116 величина постоянной Кюри k , найденная с помощью пьезоэлектрического кварца Кюри, заслуживает предпочтения перед известными ранее, разумеется, при условии, что в использованном приборе имевшиеся кварцевые пластинки были безусловно изготовлены (как по однородности, так и по ориентации). *

* Примечание от февраля 1913 г. Тот факт, что найденные величины k оказались существенно большими, чем все остальные, приведенные на стр. 116, побудил нас (по окончании исследований) еще раз отдать на проверку все те основные измерительные приборы, которыми мы пользовались. Так,

ДОПОЛНЕНИЕ

По окончании исследования, которому посвящена эта статья, возник повод к исследованию еще одной, таким образом, уже четвертой кварцевой пластинки (с большими по сравнению с прежними толщиной, шириной и длиной), изготовленной на сей раз фирмой «Штиг и Рейтер» в Гамбурге. В отношении равномерности толщины она была отшлифована лучше, чем французские пла-

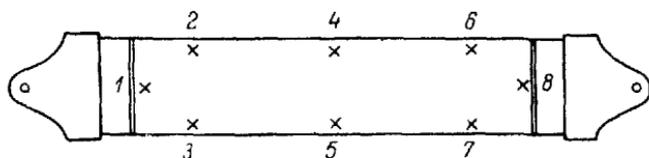


Схема 2.

стинки, о чем свидетельствуют величины толщины (в см), измеренные в различных местах пластины (см. схему 2):

1. 0.1020,	5. 0.1020,
2. 0.1021,	6. 0.1021,
3. 0.1019,	7. 0.1020,
4. 0.1021,	8. 0.1020,

Среднее значение l 0.1020 см.

Общая длина покрытых обкладками поверхностей пластины, измеренная от оправки до оправки, составляла 11.8 см, длина обкладок L , учитываемая при пьезоэлектрических исследованиях, измеренная от одной изолирующей полоски до другой, оказалась

например, упомянутые в работе кадмиевые элементы сравнивались с набором таких элементов, эдс которых была весьма любезно определена Государственной физико-технической Палатой. Перепроверены были размеры конденсатора Кюри и т. п. При этом обнаружилось, что только у упомянутого на стр. 103 элемента Кларка за прошедшие с того времени два года заметно изменилась эдс. Сравнение этого элемента с проверенным кадмиевым элементом показало, что его эдс при 14.0° равнялась 1.4297 в. Все остальные измерения дали совпадающие с прежними результаты. Но поскольку данные наблюдений, при которых пользовались элементом Кларка, следовало рассматривать как менее надежные, чем более поздние, которые были получены по второму методу, хотя бы из-за использования среднего значения цены деления электрометра в электростатических единицах (см. стр. 103), то эти наблюдения недавно были еще раз повторены. После более совершенной установки электрометра (используя градуировочную кривую, полученную по отклонениям электрометра при подаче четырех, точно известных величин напряжения, и посеребрянный образец пьезокварца, обозначаемый далее под четвертым номером) мы провели путем его нагрузки и разгрузки более точное определение отклонения в электростатических единицах. По этому значению и по размерам пьезокварца и величине нагрузки получили значение k , которое весьма удовлетворительно согласовывалось с прежними, полученными по трем другим образцам.

в среднем равной 10.192 см (по двум хорошо совпавшим на обоих краях значениям). Отсюда $L/l=99.92$. Изолирующие полоски имели ширину около 0.015 см, а ширина пластинки достигала 2.5 см. Обкладка представляла собой осажденное «мокрым» способом серебро, а все проводящие соединения были выполнены снова пайкой с помощью сплава Вуда. По данным поставщика, пластинка сориентирована по возможности точно.

Эту пластинку сравнили с описанной выше пластинкой II, после того как ее заново снабдили обкладкой. Для этой новой обкладки получилось $L=5.975$ см (как среднее из 5.979 и 5.971 см), и, таким образом, для пьезокварца II при $l=0.0602$ см (см. стр. 111) теперь надо рассматривать $L/l=99.25$.

Итак, новая пластина была почти вдвое толще, а эффективная длина ее обкладки — почти вдвое больше, чем у прежней.

Сравнение обоих кварцев проводилось на сей раз непосредственно и происходило следующим образом. Оба подвешивались в соответственно приспособленном приборе один под другим, слегка напряженные за счет длительной нагрузки. При этом развиваемое за счет груза натяжение распространялось по обоим образцам совершенно одинаково. Обкладки одной пластинки могли быть соединены с обкладками другой с противоположных или одинаковых сторон. В первом случае соединенный с обкладками электрометр показывал разность, а во втором — сумму создаваемых на обеих пластинках при нагрузках или разгрузках количеств электричества в относительных единицах (если две другие обкладки каждый раз заземлялись). Обе пластинки со своими проводящими системами были хорошо электростатически защищены; были приняты также меры по обеспечению хорошей изоляции путем очистки пластин и осушки окружающего воздуха.

Эксперимент показал следующее: после нагрузки в 1072 г на кварцы, соединенные с противоположных сторон, электрометр неоднократно показывал отклонение в 0.1 деления и именно за счет преобладания количества электричества на пластинке II. При нагрузке в 72 г на одинаково соединенных обкладках двух кварцев электрометр показал отклонение в 110 делений; при пересчете этого отклонения на нагрузку в 1072 г получается около 1640 делений. Из этих данных следует, что количество пьезоэлектричества, поставляемое пластинкой II, приблизительно на 0.1% больше, чем поставляемое новой пластинкой при той же нагрузке.

Однако должен ведь был получиться обратный результат, так как из-за различия приведенных выше значений L/l новая пластинка должна была поставлять пьезоэлектричества на 0.7% больше, чем старая; иными словами, возникает расхождение приблизительно на 0.8%. Это почти вдвое больше, чем различие в значениях k , полученное для трех французских образцов кварца

(см. стр. 112). В связи с тем, что в проделанном непосредственном сравнении пластин исключена ошибка наблюдения, которой можно было бы объяснить смысл и величину обнаруженного расхождения, нельзя удовлетвориться данными, согласно которым среднее значение k из рассмотренных экспериментов с четырьмя пластинками отличается только на 0.2% от прежнего значения (т. е., казалось бы, очень незначительно, если учитывать разобранные ошибки эксперимента). Поэтому необходимо найти ответ на вопрос о причине расхождений.

Подозрение прежде всего, по-видимому, должна вызывать толщина пластинок, причем именно толщина пластинки II, так как определение толщины французских пластинок, как уже упоминалось, выполнялось с меньшей достоверностью, чем новой пластинки. Но для настоящего эксперимента была выбрана пластинка II, так как она, как видно из данных, приведенных на стр. 111, наиболее равномерна по толщине из всех трех. Приведенные там величины не дают основания полагать, что вместо 0.0602 см, принятых как среднее значение толщины, нужно было бы взять величину 0.0597 см, которая сняла бы обнаруженные расхождения. Таким образом, ошибка в измерениях толщины не может считаться причиной во всяком случае большей доли расхождения.

Вместо этого можно считать весьма вероятным, что главная причина различия в поведении обеих пластин кроется в менее точной ориентации новой пластины. Как сообщалось выше, ширина пластины должна быть перпендикулярна пьезоэлектрической оси и параллельна главной оси, а кроме того, продольное направление должно быть также перпендикулярно главной оси и совпадать с направлением натяжения. Допустимо полагать, что правильная ориентация относительно главной оси изготовителями обеспечивалась легко, так как направление этой оси находится не только по форме кристаллов, но еще (и как раз довольно точно) по оптическим наблюдениям. Несколько по-другому обстоит дело при ориентации относительно пьезоэлектрической оси. Здесь, пожалуй, при изготовлении в большинстве случаев основываются на форме кристаллов, т. е. на направлении естественных поверхностей призм.

Есть все основания полагать, что так оно и происходит при изготовлении пластинок фирмой «Штиг и Рейтер»; вряд ли они применяли метод нахождения или контроля положения пьезоэлектрической оси путем пьезоэлектрических исследований кристалла кварца, который перед нарезкой нужно было получить в форме кругового цилиндра с образующей, параллельной главной оси. Поэтому, конечно, с достаточной степенью уверенности исходили из наблюдения за положением поверхностей призм, при котором они, или по крайней мере одна из них, образуются в кристалле безупречно; но это отнюдь не всегда имеет место, и тогда остается, конечно, большая или меньшая степень уверенности в правильности ориентации.

В данном случае, однако, нашлось подтверждение предположению о том, что обнаруженное небольшое различие в поведении пластинки от фирмы «Штиг и Рейтер» и трех французских пластинок, хотя бы в значительной его части, обусловлено незначительной ошибкой в ориентации. При исследовании любезно присланного мне фирмой «Штиг и Рейтер» остатка кварцевой шайбы, из которой вырезалась пластинка, обнаружилось, что сохранившаяся поверхность среза ошибочно ориентирована на $1-2^\circ$ относительно довольно хорошо выраженной естественной поверхности кристалла, что, несомненно, могло привести к ошибке в определении аналогичной величины в вырезанной пластинке. Здесь можно, по результатам экспериментов Чермака или по теории Фогта, рассчитать, что ошибка в ориентации на 1.2 или 3° приведет к изменениям электрических моментов от 0.14 до 0.55 и, соответственно, до 1.33% . В результате уже не остается никаких сомнений в том, что обнаруженная в 0.8% разница в количествах поставленного пьезоэлектричества новой пластинкой и пластинкой II, хотя бы в своей большей части, объясняется ошибкой в ориентации первой из названных пластинок.

Итак, мы приходим к выводу, что исследования [четырёх кварцевых пластинок разных размеров и частично разного происхождения дают очень хорошо согласующиеся результаты, приводящие к указанной на стр. 122 величине постоянной Кюри k .

В заключение приносим благодарность д-ру Ф. дю Преелю за его исключительную помощь, оказанную в процессе определения постоянной k .

Л и т е р а т у р а

1. Warburg E. Wied. Ann., 21, 622, 1844.
2. Hertz H. Wied. Ann., 20, 279, 1833.
3. Curie J. Ann. Chim. Phys., 17, 18, 1889.
4. Braun F. Wied. Ann., 31, 855, 1887.
5. Joffe A. F. Elastische Nachwirkung im kristallinen Quarz. Diss., Leipzig, 1906; Ann. Phys., 20, 919, 1906.
6. Röntgen W. K., Joffe A. F. Sitz.-Ber. d. Münch. Akad., 37, 113, 1907.
7. Stewart O. M. Phys. Rev., 21, 229, 1905.
8. Thomson J. J. Phil. Mag., 46, 336, 1898.
9. Harms F. Ann. Phys., 10, 816, 1903.
10. Curie J. et P. Oeuvres de P. Curie. Paris, 1908, p. 559.
11. Voigt W. Abhandl. d. Ges. d. Wiss. Gött., 36, 1890.
12. Curie P. et J., loc. cit., p. 35.
13. Czermak P. Wiener Sitzungsber., 96, 1217, 1887.
14. Riecke E., Voigt W. Wied. Ann., 45, 549, 1892.
15. Pockels F. Abhandl. d. Ges. d. Wiss. Gött., 39, 1894.
16. Hayaschi F. Diss., Göttingen, 1912.
17. Curie P. J. Phys., 3 Série, 2, 1893.
18. Nachtikal F. Gött. Nachr. 109, 1899.

Эта совместная статья В. Рентгена и А. Ф. Иоффе, опубликованная в *Ann. Phys.*, 41, 449—498, 1913, является частью их многолетних исследований. Другая часть этой работы, написанная А. Ф. Иоффе (от имени обоих авторов), опубликована в I томе избранных его трудов (стр. 153; см. также *Ann. Phys.*, 64, 1, 1921). Настоящая статья написана В. Рентгеном и посвящена изложению результатов, полученных как совместно, так и, частично, каждым из авторов отдельно. Встречающиеся иногда в изложении личные обороты при переводе заменены на безличные.

ПОЛУПРОВОДНИКИ

— 1932 —

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КОНТАКТОВ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ПОЛУПРОВОДНИКОМ

В в е д е н и е. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ВОЗМОЖНОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ

В результате ряда экспериментальных исследований, осуществленных различными авторами, установлены следующие факты, характерные для явления выпрямления тока на контакте металла с полупроводником (например, Cu и Cu_2O) и для униполярного фотоэлектрического эффекта, имеющего место на этом контакте.

1. Выпрямление есть эффект, полностью локализованный в контактном слое между двумя телами, причем этот слой представляет собой либо зазор очень малой ширины, либо тонкую пленку какого-либо непроводящего вещества («Sperrschicht» согласно немецкой терминологии).

2. При достаточно высоких температурах и при очень малых значениях разности потенциалов эффект выпрямления исчезает, будучи связан с асимметричным отклонением тока от закона Ома для двух противоположных направлений.

3. Униполярный «контактный» фотоэлектрический эффект тесно связан с эффектом выпрямления и исчезает вместе с последним.

4. Этот фотоэлектрический эффект наблюдается только в случае таких полупроводников (Cu_2O , Se и т. д.), у которых имеет место внутренний фотоэффект, проявляющийся в повышении электропроводности под влиянием освещения.

5. Напряжение выпрямления, т. е. направление, в котором электроны преимущественно переносятся электрическим полем через контакт, всегда есть направление от металла к полупроводнику.

6. Направление фотоэффекта на контакте всегда оказывается противоположным — фотоэлектроны переходят из полупроводника в металл независимо от знака контактной разности потенциалов между рассматриваемыми телами,

Эти факты вызывают ряд различных предположений о механизме влияния контактного слоя, в основе которого лежит, однако, одно общее обстоятельство — контактный слой необходим для поддержания некоторой определенной разности потенциалов на контакте, существенной как для асимметричного отклонения от закона Ома, так и для униполярного фотоэлектрического эффекта. Эти предположения соответствуют следующим представлениям о природе контактного слоя.

1. Контакт есть зазор очень малой ширины — порядка 10^{-7} см, причем электроны, несмотря на недостаток кинетической энергии, проникают через него согласно хорошо известному принципу волновой механики. Коэффициент прозрачности такого зазора до некоторой степени зависит от приложенной к нему разности потенциалов; последняя определяет число электронов, которые могут пройти через зазор. Выпрямление обусловлено тем обстоятельством, что число (концентрация) электронов в металле значительно больше, чем в полупроводнике.

2. Контакт представляет собой зазор, ширина которого порядка 10^{-6} см или больше. Волново-механическая прозрачность такого зазора ничтожна, и переход электронов из одного тела в другое осуществляется так же, как и в случае «холодной» эмиссии из металла в вакуум, т. е. происходит благодаря эффекту просачивания, который вызван электрическим полем и быстро возрастает с увеличением интенсивности последнего (Фаулер и Нордгейм, ван Гель [1]).

3. Контакт представляет собой слой толщиной порядка 10^{-5} см, образованный каким-либо непроводящим веществом (например, «активный» слой в случае кристаллов карборунда). Если присутствие такого слоя, благодаря большому значению его диэлектрической постоянной, сводит практически к нулю работу, необходимую для того, чтобы извлечь электрон из металла или из полупроводника, то некоторые электроны могут пройти через слой, не испытав при этом столкновений, которые ответственны за падение потенциала в слое; это приведет к тем же результатам, что и в случае механизма [1].

4. Контактный слой образован плохо проводящим веществом, проводимость которого носит частично ионный (электролитический) характер. В этом случае при движении положительных ионов к тому электроду, который находится в плохом контакте (в отдельных точках) с переходным слоем, очень быстро могут образоваться металлические мостики; наличие таких мостиков, которые столь же быстро разрушаются, когда ток течет в противоположном направлении, легко может объяснить эффект выпрямления в слоях толщиной порядка 10^{-4} — 10^{-3} см. Сомнительно, однако, чтобы этот механизм, предположенный Курчатовым и Кобеко, имел место в таких типичных случаях, как контакт $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$.

Следует отметить, что при очень больших значениях разности потенциалов в «контактном слое» могут возникать такие вторичные эффекты, как ионизация вещества, образующего слой, или испарение одного из двух тел и образование мостиков через зазор между ними, приводящие к потере выпрямляющей способности.

Что касается возможных объяснений фотоэлектрического эффекта, то они могут быть подразделены на три категории.

1. В фотоэффекте могут принимать участие связанные электроны, такие как внутренние электроны полупроводника, или электроны поверхностного слоя металла. В случае контакта между металлом и полупроводником поверхностный эффект исчезает (возможно, вследствие исчезновения или уменьшения скачка потенциальной энергии). При этом остается только «внутренний» фотоэффект в полупроводнике, приводящий к частичному переходу электронов из полупроводника в металл. Этот эффект будет, конечно, единственным в случае света большой длины волны.

2. Отсутствие заметного потока фотоэлектронов из металла в полупроводник может быть обусловлено тем, что квант света, поглощенный в металле, распределяется между большим числом относительно медленных электронов, которые не могут покинуть металл, поскольку эффективная область скоростей электронов в полупроводнике является значительно более узкой.

3. Контактный фотоэлектрический эффект можно было бы рассматривать как вторичный результат увеличения концентрации свободных электронов, создающих первичный внутренний фототок в полупроводнике. Это предполагало бы, однако, наличие точного равенства граничных частот для контактного и внутреннего фотоэффектов, тогда как в действительности первая примерно вдвое больше второй. Такой механизм перехода электронов из полупроводника в металл представляется поэтому неправдоподобным.

В настоящей статье мы остановимся главным образом на количественном развитии теории выпрямления и фотоэффекта, основанной на упомянутом выше представлении о контакте как о зазоре (см. п. 1).

Часть I. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О КОНТАКТЕ КАК О ЗАЗОРЕ

В предыдущей статье [2] одним из нас была развита теория электрического сопротивления контактов между двумя металлами, основанная на представлении о том, что контакт можно трактовать как зазор определенной ширины, значительно превышающей атомные расстояния, через который электроны проникают согласно законам волновой механики. При этом было показано, что в случае контакта между двумя различными металлами ток I как функция разности потенциалов на зазоре, приближенно может быть представлен формулой:

$$I = \alpha_1 \varphi + \alpha_2 \varphi^2,$$

означающей наличие определенного детекторного действия (эффект выпрямления), измеряемого отношением α_2/α_1 . Это детекторное действие может быть объяснено в основном некоторым различием значений коэффициента прохождения зазора D для противоположных значений φ , а не различием концентрации электронов в двух металлах (как могло бы показаться на первый взгляд); оно очень мало по сравнению с тем детекторным действием, которое наблюдается в случае контакта металла и полупроводника, например Si и Cu_2O .

Причина этого обстоятельства заключается в том, что функция $I(\varphi)$ при малых значениях φ зависит не от концентрации электронов в обычном пространстве координат, но от концентрации электронов в фазовом пространстве, т. е. от числа электронов в единице объема, обладающих кинетической энергией, лежащей в некотором определенном интервале. Если электрон, обладающий в металле a кинетической энергией $W_a = W$, при переходе в металл b приобретает кинетическую энергию $W_b = W + U_{ab}$, то условие равновесия выражается уравнением:

$$f_a(W) = f_b(W + U_{ab}), \quad (1)$$

где f_a и f_b — функции распределения Ферми для двух металлов. Далее, было показано, что при

$$f_a = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{1}{e^{(W-W_a)/kT} + 1}$$

и

$$f_b = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{1}{e^{(W-W_b)/kT} + 1}$$

это условие приводит к уравнению:

$$V_{ab} = (U_b - W_b) - (U_a - W_a) \quad (2)$$

для контактной разности потенциалов (умноженной на заряд электрона e). Здесь U_a и U_b — значения скачка потенциальной энергии на поверхности соответствующих металлов; W_a и W_b могут быть определены как химические потенциалы двух электронных газов (на один электрон). Добавляя к ним соответствующие значения потенциальной энергии, мы получим свободную энергию, приходящуюся на один электрон. Условие равновесия (2) можно интерпретировать как условие равенства свободных энергий двух газов (на один электрон). Действительно:

$$U_{ab} = U_b - U_a - V_{ab}$$

и

$$U_{ab} = W_b - W_a. \quad (2a)$$

Следует отметить, что свободная энергия численно равна полной энергии электрона, обладающего в металле a кинетической энергией W_a и в металле b — кинетической энергией W_b , и, да-

лее, что W_a и W_b равны максимальному значению кинетической энергии электрона при $T=0$.

Потенциальную энергию электрона в металле a мы положим равной нулю, а потенциальную энергию электрона в металле b — лежащей ниже нее на величину $U_{ab} > 0$, как это показано на рис. 1, который очень незначительно отличается от соответствующего рисунка предыдущей статьи. Уравнение (1) выражает тот факт, что число электронов в единице объема с полной энергией E , лежащей в одном и том же интервале dE , одинаково для обоих металлов.

Это равенство справедливо, конечно, только постольку, поскольку энергия E лежит выше «дна» MN , т. е. обладает положительным значением. В дальнейшем мы будем иметь дело с той частью кинетической энергии, которая отвечает движению по оси x (от a к b или от b к a); мы обозначим ее, соответственно, через $W_x^a = W_x$ и $W_x^b = W_x^a + U_{ab}$ (при одном и том же значении полной энергии $E = W_x$).

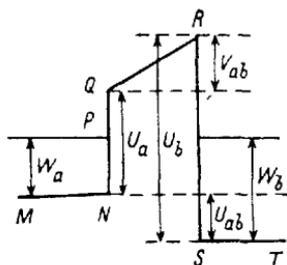


Рис. 1.

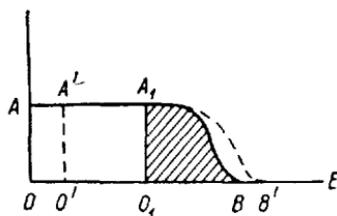


Рис. 2.

Эти результаты можно представить себе наглядно, рассматривая электроны как некоторую жидкость, распределенную на диаграмме энергии (рис. 1) с переменной плотностью (в W_x -пространстве), которая по обе стороны зазора при условии равновесия обладает одним и тем же значением для данного горизонтального уровня, если этот уровень лежит выше MN . При абсолютном нуле температуры плотность электронов можно считать постоянной во всем интервале (значения общего числа электронов в единице объема относятся при этом как $W_a^{3/2} : W_b^{3/2}$). При более высоких температурах эта плотность переменна; ее значения совпадают, однако, для обоих металлов при наибольших скоростях, где имеет место один и тот же максвелловский «хвост». Это условие может быть отображено также на рис. 2, где OAA_1B представляет собой кривую Ферми для металла b , а O_1A_1B' — для металла a ; OO_1 равно U_{ab} .

Если к зазору приложена дополнительная разность потенциалов V_1 , то одна из двух кривых смещается по отношению к другой вдоль оси E на величину V_1 , как это показало, например, пунктирной линией $O'A'B'$. Это приведет к возникновению тока

I , текущего от b к a (или от a к b) и обусловленного электронами, число которых определяется площадью между кривыми A_1B и A_1B' . При малых значениях V_1 этот ток, очевидно, будет пропорционален V_1 и будет обладать практически одной и той же величиной при противоположных значениях V_1 . Симметрия функции $I(V_1)$, однако, нарушится при таких значениях V_1 , которые сравнимы с наименьшим из двух значений W_a и W_b , т. е. в нашем случае с W_a . Если мы положим, например, $|V_1| > W_a$, то при $V_1 < 0$ эффективное число электронов, переходящих из b в a , как и прежде, приближенно окажется пропорционально V_1 , тогда как при $V_1 > 0$ эффективное число электронов, переходящих из a в b , будет оставаться постоянным, будучи пропорциональным общему числу электронов в единице объема a . При $W_a < |V_1| < W_b$ мы должны были бы, таким образом, получить выпрямление, которое должно определяться не столько изменением коэффициента прохождения D , сколько различием числа (объемной концентрации) электронов в a и b .

В случае контакта двух металлов такой эффект выпрямления еще не наблюдался, вероятно, по той причине, что при наличии хороших металлических контактов, которые обычно встречаются на практике, разность потенциалов на зазоре V_1 недостаточно велика. Выпрямление описанного типа обнаружено, однако, экспериментально в случае контакта между металлом b и полупроводником a , который можно рассматривать как металл, обладающий очень малым числом (свободных) электронов в единице объема и, соответственно, очень малым значением энергии W_a . Если предположить, что последняя — порядка kT , т. е. порядка классической тепловой энергии при температуре T , то выпрямление должно было бы начинаться при разности потенциалов V_1 , составляющей несколько сотых вольта.

Следует напомнить, что V_1 в общем случае отлично от полной разности потенциалов V , приложенной к цепи. Вместо разности потенциалов мы будем говорить в дальнейшем о соответствующей потенциальной энергии, которая равна произведению разности потенциалов на электрический заряд. Действительно, последняя равна сумме $V_1 + V_2$, где V_2 есть разность потенциалов вдоль однородных участков цепи. Обозначая постоянное сопротивление этих однородных участков через r_2 и переменное сопротивление контакта через r_1 , имеем

$$I = \frac{V_1}{r_1} = \frac{V_2}{r_2}, \quad \text{откуда} \quad V_1 = \frac{r_1 V}{r_1 + r_2}.$$

Используя это выражение совместно с уравнением, дающим зависимость I от V_1 , мы можем определить I как функцию полной разности потенциалов V . Сопротивление r_1 и, следовательно, разность потенциалов V_1 тем больше, чем шире зазор, характеризующий контакт. Так как заметное выпрямление может иметь место только в том случае, когда V_1 достаточно велико ($> |W_a|$),

то условие, необходимое для эффективного выпрямления, как мы видим, заключается в том, что контакт не должен быть слишком хорошим, т. е. зазор не должен быть чересчур узким. Ясно, с другой стороны, что контакт не должен быть слишком плохим, так как в этом случае ток был бы чересчур малым при обоих значениях приложенной разности потенциалов.

Этот результат находится в согласии с измерениями Шоттки и других исследователей, которые показали, что в случае контакта металла с полупроводником степень выпрямления уменьшается по мере того, как они прижимаются друг к другу, — что должно, очевидно, уменьшать ширину зазора, характеризующего контакт. Этот эффект может быть, конечно, обусловлен тем обстоятельством, что ширина зазора в различных участках поверхности контакта различна и что увеличение давления просто увеличивает площадь непосредственного соприкосновения между двумя телами.

Часть II. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ ВЫПРЯМЛЕНИЯ

Зависимость силы тока I от разности потенциалов на зазоре при очень малых значениях V_1 была определена нами в предыдущей статье [2]. При больших значениях V_1 функция $f_a(W_x + R)$, где $R = W_y + W_z$ — кинетическая энергия, соответствующая движению вдоль осей y и z , не может быть заменена функцией $f_b(W_x + U_{ab} + R)$, так что вместо формулы (7) (см. [2]) мы получим следующую точную формулу:

$$I = \frac{2\pi}{m^2} \int_0^\infty dW_x D_1(W_x) \int_0^\infty [f_a(W_x + R) - f_b(W_x + R + U_{ab} + V_1)] dR. \quad (3)$$

Индекс a , как и в случае, рассмотренном выше, будет относиться к тому телу, для которого $W_a < W_b$, т. е. к проводнику с меньшей электропроводностью, или к полупроводнику, а индекс b — к хорошему металлу. Следует напомнить, что $W_b = W_x + R + U_{ab} + V_1$ есть кинетическая энергия электрона в металле, тогда как в полупроводнике a электрон обладает кинетической энергией $W_x + R$ (полная энергия в обоих случаях одинакова). Переходить из b в a могут только те электроны, для которых $W_x > U_{ab} + V_1$. Уравнение $f_a(W_x) = f_b(W_x + U_{ab})$ справедливо, соответственно, только при условии $W_x > U_{ab}$. При меньших значениях W_x функция $f_b(W_x)$ не может быть заменена функцией $f_a(W_x - U_{ab})$.

Полупроводник мы будем рассматривать точно таким же образом, как металл с относительно малым числом свободных электронов n_a в единице объема. В общем случае это число является функцией температуры, которая более или менее приближенно может быть записана в виде:

$$n_a = N_a e^{-e_a/kT}, \quad (4)$$

где ε_a обычно интерпретируется как энергия, необходимая для удаления связанного электропа из атома и его превращения в свободный электрон, тогда как N_a представляет собой максимальное значение n_a , соответствующее очень высоким температурам. Для случая Cu_2O эта формула была проверена экспериментально Фоггом путем изучения эффекта Холла; при этом оказалось, что ε_a равно 0.3 в, а N_a изменяется в пределах от $0.6 \cdot 10^{18}$ до $25 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Это значение ε_a , по-видимому, находится в согласии со значением граничной частоты для внутреннего фотоэффекта ($\nu_a = \varepsilon_a/h$) в Cu_2O . Следует, однако, отметить, что если такое согласие действительно имеет место, то оно приводит к серьезной трудности, возникающей при рассмотрении равновесия между свободными электронами и атомами (по-видимому, атомами какой-либо примеси или, быть может, ионами Cu^+), от которых эти электроны могут быть оторваны. Обозначая общее число таких атомов в единице объема через N_a и предполагая, что свободные электроны могут быть захвачены только ионизированными атомами, число которых равно числу электронов, мы получаем следующее уравнение, характеризующее равновесие между свободными электронами n_a , ионами n_a и нейтральными атомами при диссоциации:

$$\frac{n_a}{N_a - n_a} = \frac{1}{gn_a} e^{-U'_a/kT} 2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int \int \int_{-\infty}^{\infty} e^{-W/kT} dv_x dv_y dv_z = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{gn_a h^3} e^{-U'_a/kT}.$$

Здесь U'_a — энергия ионизации, а g — квантовый вес связанного состояния, рассчитанный на один атом. Эта формула выражает тот факт, что отношение числа свободных электронов n_a к числу связанных электронов $N_a - n_a$ равно вероятности соответствующего состояния, которая в свою очередь определяется произведением соответствующего квантового веса на бoльцмановский температурный множитель.

Поскольку $n_a \ll N_a$, это уравнение сводится практически к следующему:

$$n_a^2 = 2N_a \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{gh^3} e^{-U'_a/kT}, \quad (4a)$$

откуда

$$n_a = N'_a e^{-U'_a/2kT}, \quad (4b)$$

слабо изменяющийся множитель

$$N'_a = \left(\frac{2N_a}{gh^3}\right)^{1/2} (2\pi mkT)^{3/4}$$

может быть здесь как больше, так и меньше N_a , а эффективная энергия диссоциации равна половине истинной энергии диссоциации U'_a .

Последняя может быть определена экспериментально по значению граничной частоты для внутреннего фотоэффекта (возрастание электропроводности при освещении). С другой стороны, значение эффективной энергии диссоциации ϵ может быть определено приближенно по ходу температурной зависимости электропроводности * и более точно — по температурной зависимости эффекта Холла. Это было осуществлено для случая Cu_2O Фогтом [3], причем оказалось, что ϵ составляет около 0.3 в. Это значение ϵ_a , по-видимому, довольно хорошо совпадает со значением U'_a , определенным по граничной частоте фотоэффекта. Такое совпадение, если оно действительно имеет место, подорвало бы, однако, основы приведенного выше расчета, так как оно означало бы, что установление равновесия при диссоциации следует представлять себе не как «бимолекулярный» процесс (включающий рекомбинацию свободных электронов с соответствующими ионами), но, скорее, как мономолекулярный процесс, в основе которого лежит возможность электронов высвобождаться или оканываться захваченными в любой точке кристаллической решетки. Мы не будем останавливаться здесь на обсуждении этого вопроса ввиду отсутствия экспериментальных данных, которые позволили бы дать на него какой-либо определенный ответ. Для рассматриваемой нами теории выпрямления этот ответ практически является несущественным, так как температурная зависимость n_a в обоих случаях будет выражаться формулой одного и того же типа (4).

Если n_a достаточно мало (например, меньше 10^{19}), то функция распределения Ферми практически может быть отождествлена с функцией распределения Максвелла:

$$f_a = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \exp [-(W - W_a)/kT],$$

которая представляет собой приближенную форму функции

$$f_a = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \{ \exp [(W - W_a)/kT] + 1 \}^{-1},$$

когда W_a достаточно мало.

Полагая $W = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ и принимая во внимание, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_a dv_x dv_y dv_z = n_a,$$

легко получаем:

$$W_a = kT \ln \frac{n_a h^3}{2 (2\pi m kT)^{3/2}}. \quad (5)$$

* Поскольку влияние температуры на среднюю длину свободного пробега относительно мало.

Следует отметить, что $(3mkT)^{1/2}$ представляет собой импульс электрона, движущегося с кинетической энергией $\frac{3}{2}kT$, т. е. со средней кинетической энергией при данной температуре. Следовательно, $(3mkT)^{1/2}/h$ представляет собой, согласно соотношению де Бройля, обратное значение длины волны λ_T , соответствующей этому движению. Полагая, далее, $n_a = 1/l_a^3$, где l_a — среднее расстояние между двумя соседними электронами в проводнике a , получаем:

$$W_a = 3kT \ln \frac{\lambda_T}{2^{1/2} [2\pi/3]^{1/2} l_a} \quad (5a)$$

При обычных температурах ($T = 300^\circ \text{K}$) $\frac{3}{2}kT$ соответствует 0.03 в, и мы имеем $\lambda_T \cong 5.5 \cdot 10^{-7}$ см. Это дает следующие значения W_a при различных значениях n_a :

n_a	10^{12}	10^{15}	10^{18}	10^{20}
W_a	$-18kT$	$-11kT$	$-4kT$	0

При значениях n_a , превышающих 10^{19} см^{-3} , предыдущие формулы уже непригодны, так как закон распределения Максвелла в этом случае должен быть заменен законом Ферми. При $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ последний дает:

$$W_a = \frac{h^2}{m} \left(\frac{3n_a}{8\pi} \right)^{2/3} = 1.6 \text{ в} \cong 40 \text{ kT}.$$

Интересно отметить, что при тех значениях n_a , которые могут быть приписаны полупроводникам и которые не превышают 10^{19} см^{-3} , свободная энергия W_a оказывается отрицательной.

Для металла b величина W_b без большой ошибки может быть отождествлена с максимальной кинетической энергией при $T=0$; она порядка нескольких вольт.

Приближенный метод, который был использован нами в предыдущей статье [2] для определения I по формуле (3), в данном случае (при не очень малых значениях V_1) неприменим, так что интегрирование должно быть выполнено точно.

Для полупроводника a имеем:

$$\int f_a(W_x + R) dR = C \int_0^\infty e^{-aR} dR = \frac{C}{a},$$

где

$$a = 1/kT \text{ и } C = 2 (m/h)^3 e^{-a(W_x - W_a)}.$$

Для металла b :

$$\int f_b(W_x + U_{ab} + V_1 + R) dR = \frac{2}{a} \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_0^\infty \frac{a dR}{e^{a(R-R_0)} + 1},$$

где $R_0 = U_{ab} + V_1 + W_x - W_b = W_x + V_1 - W_a$, принимая во внимание (2а). Полагая

$$e^{\alpha(R-R_0)} = \xi \text{ и } e^{\alpha R_0} = \xi_0,$$

получаем:

$$\int_0^{\infty} \frac{\alpha dR}{e^{\alpha(R-R_0)} + 1} = \int_{\xi_0}^{\infty} \frac{d\xi}{\xi(\xi+1)} = \ln \frac{\xi_0 + 1}{\xi_0} = \ln \left(1 + \frac{1}{\xi_0} \right).$$

Таким образом:

$$I = \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_0^{\infty} dW_x D_1(W_x) \{ e^{-\alpha(W_x - W_a)} - \ln [1 + e^{-\alpha(W_x - W_a + V_1)}] \}. \quad (6)$$

В случае достаточно большого положительного значения V_1 (поток электронов из a в b) мы можем принять с достаточным приближением $\ln \left(1 + \frac{1}{\xi_0} \right) \approx \frac{1}{\xi_0}$, что дает:

$$I = \frac{4\pi mkT}{h^3} e^{-\frac{W_a}{kT}} \int_0^{\infty} dW_x D_1(W_x) e^{-\alpha W_x} (1 - e^{-\alpha V_1}),$$

т. е. при учете (5)

$$I = \frac{n}{(2\pi kT)^{1/2}} \int_0^{\infty} dW_x D_1(W_x) e^{-\alpha W_x} (1 - e^{-\alpha V_1}). \quad (7)$$

Если пренебречь зависимостью коэффициента прохождения $D_1(W_x)$ от V_1 , то для функции $I(V_1)$ мы получаем выражение:

$$I = I_0 (1 - e^{-V_1/kT}), \quad (8а)$$

где

$$I_0 = \frac{n_a}{\sqrt{2\pi mkT}} \int_0^{\infty} dW_x D(W_x) e^{-\alpha W_x} \quad (8б)$$

есть ток насыщения. Это соответствует переходу электронов из проводника a в проводник b практически при отсутствии компенсирующего потока электронов в противоположном направлении.

При вычислении интеграла, входящего в выражение (7б), мы должны принять во внимание то обстоятельство, что при увеличении W_x функция $e^{-\alpha W_x}$ убывает весьма быстро, тогда как функция $D(W_x)$ возрастает при этом значительно медленнее. В случае зазора шириной $\delta = 10 \text{ \AA}$ при $U_a \approx 4$ в мы имеем, например,

$$\sqrt{U_a - W_x} \approx 24 \sqrt{1 - \frac{W_x}{U_a}} \text{ и } \alpha W_x \approx 25 W_x,$$

если W_x дано при этом в вольтах. Первое из этих двух выражений при увеличении W_x от 0 до, например, $W_x = \frac{1}{2}U_a = 2$ в уменьшается очень незначительно, тогда как второе возрастает при этом от 0 до 50. Поэтому, поскольку W_x практически мало по сравнению с U_a (для существенных значений подынтегрального выражения в (7б)), можно положить:

$$(U_a - W_x)^{1/2} = U_a^{1/2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{W_x}{U_a} \right),$$

что дает:

$$\int_0^{\infty} dW_x D(W_x) e^{-\alpha W_x} = \frac{e^{-\gamma U_a^{1/2}}}{\alpha - \frac{1}{2} \gamma / U_a^{1/2}}$$

и, следовательно,

$$I_0 = n_a \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{e^{-\gamma U_a^{1/2}}}{1 - \frac{\gamma kT}{2U_a^{1/2}}}. \quad (8)$$

Полагая $n_a = N_a e^{-e_a kT}$ и пренебрегая членом $\frac{\gamma kT}{2U_a^{1/2}}$ по сравнению с 1 (что допустимо, если температура не слишком высока, например ниже 900°), получаем:

$$I_0 = A T^{1/2} e^{-e_a kT}. \quad (8a)$$

Это выражение — такого же типа, что и в случае термоэмиссии электронов из металла, причем множитель $T^{1/2}$ заменяет здесь множитель T^2 , а работа выхода e_a очень мала. Так как e_a примерно в 10 раз меньше работы удаления свободного электрона из металла, равной $(U_b - W_b)$, мы должны были бы, согласно (8a), получить колоссальный ток при обычных температурах, если бы не относительная малость коэффициента A , который в нашем случае равен:

$$A = N_a \left(\frac{k}{2\pi m} \right)^{1/2} e^{-\gamma U_a^{1/2}}.$$

Малость коэффициента A в свою очередь обусловлена относительной малостью коэффициента прохождения $D = e^{-\gamma U_a^{1/2}}$, который в случае электронов с большой кинетической энергией, покидающих металл, представляет собой величину порядка 1.

Следует отметить, что если n_a определяется формулой (4a), то вместо (8a) мы получаем

$$I_0 = A_0 T^{3/2} e^{-U_a'/kT},$$

где

$$A_0 = \left(\frac{2N_a}{g h^3} \right)^{1/2} \left(\frac{k^3}{2\pi m} \right)^{3/4} e^{-\gamma U_a^{1/2}}. \quad (8b)$$

В действительности явление насыщения для тока, текущего от полупроводника к металлу (за направление тока принимается направление движения электронов), однако, не наблюдается; по мере увеличения разности потенциалов ток возрастает монотонно, хотя и медленно. Это легко объясняется тем обстоятельством, что коэффициент прохождения $D_1(W_x)$, входящий в формулу (7), в действительности зависит от разности потенциалов V_1 на зазоре, несколько увеличиваясь по мере ее возрастания. Если на графике, характеризующем ход потенциальной энергии в области зазора, мы заменим наклонную линию горизонтальной линией, проходящей через середину наклонной, то влияние V_1 на величину D может быть учтено путем замены U_a на $U_a - \frac{1}{2} |V_1|$. Это дает:

$$D_1(W_x) = e^{-\gamma \left(U_a - \frac{1}{2} |V_1| - W_x \right)^{1/2}}, \quad (9)$$

или приближенно, поскольку V_1 и W_x малы по сравнению с U_a :

$$D_1(W_x) \simeq D_1(0) = e^{-\gamma U_a^{1/2} + \gamma \frac{|V_1|}{4U_a^{1/2}}}. \quad (9a)$$

Таким образом, вместо (7а) мы получаем:

$$I = I_0 (1 - e^{-V_1/kT}) e^{\beta |V_1|}, \quad (10)$$

где $\beta = \frac{\gamma}{4U_a^{1/2}}$. При $\gamma U_a^{1/2} = 24$ и $U_a = 4$ β равно $\frac{3}{2}$ (если выражено в вольтах), что дает медленное экспоненциальное возрастание тока насыщения при увеличении V_1 . Повышение V_1 от 1 до 2 в приводит к увеличению I в $e^{3/2} \approx 5$.

Переходя к рассмотрению случая $V_1 < 0$, мы получаем для тока, текущего в направлении от металла к полупроводнику, выражение (6) с обратным знаком. При приближенном вычислении этого выражения следует различать два случая.

1) Свободная энергия W_a обладает отрицательным значением $-W_a$, которое настолько превышает V_1 , что

$$e^{\alpha(W_a - V_1)} = e^{-\alpha(|W_a| - |V_1|)}$$

очень мало (по сравнению с 1). Выражение $\ln [1 + e^{-\alpha(|W_a| - |V_1| + W_x)}]$ может быть, как и прежде, заменено при этом выражением $e^{-\alpha(|W_a| - |V_1| + W_x)}$, что дает:

$$|I| = I_0 (e^{|V_1|/kT} - 1) e^{\beta |V_1|}. \quad (10a)$$

Это — та же формула, что (10), только знаки V_1 и I изменены здесь на обратные.* Вместо тенденции к насыщению мы получили

* Аналогичное выражение для I было недавно получено Вагнером [4] на основе совершенно иных соображений, которые представляются нам необоснованными и весьма мало вероятными.

резкое экспоненциальное возрастание I с ростом V_1 , которое описывается уравнением (10а) при условии, если $\alpha (|W_a| - |V_1|) \gg 1$. Соответствующее значение коэффициента выпрямления, т. е. отношения между двумя токами при выпрямлении, (отношения между двумя токами при противоположных значениях V_1), определяется выражением:

$$\frac{e^{|V_1|/kT} - 1}{1 - e^{-|V_1|/kT}}.$$

Следует напомнить, что это отношение в общем случае совершенно отлично от того, которое получается при изменении знака полной разности потенциалов V , так как при противоположных значениях V V_1 составляет различную долю V . Эта доля должна быть значительно больше при $V_1 > 0$ (поскольку сопротивление при этом сравнительно велико), чем при $V_1 < 0$. Если V не слишком мало, то в первом случае можно положить $V_1 = V$ (сопротивление цепи практически сводится к сопротивлению на контакте), тогда как во втором случае V_1 определяется уравнением:

$$I = \frac{V - |V_1|}{r_2} = I_0 (e^{\alpha |V_1|} - 1) e^{\beta |V_1|},$$

которое, если $|V_1| \ll V$, дает приближенно $\alpha/V_1 \approx \ln [V/(I_0 r_2)]$.

2) Если, с другой стороны, W_a не слишком велико, или, в более общем случае, если $\alpha (|V_1| - |W_a|) \gg 1$, то предыдущий метод неприменим. Полагая $|V_1| - |W_a| = P (> 0)$, мы получаем в этом случае, согласно (6):

$$I = \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_0^{\infty} dW_x D_1(W_x) \ln [1 + e^{-\alpha(W_x - P)}] - I_0 e^{\beta |V_1|}. \quad (11)$$

Этот интеграл может быть вычислен приближенно, если мы воспользуемся следующим обстоятельством. Так как значение $D_1(W_x)$ определяется формулой (9) и изменяется медленно, поскольку W_x остается малым по сравнению с U_a или $(U_a - \frac{1}{2}|V_1|)$, то логарифмическая функция под знаком интеграла может быть заменена множителем $\alpha(P - W_x)$ при $W_x < P$ и множителем $e^{-\alpha(W_x - P)}$ при $W_x > P$. Это дает нам при $D_1(W_x) \approx \approx \exp(-\sqrt{U_a + \beta |V_1|})$:

$$\int_0^{\infty} dW_x D_1(W_x) \ln [1 + e^{-\alpha(W_x - P)}] \approx e^{-\gamma U_a^{1/2} + \beta |V_1|} \alpha \left[\frac{1}{2} P^2 + (kT)^2 \right].$$

Поскольку $P \gg kT$, что необходимо для того, чтобы наше приближение было справедливым, второй член в скобках можно опустить и положить, соответственно:

$$I = \left\{ \frac{2\pi m}{h^3} (|V_1| - |W_a|)^2 e^{-\gamma U'_a/2} - I_0 \right\} e^{\beta |V_1|}, \quad (11a)$$

или при учете (8б):

$$|I| = \frac{2\pi m}{h^3} e^{-\gamma U'_a/2 + \beta |V_1|} [(|V_1| - |W_a|)^2 - C (kT)^{3/2} e^{-U'_a/2kT}], \quad (11б)$$

где

$$C = \left(\frac{2N_a h^3}{g} \right)^{1/2} \frac{k}{(2\pi m k T)^{3/2}}.$$

Мы видим, таким образом, что при малых значениях $|V_1|$ и больших отрицательных значениях W_a ток в направлении от металла к полупроводнику возрастает очень быстро (экспоненциально) с ростом $|V_1|$, но что скорость его возрастания заметно уменьшается при таких значениях $|V_1|$, которые превышают W_a . Мы видим, далее, что в этой области при данном значении V_1 I быстро убывает по мере повышения температуры. Следует отметить, что при изменении T W_a несколько изменяется; зависимость W_a от T определяется формулой (5) в сочетании с формулой (4) или (4а); в последнем случае получаем:

$$W_a = -\frac{1}{2} U'_a + \frac{1}{2} kT \ln \frac{N_a}{2g} \frac{h^3}{(2\pi m k T)^{3/2}}. \quad (12)$$

Поскольку $N_a < 10^{20}$ см⁻³ (эта цифра соответствует максимальному содержанию примесей, которое можно предполагать в полупроводниках в соответствии с данными об их электропроводности), второй член здесь отрицателен и $|W_a|$ превышает $U'_a/2$, т. е. в случае Cu_2O превышает 0.2 в.

Формула (11б) объясняет, по крайней мере качественно, исчезновение эффекта выпрямления в области более высоких температур (в случае Cu_2O вблизи 500°K) — ток в направлении металл—полупроводник заметно уменьшился, тогда как ток в противоположном направлении ($I_0 e^{\beta |V_1|}$) заметно возрос; эти токи становятся равными друг другу при некотором значении $|V_1|$ и некоторой определенной температуре; последняя зависит при этом, хотя и слабо (логарифмически), от величины $|V_1|$.

Заменяя полупроводник металлом a и функцию распределения Максвелла функцией Ферми с соответственно выбранным положительным значением W_a , мы получаем вместо (7) выражение вида:

$$I = \frac{4\pi m k T}{h^3} \int_0^{\infty} dW_x D_1(W_x) \{ \ln [1 + e^{-\alpha(W_x - W_a)}] - \ln [1 + e^{-\alpha(W_x - W_a + V_1)}] \}, \quad (13)$$

которое, поскольку $|V_1| > W_a$, может быть заменено приближенным выражением:

$$I = \frac{2\pi m}{h^3} e^{-\gamma U'_a/2 - \beta |V_1|} [W_a^2 - (W_a - V_1)^2],$$

$$I = \frac{4\pi m}{h^3} e^{-\gamma a^{1/2} - \beta |V_1|} V_1 \left(1 - \frac{V_1}{2W_a}\right). \quad (13a)$$

Это дает слабое выпрямление квадратичного типа, исследованное в цитированной выше статье [2] (хотя и несколько иной величины).

Часть III. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НА КОНТАКТЕ МЕТАЛЛА С ПОЛУПРОВОДНИКОМ

Освещение области контакта между металлом и полупроводником, например контакта Cu и Cu_2O , вызывает, как это впервые было показано Ланге, необычный фотоэлектрический эффект который заключается в наличии потока электронов от Cu_2O к Cu . Этот эффект возникает при очень больших значениях длин волн, соответствующих граничной энергии U'_{ab} порядка 0.8 в, причем фототок пропорционален интенсивности света. Очевидно, он связан с внутренним фотоэффектом в самом Cu_2O , т. е. с высвобождением связанных электронов под действием света; последние становятся при этом свободными, что проявляется в увеличении электропроводности вещества. Аналогичный эффект имеет место в случае Cu_2S , Se и многих других полупроводников. Граничная частота для внутреннего фотоэлектрического эффекта, однако, несколько меньше, чем для упомянутого выше [фотоэффекта, соответствуя потенциалу ионизации, равному 0.3 в ($= -U'_a$)]*. Следует заметить, что обычный (внешний) фотоэффект, заключающийся в выходе свободных (или связанных) электронов во внешнее пространство, в случае полупроводников характеризуется граничной энергией такого же порядка величины (U'_a), как и в случае металлов ($U_b - W_b$).

Простейшее и наиболее естественное объяснение возникновения фотоэлектрического эффекта на контакте заключается в его отождествлении с внутренним фотоэффектом в полупроводнике в предположении, что электроны, освобожденные светом, могут проникать через контакт в металл. На первый взгляд это должно было бы означать точное равенство граничных частот для обоих эффектов, поскольку связанный электрон может перейти из полупроводника в металл (или обратно) без какой-либо затраты дополнительной энергии. Тот факт, что граничная энергия для фотоэффекта на контакте примерно вдвое превышает граничную энергию для внутреннего фотоэффекта, может быть объяснен, если мы примем во внимание, с одной стороны, увеличение коэффициента прохождения $D(W_x)$ с увеличением кинетической

* Вместо удвоенного значения этой величины, как этого можно было бы ожидать исходя из энергии диссоциации, измеренной Фогтом, и теории «бимолекулярной» диссоциации, рассмотренной нами выше.

энергии электрона в проводнике W_x и, с другой стороны, уменьшение вероятности процесса ионизации при увеличении частоты света ν выше ее граничного значения ν_a . Полагая, что эта вероятность обратно пропорциональна ν в некоторой степени S (в случае X-лучей $S=4$), мы можем охарактеризовать зависимость фотоэлектрического тока на контакте I_c от частоты ν выражением вида:

$$\nu^{-S} e^{-\gamma(U_a - W_x)^{1/2}} \sim e^{-\gamma(U_a - W_x)^{1/2}} (U_a' - W_x)^{-S}$$

(так как $h\nu = U_a' + W_x$). Величина, представленная этим выражением, медленно убывает при увеличении W_x от 0 до значения W_x^0 , определяемого уравнением:

$$\frac{U_a' + W_x}{U_a + W_x} = \frac{2S}{\gamma(U_a - W_x)^{1/2}},$$

и быстро возрастает при дальнейшем увеличении W_x . Полагая $U_a = 4\text{в}$ и $U_a' = 0.3\text{в}$, при $\gamma U_a'^{1/2} \approx 24$ и $S=4$ имеем $W_x^0 \approx 0.23\text{ в}$. При добавлении этой величины к U_a' «эффективная» граничная энергия для фотоэффекта на контакте оказывается равной 0.53 в, тогда как экспериментальное значение этой энергии для Cu_2O —Cu составляет 0.7 в.

Это означает, что фотоэлектрический ток на контакте в действительности возникает при той же частоте $\nu_a' = \frac{U_a'}{h}$, что и внутренних фотоэффект, но он приобретает заметное значение только при частотах, превышающих $\nu_0 = (U_a' + W_x^0)/h$. Согласно этой точке зрения, граничная частота ν_0 должна была бы зависеть от ширины зазора, образующего контакт, уменьшаясь по мере ее увеличения, т. е. по мере увеличения сопротивления зазора. Этот вопрос пока еще не был исследован экспериментально. Следует заметить, далее, что значение $S=4$, принятое нами выше, может оказаться совершенно ошибочным. Действительно, некоторые опыты показывают, что вблизи длинноволнового края полосы поглощения внутренний фотоэффект во многих полупроводниках практически не зависит от частоты ($S=0$). Можно было бы, однако, возразить, что фотоэлектрический ток на контакте, который в этом случае должен был бы изменяться пропорционально $e^{-\gamma(U_a' + U_a' - h\nu)^{1/2}}$, приобретает заметное значение лишь при частотах, лежащих несколько выше граничного значения U_a'/h .

Возможно, наконец, что значение граничной частоты внутреннего фотоэффекта, определенное экспериментально (0.3 в для Cu_2O), является заниженным, так как на основании измерений Фогта естественно было ожидать, что оно должно быть вдвое больше. Этот вопрос останется, однако, открытым до тех пор, пока он не будет выяснен в результате последующих измерений.

Фотоэлектрический ток I на контакте, измеряемый на опыте, отличен от тока I_c , о котором речь шла выше. Последний был

отождествлен нами с числом связанных электронов, переводимых светом за единицу времени из полупроводника в металл. Этот поток электронов будет вызывать повышение контактной разности потенциалов между полупроводником и металлом на некоторую величину V_1 , которая в свою очередь будет создавать ток в обратном направлении. Если между двумя рассматриваемыми нами телами не существует никакой другой связи, то V_1 достигнет стационарного значения, определяемого условием равенства двух токов, т. е. определяемого уравнением:

$$I_c = I_0 (e^{V_1/kT} - 1). \quad (14)$$

Поскольку фотоэлектродвижущая сила V_1 мала по сравнению с kT (в действительности она порядка нескольких милливольт, т. е. примерно в 10 раз меньше kT):

$$V_1 = \frac{kT}{I_0} I_c. \quad (14a)$$

Согласно этой формуле, V_1 должно изменяться пропорционально интенсивности света, создающего ток I_c , и обратно пропорционально коэффициенту прохождения $D = e^{-\gamma V_1^2/a}$, определяющему ток насыщения I_0 . Этим объясняется тот факт, что в случае хорошего контакта фотоэффект на контакте исчезает одновременно с эффектом выпрямления. Если полупроводник и металл соединены друг с другом так, что образуют цепь, замкнутую на зазор, и если второй контакт между полупроводником и металлом является настолько идеальным, что не дает ни фотоэлектрического, ни выпрямляющего эффекта, то первичный фототок I_c пойдет частично в обратном направлении, частично — в первоначальном направлении. Если I_2 — сила тока в прямом направлении, I_1 — сила обратного тока, идущего через зазор, то:

$$I_2 = I_c - I_1 \quad \text{и} \quad I_1 r_1 = I_2 r_2 = V_1', \quad (15)$$

где r_1 — сопротивление рассматриваемого контакта, r_2 — сопротивление остальной части цепи (включая полупроводник), а V_1' — разность потенциалов на зазоре. С другой стороны, если $V_1' \ll kT$, имеем:

$$I_1 = \frac{I_0}{kT} V_1', \quad \text{т. е.} \quad r_1 = kT/I_0,$$

и, следовательно,

$$I_2 = \frac{I_c}{1 + \frac{r_2}{r_1}} = \frac{I_c}{1 + \frac{I_0 r_2}{kT}}. \quad (15a)$$

Таким образом, ток, непосредственно измеряемый нами как фототок, уменьшается с уменьшением сопротивления зазора r_1 , т. е. с увеличением коэффициента прохождения D , обращаясь

в нуль так же, как и фотоэлектродвижущая сила, в случае очень хороших контактов. Он оказывается пропорциональным первичному току I_c и, следовательно, интенсивности света, или, что то же самое, фотоэлектродвижущей силе на контакте V_1 . Действительно, принимая во внимание (14а), получаем:

$$I_2 = \frac{V_1}{r_1 + r_2} = \frac{V_1}{\frac{kT}{T_0} + r_2} \quad (15б)$$

Различными авторами было установлено, что фотоэлектрический ток I_2 в точности пропорционален интенсивности света, но что фотоэлектродвижущая сила обнаруживает тенденцию к насыщению. Этот результат представляется несовместимым с нашей теорией. Последняя дает правильные сведения о зависимости фотоэффекта от температуры. А именно, согласно (14а) и (8а), фотоэлектродвижущая сила должна изменяться пропорционально $T^{-3/2} e^{U_a/hkT}$. Это дает ее уменьшение в отношении 15 : 1 при повышении T от 300 до 600°. Аналогичная зависимость от T получается также и для фотоэлектрического тока I_2 , если предположить, что он определяется сопротивлением полупроводника и изменяется с изменением T так же, как r_1 , т. е. обратно пропорционально концентрации свободных электронов в полупроводнике.

Часть IV. ДРУГИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ КОНТАКТНОГО СЛОЯ; ИССЛЕДОВАНИЕ СООТВЕТСТВУЮЩЕГО МЕХАНИЗМА ВЫПРЯМЛЕНИЯ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

До сих пор мы придерживались представления о контакте как о зазоре, развитого одним из нас в упомянутой выше статье [2]. Интересно, однако, дать краткий обзор других возможных гипотез о природе контакта.

1. Прежде всего, с точки зрения представления о контакте как о зазоре необходимо принять во внимание влияние ширины зазора на ту часть потенциальной энергии, которая обусловлена силами изображения.

Потенциальную энергию можно рассматривать как сумму двух частей — истинного скачка энергии U_a^0 на поверхности полупроводника и работы силы изображения $\Delta^i U_a = e^2/4x_a$ при удалении электрона на бесконечность (x_a — постоянная величина порядка одного или двух атомных расстояний). Это относится также и к потенциальной энергии U_b , характеризующей металл. Если поверхность последнего находится достаточно близко к поверхности полупроводника, то при удалении электрона из a потенциальная энергия достигнет не своего предельного значения U_a^0 , но несколько меньшего значения U_0 , после чего она начнет постепенно убывать по мере приближения электрона к металлу.

Кривая, характеризующая ход потенциальной энергии, может быть изображена, таким образом, пунктирной линией на рис. 3 вместо сплошной линии, соответствующей условию, рассмотренному нами раньше. Высота горба потенциальной энергии между двумя поверхностями не будет, следовательно, оставаться постоянной, но будет уменьшаться с уменьшением расстояния δ между ними, что вызовет дополнительное увеличение коэффициента прохождения при малых значениях δ (порядка нескольких атомных расстояний).

Это обстоятельство не должно повлиять на результаты предыдущих вычислений; оно должно лишь привести к увеличению тех значений ширины зазора, которые отвечают возникновению заметного эффекта выпрямления или фотоэффекта на контакте. Для усовершенствования нашей теории, поскольку ее результаты зависят от ширины зазора, мы должны, однако, заменить выражение $e^{-\gamma(U_x - W_x)^{1/2}}$, определяющее коэффициент прохождения (где $\gamma = \frac{4\pi}{\hbar}(2m\delta)^{1/2}$), приближенным выражением:

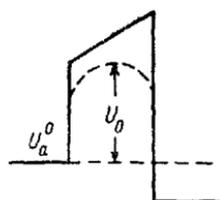


Рис. 3.

где $U(x)$ — потенциальная энергия как функция расстояния от полупроводника. В интервале $x_a < x < \delta - x_b$ последняя может быть представлена в виде:

$$D(W_x) = \exp \left\{ -\frac{\gamma}{\delta} \int_0^{\delta} [U(x) - W_x]^{1/2} dx \right\}, \quad (16)$$

обращаясь практически в постоянную величину при $x < x_a$ или $x > \delta - x_b$. Легко, однако, убедиться в том, что интеграл $\int [U(x) - W_x]^{1/2} dx$ остается конечным при интегрировании в пределах от $x=0$ до $x=\delta$ также и в том случае, если выражение (16а) предполагается справедливым во всем этом интервале. Полагая $\frac{x}{\delta} = \sin^2 \theta$, получаем:

$$\begin{aligned} \int_0^{\delta} [U(x) - W_x]^{1/2} dx &= 2\delta \int_0^{\pi} d\theta \left[(U_a - W_x) \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \frac{e^2}{4\delta} + \right. \\ &+ \left. V_1 \sin^4 \theta \cos^2 \theta \right]^{1/2} = \delta \int_0^{\pi} d\varphi \left[(U_a - W_x) \sin^2 \varphi - \frac{e^2}{\delta} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} V_1 \sin^2 \varphi (1 - \cos \varphi) \right]^{1/2}, \end{aligned}$$

где $\varphi = 2\theta$.

Мы не будем останавливаться на вычислении этого интеграла, так как его точное значение не представляет интереса. Ясно, однако, что член $-\epsilon^2/\delta$, отвечающий силам изображения, будет уменьшаться с увеличением расстояния δ , и что его изменение будет при этом тем меньше, чем больше δ . При больших значениях δ этот член вообще может быть отброшен, и выражение

$$\int_0^{\infty} [U(x) - W_x]^{1/2} dx \text{ приобретает свой первоначальный вид.}$$

2. Изложенные выше соображения приобретают, однако, более существенное значение в том случае, когда зазор между двумя телами заполнен каким-либо изолирующим веществом, непосредственно соприкасающимся с обеими поверхностями. Весьма возможно, что во многих случаях контакта между двумя металлами или контакта металла и полупроводника мы имеем дело с таким «контактным слоем», заменяющим зазор нашей предыдущей теории.

Поскольку этот слой достаточно тонок, так что его толщина δ меньше средней длины свободного пробега электрона в соответствующем веществе, он будет оказывать точно такое же влияние, как и обычный зазор; единственное различие будет заключаться в том, что высота той части потенциального барьера между двумя поверхностями, которая обусловлена влиянием сил изображения, будет теперь меньше в ϵ раз, где ϵ — диэлектрическая постоянная контактного слоя. Если силы изображения оказывают существенное влияние на суммарный скачок потенциальной энергии U_a , так что остальная его часть U_a^0 или $U_b^0 - W_b$ (в случае металла) относительно мала, то присутствие слоя вещества в зазоре заметно увеличит его прозрачность и, таким образом, облегчит переход электронов из полупроводника в металл и обратно.

При больших значениях ϵ мы можем положить приближенно:

$$D(W_x) = \exp[-\gamma(U_a^0 - W_x)^{1/2}].$$

Если U_a^0 мало по сравнению с U_a , то это значение $D(W_x)$ гораздо больше, чем $\exp[-\gamma(U_a - W_x)^{1/2}]$. Если, однако, U_a^0 того же порядка величины, что и U_a , то присутствие изолирующего слоя будет эквивалентно уменьшению ширины зазора в несколько раз (например, вдвое, если $U_a^0 = \frac{1}{4} U_a$). Это означает, что ширина зазора может быть порядка 10 \AA и проводимость сохранит при этом достаточно большую величину.

Сомнительно, однако, чтобы работа выхода U_a или $U_b - W_b$ определялись в основном силами изображения, хотя этот вопрос еще отнюдь нельзя считать решенным.

Что касается природы контактного изолирующего слоя, то он может состоять из какого-либо адсорбированного вещества (например, пленки воды) или же из продукта одной из вторичных

реакций, идущих при образовании слоя Cu_2O на поверхности Cu (присутствие такого слоя, отличного как от Cu , так и от Cu_2O , действительно наблюдалось несколькими авторами). Контактный слой не обязательно должен быть идеальным изолятором. Он может быть и полупроводником, обладающим, однако, значительно меньшей проводимостью, чем основной рассматриваемый нами полупроводник.

3. Можно, наконец, представить себе, что плохо проводящий контактный слой обладает значительно большей толщиной, чем это следует из приведенной выше оценки, основанной на волново-механической теории. Если мы предположим, что работа выхода полностью определяется силами изображения (т. е., положим, $U_0^0=0$), то при наличии такого слоя электроны смогут переходить из полупроводника в металл и обратно не в силу законов волновой механики, а таким же образом, как они движутся в каждом из двух тел, рассматриваемых в отдельности. Между двумя телами в этом случае будет иметь место обычное линейное падение потенциала, причем характеризующая его прямая линия будет обладать аномально большим наклоном в соответствии с аномально высоким сопротивлением контактного слоя. Толщина слоя δ при этом должна быть больше средней длины свободного пробега l электронов в слое. Однако некоторые из электронов, вошедших в контактный слой с одной его стороны, смогут пройти через слой во второе тело, не испытав при этом ни одного столкновения. Относительное число таких электронов равно $e^{-\delta/l}$.

Очевидно, что эти электроны будут вести себя точно таким же образом, как если бы они проскочили через «горб» потенциальной энергии, так что мы можем переписать все наши прежние уравнения, заменив в них волново-механический коэффициент прохождения D функцией $e^{-\delta/l}$. Разность потенциалов на контактном слое V_1 при этом связана линейно, т. е. по закону Ома, только с той частью тока, которая обусловлена электронами, испытавшими в слое некоторое число столкновений. Полный ток будет складываться из этого тока и тока, вызванного электронами, прошедшими через слой без каких-либо столкновений. С этой точки зрения роль контактного слоя заключается просто в создании такой разности потенциалов V_1 , которая была бы достаточно велика, чтобы вызвать наблюдаемый эффект выпрямления.

Эта теория отличается от предыдущей только тем, что дает другие значения толщины контактного слоя. Теория, трактующая контакт как зазор, приписывает силам изображения лишь вторичную роль в создании потенциала на контакте и приводит к значениям ширины зазора порядка $10\text{--}20 \text{ \AA}$. Теория, рассматривающая контакт как промежуточный плохо проводящий слой, или, как мы будем говорить для краткости, «омический слой», дает значения толщины слоя, которые могут во много раз превышать среднюю длину свободного пробега электронов, т. е. могут быть порядка нескольких тысяч \AA ($\sim 10^{-5}$ см). Эксперименталь-

ные данные, говорящие как в пользу этого результата, так и против него, являются весьма неполными и противоречивыми. Следовало бы, между прочим, ожидать, что прозрачность слоя (мерой которой служит множитель $e^{-\delta l}$) будет быстро возрастать при переходе к области низких температур. Это могло бы объяснить тот наблюдавшийся Ланге и другими авторами факт, что для элемента $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ эффект выпрямления достигает максимума примерно при -100°C , уменьшаясь как при дальнейшем понижении, так и при повышении температуры. С точки зрения теории, рассматривающей контакт как зазор, мы должны были бы ожидать, с другой стороны, что эффект выпрямления будет постепенно увеличиваться по мере понижения температуры. Это противоречие можно, однако, объяснить тем, что наши уравнения перестают быть справедливыми при тех концентрациях электронов, которые наблюдаются в полупроводниках при низких температурах. Действительно, электропроводность многих полупроводников в области низких температур очень слабо зависит от температуры (некоторые из этих полупроводников ниже определенной температуры становятся сверхпроводниками). Мы должны, далее, принять во внимание, что согласно теории «омического слоя», влияние повышенной прозрачности контактного слоя при низких температурах может оказаться компенсированным увеличением сопротивления, вызванным уменьшением числа свободных электронов.

Вопрос о правильности одной из этих двух точек зрения остается открытым до тех пор, пока на него не ответит эксперимент.

Л и т е р а т у р а

1. Geel W. Ch. Z. Phys., 69, 765, 1931.
2. Frenkel J. Phys. Rev., 36, 1604, 1930.
3. Voigt W. Ann. Phys., 7, 183, 1930.
4. Wagner C. Phys. Z., 32, 641, 1931.

Работа (совместная с Я. И. Френкелем) опубликована в советском журнале Phys. Z. SU, 1, 60—87, 1932 (см. также краткое сообщение о ней, посланное авторами в Phys. Rev., 39, 530—531, 1932). К объяснению выпрямляющих свойств контакта металл—полупроводник привлечена теория туннельного эффекта. Развитые в статье соображения оказались применимыми для описания работы туннельных диодов Л. Есаки, разработанных спустя 20 с лишним лет со времени опубликования данной статьи. Появление туннельных диодов знаменовало собой второе рождение этой работы.

ФОТОЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ В КРИСТАЛЛАХ КУПРИТА

Диффузионная теория фотоэлектродвижущих сил в кристаллах куприта наталкивается на некоторые противоречия. Так, наши опыты показали, что ближайшие к освещенному участку части кристалла получают отрицательный потенциал по отношению к более отдаленным, совершенно не освещенным. Это распределение потенциала переходит в нормальное при температурах ниже -100°C . На этом основании может быть построена циркуляционная теория, по которой от освещенного участка во все стороны расходится поток электронов на расстоянии порядка миллиметра. Этот поток создает электрическое поле и обратный компенсирующий ток (по-видимому, положительных дырок). Полученная на основе этого представления формула (3) существенно отличается от диффузионной (1), справедливой в случае, когда концентрация световых электронов велика по сравнению с темновыми; при небольшом числе световых электронов обе формулы мало отличаются друг от друга. Опытные измерения зависимости фотоэлектродвижущей силы от температуры и интенсивности вполне совпадают с циркуляционной формулой (3). Весь остальной опытный материал также совпадает с формулой (3).

При освещении некоторых фотопроводящих монокристаллов между отдельными участками их поверхности устанавливается разность потенциалов, достигающая 0.2 в. Освещенная часть обычно заряжается положительно по отношению к темной. Это явление наблюдал еще 15 лет тому назад В. Кобленц [1]. В 1931 г. оно было вновь открыто Дембером [2] и затем исследовалось рядом авторов: Тайхманом [3], Деалио [4], Цивчинским [5], Пельцем [6], Мёнхом [7] и авторами настоящей статьи [8]. Недавно Атаназу [9] опубликовал результаты исследования большого числа полупроводников, в которых обнаружено это явление.

Дембер [2] предложил два возможных объяснения наблюдаемого им эффекта:

1) световое давление на фотоэлектроны, переносящее их вдоль светового луча от освещенного места сквозь кристалл к месту выхода света, и

2) электрическое поле, уравнивающее диффузию электронов от мест с большей концентрацией в освещенном участке к темным участкам с меньшей концентрацией.

Первое явление, если и существует, то может создать явно недостаточные электродвижущие силы порядка 10^{-6} в. Для второго Тайхман [3] дал формулу, совпадающую с формулой Нернста для концентрационного элемента:

$$P = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, e — заряд электрона, а n_1 и n_2 — концентрации электронов

в тех двух участках, разность потенциалов между которыми мы определяем. Количественное согласие этой формулы с опытом неудовлетворительно.

При выводе формулы (1) предполагается, что подвижностью u обладают одни электроны. Если и положительные заряды, или свободные энергетические уровни, оставляемые ушедшими электронами, способны перемещаться и обладают подвижностью u_+ , то в формулу (1) нужно ввести, как показал Я. И. Френкель [10], множитель теории Нернста:

$$\frac{u_- - u_+}{u_- + u_+},$$

что еще более ухудшает согласие с опытом: этот множитель уменьшает вычисленное значение P и обращает его в нуль при $u_- = u_+$, тогда как на опыте обычно измеренное значение P оказывается не меньше, а больше вычисленного.

Тайхман [3] делает далее предположение, что в месте входа светового луча концентрация электронов возрастает на величину, пропорциональную $I^{1/2}$ или $\sqrt{I}^{3/2}$, где I — интенсивность светового потока, а в месте выхода n_2 равна темновой концентрации n_0 . Эти добавочные допущения стоят в противоречии с опытом, и поэтому не удивительно, что вычисления Тайхмана при их анализе [8] противоречат тем измерениям Дембера, на основе которых Тайхман исправил свою формулу.

ЗНАК ФОТОЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ

Если приписывать эдс диффузии электронов, то следовало бы ожидать, что потенциал в данном участке кристалла будет тем выше, чем больше его освещенность, т. е. чем больше концентрация электронов. Между тем как у Дембера, так и у других авторов имеются указания на изменение знака эдс при изменении длины волны света или его интенсивности. Во всех этих опытах применялись, однако, непрозрачные электроды, так что находящийся в непосредственном с ними контакте участок кристалла был затемнен, а освещался лишь соседний участок. Значение этого обстоятельства объясняется следующим нашим опытом.

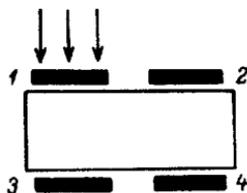


Рис. 1.

На кристаллическую пластинку куприта * наносились возгонкой в пустоте четыре прозрачных золотых электрода (рис. 1). Кристалл освещался сквозь один из электродов, например сквозь

* Естественные кристаллы куприта уральских месторождений были нам любезно предоставлены Минерологическим институтом Академии наук из коллекции Крыжановского.

электрод *1*. Тогда оказывалось, что, независимо от длины волны или интенсивности света, освещенный электрод *1* заряжался положительно по отношению ко всем остальным электродам *2*, *3*, *4*. Противолежащий же электрод *3* обладал более отрицательным потенциалом, чем *4*, несмотря на то, что кристалл вблизи электрода *3* освещался все же светом, прошедшим сквозь толщу кристалла и электрод *1*, тогда как электрод *4* совсем не освещался. Этот результат повторялся неизменно во всех кристаллах и при освещении любого из четырех электродов.

Если вместо белого света пользоваться монохроматическим светом, то отрицательный потенциал электрода *3* по отношению

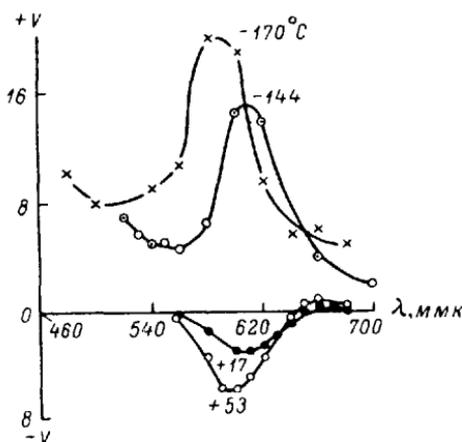


Рис. 2.

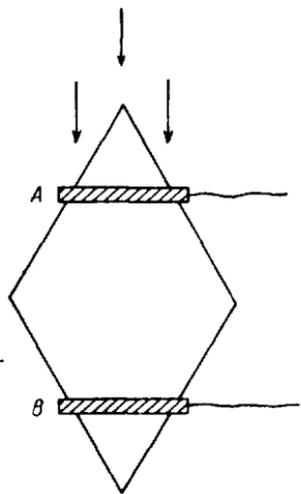


Рис. 3.

к электроду *4* наблюдается только в сильно поглощаемом свете $\lambda < 640$ мкм. При освещении же слабо поглощаемым светом $\lambda > 640$ мкм, где различие между интенсивностью света у электродов *1* и *3* невелико, преобладающее значение имеет освещение слоя у электрода *3* по сравнению с темным электродом *4*. В этом случае знак разности потенциалов изменяется: электрод *3* заряжается положительно по отношению к электроду *4*, хотя и отрицательно по сравнению с электродом *1*.

С понижением температуры отрицательный потенциал электрода *3* по отношению к электроду *4* уменьшается и при температурах ниже -100°C переходит в положительный не только для красного, но и для любого света, как это видно на рис. 2, где показано спектральное распределение фотоэлектродвижущей силы между электродами *3* и *4* при разных температурах.

Таким образом, разность потенциалов является функцией освещенности не только данных участков, но зависит еще от большей или меньшей близости других, более освещенных, участков.

Рассмотрим с этой точки зрения обстановку опытов, в которых наблюдался отрицательный знак фотоэлектродвижущей силы.

Опыты Дембера [2] и других производились по схеме рис. 3, где *A* и *B* — непрозрачные металлические кольца. Здесь возможны следующие случаи. Когда кристалл освещается слабо и поглощаемым светом, то часть кристалла, прилегающая к кольцу *B*, освещается сквозь кристалл, тогда как под кольцом *A* темное место. Когда свет, наоборот, очень сильно поглощается, то могут создаться условия, аналогичные рис. 1: под обоими кольцами освещение отсутствует, но кольцо *A* ближе к освещенному месту, чем *B*, и поэтому оно может зарядиться отрицательно по сравнению с *B*, подобно электроду 3 по отношению к электроду 4 на рис. 1.

Чтобы проверить эти заключения, мы снабдили кристалл четырьмя электродами и освещали его не только сквозь электрод, как на рис. 1, но и сбоку, как показано на рис. 4, вблизи одного из электродов. При малопоглощаемом красном свете, освещавшем пространство под электродами 1 и 2, эти электроды заряжались положительно по отношению к электродам 3 и 4. При освещении же синим светом, не достигавшим электродов и освещавшим лишь боковой участок кристалла вблизи электрода 1, этот электрод заряжался отрицательно по отношению к электродам 2 и 3.

Эти экспериментальные факты объясняют, по-видимому, все случаи, когда в куприте наблюдался обратный знак фотоэлектродвижущей силы. Обратный знак всегда наблюдался не в действительно освещенном участке кристалла, а в соседнем с ним, затемненном металлическом электроде. Освещая кристалл сквозь прозрачный электрод, мы ни при каких длинах волн и ни в каких условиях не получали обратного знака эффекта.

Опыт, схема которого изображена на рис. 1, приводит нас к представлению о природе эдс, отличному от простой диффузии. Отрицательный потенциал электрода 3 по отношению к электроду 4 можно приписать только отрицательному заряду электронов, приходящих от освещенного электрода 1. Если бы в результате диффузии установилось распределение электронных концентраций, соответствующее поглощенной в данном объеме световой энергии, то концентрация была бы больше у электрода 3, а следовательно, этот электрод согласно формуле (1) был бы положительно заряжен по отношению к электроду 4. Обратный результат опыта приводит нас к заключению, что мы имеем дело с динамическим равновесием, в котором непрерывный поток электронов от электрода 1 поддерживает отрицательный потенциал ближайшего к нему электрода 3. Электрическое поле создает обратный ток по направлению как к 1, так и к 4 электродам. Чтобы такая

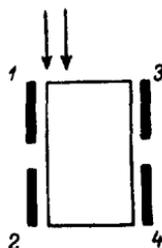


Рис. 4.

непрерывная циркуляция электронов имела место, необходимо допустить, что диффундирующие световые электроны переносятся на большие расстояния, порядка 1 мм, и отличны от темнового тока проводимости. Различие может заключаться, например, в том, что световые электроны обладают более длительным существованием в зоне свободных уровней проводимости, чем положительные дырки, переносящие темновой ток. Измерения, изображенные на рис. 2, показывают, что эти условия не столь резко выражены при температурах ниже -100°C .

ВЫВОД ВЕЛИЧИНЫ ФОТОЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ

Как же это обстоятельство повлияет на величину электродвижущей силы P ?

Уравнение (1) выражает статическое равновесие в случае, когда все электроны одинаковы по своим свойствам. Рассматривая поток электронов сквозь 1 см^2 сечения на расстоянии x от места вхождения света (рис. 5), где концентрация электронов равна n , подвижность их u , коэффициент диффузии D , а электрическое поле E , мы получим равновесие при условии:

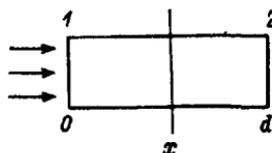


Рис. 5.

$$D \frac{dn}{dx} = nuE, \quad \int_2^1 E dx = -\frac{D}{u} \int_2^1 \frac{dn}{n},$$

а так как $\frac{D}{u} = \frac{kT}{e}$, то мы и приходим к формуле (1).

Чтобы учесть динамический характер равновесного распределения электронов в односторонне освещенном кристалле, сделаем крайнее предположение, что все световые электроны, созданные у электрода 1, без потери проходят сквозь весь кристалл и, только достигнув электрода 2, отдают ему свой заряд.

Поток световых электронов (N электронов в секунду), доходящих до электрода 2, компенсируется электрическим током, который при концентрации n , подвижности u в поле E дает поток nuE электронов в секунду. Очевидно, $N = nuE$. Значение n складывается из концентрации n_0 темновых электронов и Δn световых. В таком случае

$$E = \frac{N}{nu},$$

$$P = Ed = \frac{Nd}{u(n_0 + \Delta n)}. \quad (2)$$

Между N — числом электронов, создаваемых светом в 1 сек., и Δn — числом тех же световых электронов в единице объема существует непосредственная связь. Если мы обозначим через v среднюю скорость переноса световых электронов, то получим:

$$v\Delta n = N.$$

Следовательно, для P мы получаем:

$$P = \frac{vd}{u} \frac{\Delta n}{n_0 + \Delta n} \quad (3)$$

или, принимая во внимание, что $nu = \sigma/e$ (где σ — удельная электропроводность), и считая, что подвижность темновых и световых электронов одинакова:

$$P = \frac{vd}{u} \frac{\Delta \sigma}{\sigma_0 + \Delta \sigma} \quad (3a)$$

Эта зависимость P от электропроводности совпадает с установленной И. К. Кикоиным и М. М. Носковым [11] зависимостью обнаруженной ими фотомангнитной электродвижущей силы от величины темнового и светового тока.

Как и для фотомангнитного эффекта, формула (3a) приводит и в нашем случае к прямой пропорциональности между током короткого замыкания и силой света.

В самом деле, ток

$$I_k = P(\sigma_0 + \Delta \sigma) = \frac{vd}{u} \Delta \sigma,$$

а $\Delta \sigma$ в свою очередь прямо пропорциональна силе света.

Наши опыты, подтверждающие формулу (3), устанавливают, таким образом, лишь, что ток короткого замыкания, возникающий при одностороннем освещении куприта, пропорционален силе света.

Сделаем, наконец, предположение, что поток световых электронов, движущийся со средней скоростью v , ослабевает при переходе от электрода 1 к электроду 2 благодаря тому, что для них существует некоторая вероятность прилипнуть к одной из неоднородностей. Из N_0 электронов, созданных в некоторый момент светом, через t секунд остается

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где τ — среднее время существования световых электронов.

Двигаясь со скоростью v , электроны за время t пройдут путь $x = vt$.

Таким образом, на расстоянии x в единицу времени будут проходить

$$N = N_0 e^{-\frac{x}{v\tau}}$$

электронов, а создаваемая ими концентрация будет

$$n = \frac{N}{v} = \frac{N_0}{v} e^{-\frac{x}{v\tau}}.$$

Как условие динамического равновесия в сечении x , мы получаем:

$$N_0 e^{-\frac{x}{v\tau}} = \left(n_0 u + \frac{N_0 u}{v} e^{-\frac{x}{v\tau}} \right) E,$$

откуда

$$P = \int_1^2 E dx = \int_1^2 \frac{N_0 e^{-\frac{x}{v\tau}}}{n_0 u + \frac{N_0 u}{v} e^{-\frac{x}{v\tau}}} dx = \frac{v^2 \tau}{u} \ln \frac{n_0 u + \frac{N_0 u}{v} e^{-\frac{d}{v\tau}}}{n_0 u + \frac{N_0 u}{v}}. \quad (4)$$

Обозначив концентрацию световых электронов у электродов 1 и 2 через Δn_1 и Δn_2 , мы можем переписать выражение (4) так:

$$P = \frac{v^2 \tau}{n} \ln \frac{n_1}{n_2}. \quad (5)$$

Выражение (5) отличается от (1) тем, что коэффициент диффузии D в нем заменен через $v^2 \tau$.

При выводе формулы (5) мы предполагали, что на электроде 2 все световые электроны теряют свою избыточную энергию и что поток световых электронов полностью направляется как бы в пустоту. Лишь благодаря прилипанию часть их не доходит до электрода 2. Если бы мы предположили, что движущей силой является градиент концентрации, то пришли бы к формуле (1).

ИЗМЕРЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

Всего исследовалось шесть различных кристаллов куприта размерами от 3 до 15 мм и толщиной от 1 до 5 мм. Шлифовкой и полировкой им придавалась форма пластинок. Все они были прозрачны в красном свете, и большинство не имело включений или темных прожилок.

В пустоте нанесли возгонкой золотые полупрозрачные электроды, сквозь которые и освещался кристалл.*

При освещении концентрированным белым светом на пути ставился водяной фильтр, который настолько уменьшал нагревание образца, что не замечалось хода фотоэлектродвижущей силы с продолжительностью освещения. Только в опытах, где кристалл был подвешен в пустоте, наблюдался тепловой эффект, достигавший 20° С. Основные опыты производились в спектрально разложенном свете, где нагревание было совершенно ничтожно.

Напряжение измерялось струнным электрометром с чувствительностью 200—500 делений на 1 в. Измерения производились по методу компенсации изменением потенциала электрода, не присоединенного к электрометру.

* За нанесение этих электродов мы весьма благодарны В. П. Жузе.

Световая энергия по спектру измерялась термоэлементом. Для изменения интенсивности света служил фотографический фильтр Шотта, показания которого градуировались термоэлементом в монохроматическом свете.

В конструкции приборов большую помощь оказал нам Н. М. Рейнов.

АБСОЛЮТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ

Рассмотрим, в какой степени формулы (1), (3) и (5) удовлетворяют опытными данным. В формуле (1) коэффициент kT/e имеет вполне определенное значение для данной температуры. Остается лишь опытным путем определить отношение концентраций n/n_1 . Тайхман [3] полагает $n_2 = n_0$, а n_1 определяет по повышению электропроводности всего кристалла при освещении. Однако не только при слабо поглощаемом свете нет основания считать $n_2 = n_0$, но, как показал опыт (рис. 1), и в случае сильно поглощаемого света n_2 не равно n_0 .

Еще менее верно второе допущение, что концентрация может быть определена по возрастанию тока между электродами 1 и 3 (рис. 1). Действительно, n_1 обозначает концентрацию непосредственно под электродом 1, тогда как ток определяется суммой сопротивлений всех слоев кристалла, лежащих между электродами 1 и 3. Более того, наши опыты показали, что ток зависит от направления приложенной к кристаллу разности потенциалов. Световой ток (общий ток за вычетом темнового) в несколько раз сильнее, если электрическое поле направлено так, чтобы переносить электроны из освещенных участков в темные (электрод 1 отрицательный), чем наоборот. В первом случае, переносимые полем электроны повышают электропроводность всего кристалла; во втором же — лишь освещенного слоя вблизи электрода 1. Ясно, что ни в одном из этих направлений повышение электропроводности не соответствует повышению концентрации непосредственно под электродом и, следовательно:

$$\frac{\sigma_{\text{св}}}{\sigma_{\text{т}}} \neq \frac{n_1}{n_0}.$$

Значительно лучше условия в опыте, схема которого изображена на рис. 4. Если расстояние между электродами 1 и 2 и электродами 3 и 4 мало по сравнению с длиной кристалла, то ток между электродами 1 и 2 или 3 и 4 измеряет электропроводность в некотором слое вблизи этих электродов толщиной порядка размера электродов. Поэтому для света, который поглощается в такой толще кристалла, можно было бы ожидать, что отношение концентрации электронов у электродов равно отношению электропроводностей σ_1 и σ_2 , где σ_1 измерено между электродами 1 и 2

и σ_2 — между электродами 3 и 4. Тогда вместо формулы (1) мы получим:

$$P = \frac{kT}{e} \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}. \quad (1a)$$

Наши измерения в спектральной области не слишком сильного поглощения света дали достаточно хорошее согласие с формулой (1a), как видно из табл. 1.

Таблица 1

T, °C							
16			-180			+17 белый свет	
λ, ммк	P		λ, ммк	P		P	
	наблю- денное	вычис- ленное		наблю- денное	вычис- ленное	наблю- денное	вычис- ленное
660	0.0007	0.0005	600	0.060	0.053	0.005	0.005
650	0.0008	0.0006	560	0.07	0.058	0.023	0.023
640	0.0009	0.0007	520	0.052	0.052	0.018	0.014
620	0.0015	0.0014	500	0.053	0.056	0.009	0.009
			600	0.015	0.014		
			560	0.015	0.016		
			500	0.014	0.014		
			440	0.012	0.009		

Однако в других случаях, особенно в сильно поглощаемом свете, часто получались значения P , сильно превышающие вычисленные (см., например, табл. 2 и 3).

Таблица 2

T = +17° С белый свет	
P	
наблюденное	вычисленное
0.10	0.01
0.07	0.013
0.08	0.015

Таблица 3

T = -180° С белый свет	
P	
наблюденное	вычисленное
0.03	0.007
0.04	0.009
0.025	0.007

Значение P по формуле (1) имеет практический предел, не превышающий 0.2 в. В самом деле, при комнатной температуре $kT/e=0.025$ в, следовательно, при $P=0.2$ в $n_1/n_2=7000$.

При температуре жидкого воздуха $kT/e=0.009$ и $n_1/n_2=10^{10}$. Весьма существенно, что ни мы, ни Дембер [2], ни Атаназуи

[9] не наблюдали действительно больших значений. Только Пельц [6] в некоторых образцах рентгенизированной каменной соли и Робертсон, Фокс и Мартин [12] в алмазе описывают большие значения P .

ЗАВИСИМОСТЬ P ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Рассмотрим предельные случаи высоких и низких температур. При высоких температурах, когда $\Delta n \ll n_0$, формулы как (1), так и (3) приводят к одной и той же зависимости от температуры. Формула (1) дает в этом случае:

$$P = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_0 + \Delta n}{n_0} \cong \frac{kT}{e} \frac{\Delta n}{n_0} = \frac{kT}{e} \frac{\Delta \sigma}{\sigma_0} = \frac{k\Delta \sigma}{e} \frac{T}{\sigma_0}. \quad (6)$$

С повышением температуры P убывает пропорционально величине T/σ_0 .

Из формулы же (3) мы получаем в тех же предположениях:

$$P = \frac{vd}{u} \frac{\Delta n}{n_0 + \Delta n} \cong \frac{vd}{u} \frac{\Delta u}{n_0} = \frac{vd}{u} \frac{\Delta \sigma}{\sigma_0}. \quad (7)$$

Подвижность u можно считать обратно пропорциональной абсолютной температуре T :

$$u = \frac{c}{T}.$$

Тогда вместо (7) мы получим:

$$P = \frac{vd\Delta \sigma}{c} \frac{T}{\sigma_0}. \quad (8)$$

И здесь P пропорционально величине T/σ_0 .

Зависимости (6) и (8) были проверены нами в пределах температур 15—90°С, где условие $\Delta n \ll n_0$ имело место.* Табл. 4, в ко-

Т а б л и ц а 4

Температура T	Фотоэлектро- движущая сила P	Ток при освещении $I_{\text{св}}$	Ток в темноте $I_{\text{т}}$	Разность $I_{\text{св}} - I_{\text{т}}$
15	12.5	0.22	0.14	0.08
27	9.0	0.29	0.20	0.09
36	6.0	0.41	0.32	0.09
43	4.0	0.57	0.49	0.08
52	2.8	0.74	0.67	0.07
66	2.2	1.10	1.02	0.08
74	2.0	1.29	1.20	0.09
92	2.0	1.59	1.50	0.09

* Выше 90°С наблюдалось отступление от нормального роста электропроводности.

торой P , $I_{св}$ и I_T измерены в произвольных единицах, показывает, что при этом $\Delta\sigma$ остается постоянным (последний столбец).

Зависимость P от T/σ_0 , которая, согласно (6) и (8), должна выражаться прямой, проходящей сквозь начало координат, изображена на рис. 6.

Согласие с опытом, как видим, вполне удовлетворительное.

При низких температурах, наоборот, $\Delta n \gg n_0$. Здесь формула (1) приводится к виду:

$$P \cong \frac{kT}{e} \ln \frac{\Delta n}{n_0} = \frac{u}{2e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{\Delta n}{N_0}. \quad (9)$$

Так как Δn всегда меньше общего числа N_0 центров, создающих электроны, то знак \ln отрицательный. Следовательно, и при низких температурах по формуле (1) P должно убывать с повы-

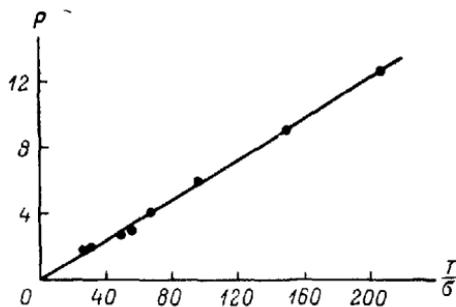


Рис. 6.

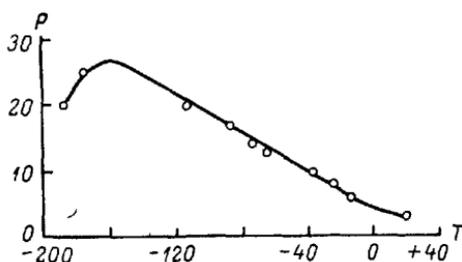


Рис. 7.

шением температуры. Выразив n_0 как функцию T и продифференцировав по T формулу (1), мы убеждаемся, что dP/dT , должно иметь всегда отрицательный знак, а по своей величине непрерывно уменьшаться с возрастанием температуры.

Исходя же из формулы (3), мы имеем $\Delta n \gg n_0$:

$$P \cong \frac{vd}{\mu} = \frac{vd}{c} T, \quad (10)$$

т. е. линейный рост P с повышением температуры.

Наши измерения (рис. 7) находятся в хорошем согласии с формулой (10), но в противоречии с (9) дают возрастание P с T при температурах -180 — -140°C , где $\Delta n \gg n_0$. Таким образом, зависимость P от температуры вполне подтверждает формулу (3).

ЗАВИСИМОСТЬ P ОТ СИЛЫ СВЕТА

Опыт показывает, что добавочная электропроводность $\Delta\sigma$, а следовательно, и концентрация электронов Δn , создаваемая светом, прямо пропорциональна интенсивности света I .* Поэтому

* См., например, работу Барбаумова, Шутака и Цивчинского [13].

формула (1) приводит к следующей зависимости фотоэлектродвижущей силы P от силы света:

$$P = \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{\Delta n}{n_0} \right) = \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{aI}{\sigma_0} \right). \quad (11)$$

В тех случаях, когда $\Delta n \ll n_0$, мы получаем:

$$P \cong \frac{kT}{e} \frac{aI}{\sigma_0}; \quad (12)$$

когда же, наоборот, $\Delta n \gg n_0$,

$$P \cong \frac{kT}{e} \ln \frac{aI}{\sigma_0}. \quad (13)$$

В случае, представленном формулой (3), ток выражается потоком N электронов в секунду, пропорциональным силе света I . Электропроводность же складывается из темновой проводимости σ_0 и световой $\Delta\sigma$, также пропорциональной силе света. Таким образом, фотоэлектродвижущая сила

$$P = \frac{vd}{u} \frac{aI}{\sigma_0 + aI}. \quad (14)$$

Как формула (13), так и (14) приводят к зависимости P от I , при которой $\frac{dP}{dI}$ уменьшается с возрастанием I ; но в то же время, как при $I = \infty$ по формуле (13), P также стремится к бесконечности* и достигает в формуле (14) предела $P_{\text{макс}} = vd/u$.

Результаты опытов при больших отношениях $\Delta n/n_0$ удовлетворяют формуле (14), а не (13).

И в том, и другом случае мы должны ожидать, что чем больше становится отношение $\Delta n/n_0$, тем меньше зависимость P от I .

Отношение $\Delta n/n_0$ возрастает либо при уменьшении n_0 , например при переходе к более низким температурам, либо при возрастании Δn . Так как Δn обозначает возрастание концентрации электронов у самой поверхности освещенного электрода, то Δn увеличивается не только при увеличении силы света, но и при переходе к более поглощаемому свету.

Следующие кривые (рис. 8) показывают зависимость P от I при различных температурах: -122 , -142 , -154 и -162°C . Во всех кривых совмещены значения P для наибольшей интенсивности. Интенсивность монохроматического света $\lambda = 560$ мкм изменялась в этих опытах фотографическим фильтром до 90, 60, 30, 15, 10, 7 и 4% максимальной яркости. С понижением температуры число темновых электронов резко падает, число же фотоэлектронов, хотя и изменяется благодаря смещению полосы по-

* Физический предел P по формуле (1) был бы достигнут, если в освещенном слое все электроны были бы переведены в зону проводимости, т. е. если $\Delta\sigma$ достигло бы проводимости металла.

глощения, но сравнительно незначительно. Исходя из формул как (13), так и (14), нужно ожидать, что с понижением температуры кривые зависимости от интенсивности света все дальше будут отступать от прямолинейного вида. Рис. 8 вполне подтверждает это заключение.

На рис. 9 изображена та же зависимость для различных длин волн: 400, 450, 500—550, 600 и 620 мкм при одной и той же температуре -180°C . Здесь темновая проводимость σ_0 одинакова, изменяются же фототок и концентрация электронов у освещенного электрода.

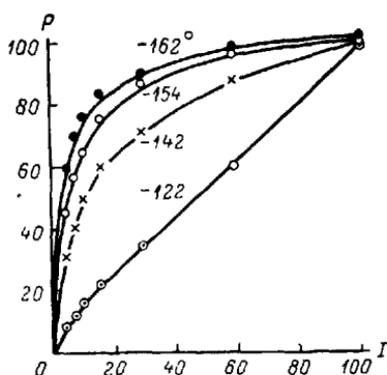


Рис. 8.

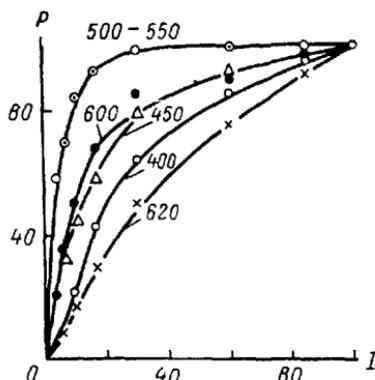


Рис. 9.

Исходя из формулы (14), мы должны ожидать, что с усилением фототока aI кривые будут приближаться к насыщению, при уменьшении же aI — переходить к прямолинейному виду. Максимальный фототок наблюдается при этих температурах вблизи 550 мкм; отсюда он спадает в обе стороны: к коротким волнам вследствие уменьшения интенсивности света, к длинным — вследствие уменьшения коэффициента поглощения.

Как видим, выводы из формулы (14) полностью соответствуют изображенным на рис. 9 результатам наших измерений.

Из чисто диффузионной теории, приведенной нас к формуле (13), мы получили бы несколько иные выводы, не удовлетворяющие опытам (рис. 9). В отличие от формулы (14) здесь решающую роль играет не общее число фотоэлектронов, а их концентрация у освещенного электрода. Результат для $\lambda=620, 600, 550$ мкм получится тот же, что и раньше. Но с переходом от $\lambda=550$ мкм к все более поглощаемым длинам волн (450 и 400 мкм) мы должны были бы ожидать увеличения концентрации электронов у электрода, а следовательно, и большего искривления соответственных кривых, тогда как они, наоборот, явно приближаются к прямолинейным.

Таким образом, зависимость фотоэлектродвижущей силы от силы света находится в полном согласии с формулами (3) и (14). Простые же диффузионные формулы (1) и (13) оправдываются лишь постольку, поскольку они совпадают с формулой (3).

СРАВНЕНИЕ ВЫЧИСЛЕННЫХ ФОРМУЛ С ОПЫТОМ

Для количественной проверки формул (1), (3) и (5) необходимо знать отношение n_1/n_2 . Приведенные выше факты с несомненностью показывают, что это отношение нельзя приравнять к отношению светового и темнового тока, проходящего через кристалл по направлению падающего света, в каком бы направлении ни измерять ток:

$$\frac{n_1}{n_2} \neq \frac{i_1}{i_0}.$$

Гораздо ближе к действительности замена

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \quad (15)$$

где σ_1 и σ_2 — электропроводности пограничных с электродами слоев, измеренных парами электродов 1—2 и 3—4 (рис. 4). И это измерение дает, однако, лишь среднюю электропроводность слоя толщиной, равной размерам электродов, как это ясно из рис. 10. При малых значениях P и слабой диффузии зависимость P от интенсивности света приблизительно выражается формулой (11), как видно, например, на рис. 11, где вычисленная по формуле (1) (в произвольных единицах) кривая сопоставлена с наблюдаемой 2.

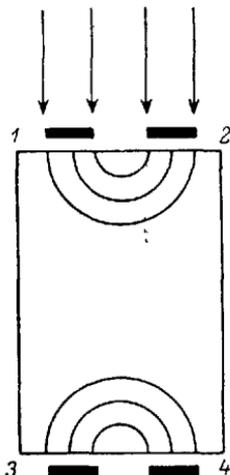


Рис. 10.

Особенно показателен рис. 12, на который нанесены σ_1 , σ_2 и P , наблюдаемые в интенсивном белом свете при 180°C , т. е. в условиях, когда Δn очень велико по сравнению с n_0 . С 10% начинает заметно расти σ_2 (вероятно, не только из-за диффузии, но и вследствие нагревания образца светом). Поэтому отношение n_1/n_2 начинает падать несмотря на возрастание n_1 .

Эта связь P с ходом n_1/n_2 делает несомненным функциональную связь между ними, которой удовлетворяют формулы как (1), так (3а) и (5).

Формулы (3) и (5) имеют то преимущество, что они совместимы со значениями P , превышающими значения, вычисленные по формуле (1), что часто наблюдается на опыте. Кроме того, эти формулы учитывают факт динамического характера равновесия всего освещенного кристалла куприта как целого (рис. 1), тогда как формула (1) исходит из статического равновесия в каждом отдельном элементе кристалла.

Из рис. 8, 9 и 10 видно, что P асимптотически приближается к насыщению, как этого требует формула (14), вместо того чтобы расти логарифмически по формуле (11). При оценке этого факта необходимо, однако, помнить, что с усилением света растет не только n_1 , но одновременно и n_2 , как это особенно рельефно видно на рис. 12. Уже по этой одной причине возможно не только замедление в логарифмическом росте P , но даже и снижение величины P .

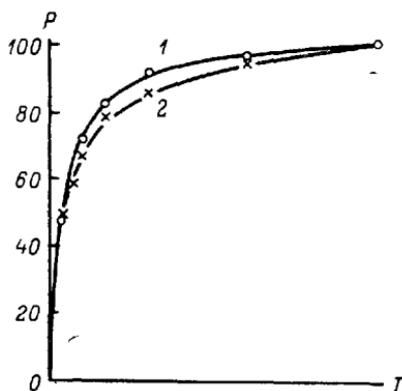


Рис. 11.

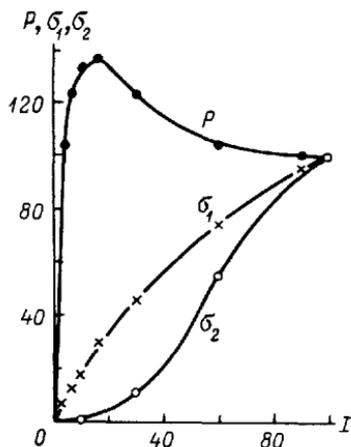


Рис. 12.

Рассматривая, однако, формулы (11) и (14) как приближения при не слишком больших значениях Δn , мы можем проверить их следующим образом. Формула (14) может быть переписана в виде:

$$\frac{1}{P} = \frac{u}{vd} + \frac{u\sigma_0}{vda} \frac{1}{I}.$$

Нанося $1/P$ как функцию $1/I$ (рис. 13), мы должны получить прямую. Исходя из формулы (11), мы должны получить прямую для $P=f(\lg I)$ (рис. 14).

На рис. 13 и 14 сопоставлен ряд измерений при температуре жидкого воздуха и длинах волн: 600, 550, 470 и 400 мкм. Несомненно, что формула (14) хорошо удовлетворяет опытам, тогда как (11) является лишь плохим приближением к ним.

ВОЗМОЖНЫЕ ОБЪЯСНЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

Исходя из изучения распределения потенциала в односторонне освещенном кристалле Si_2O , мы вынуждены были видоизменить диффузионную теорию фотоэлектродвижущих сил и вместо формулы (1) получили близкую, но отличную от нее формулу (3). Сравнение этих формул с данными опыта показало, что формула

(1) оправдывается лишь постольку, поскольку она совпадает с (3). Там же, где они расходятся, опыт подтверждает формулу (3). Знак P , величина его, зависимость от длины волны, температуры и интенсивности света вполне совпадают с формулой (3). Это заставляет нас думать, что ее физические предпосылки правильно выражают теорию фотоэлектродвижущих сил в куприте. В довольно уже обширной литературе по этому вопросу имеется, однако, ряд представлений, противоречащих нашему объяснению.

Тайхман [3] и Деалио [4] считают, что возрастание числа электронов у одного из электродов само по себе не может вести к появлению электродвижущих сил, поскольку электронные полупроводники подчиняются закону Вольта. Деалио [4] поэтому предполагает электролитический характер проводимости куприта,

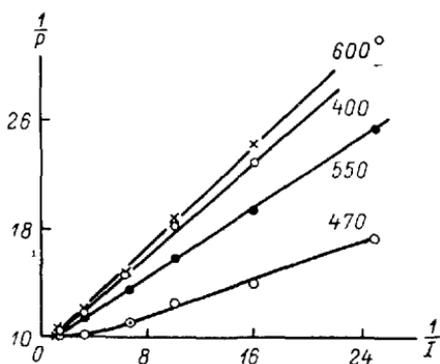


Рис. 13.

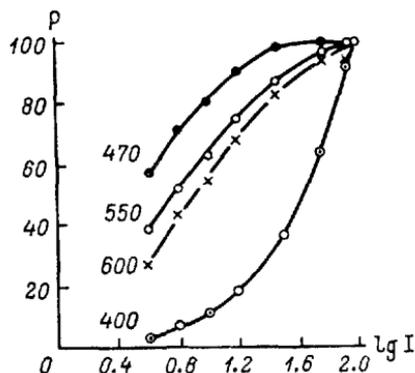


Рис. 14.

подтверждая его явлением «утомления» при световом токе. Однако Тайхман [3] и Мёнх и Штюлер [14] показали, что «утомление» вызвано главным образом нагреванием образца светом и наступает совершенно независимо от прохождения тока. А. В. Иоффе показала, кроме того, что куприт строго подчиняется закону Вольта.

Само применение закона Вольта к освещенному кристаллу нельзя считать обоснованным. Закон Вольта — одно из следствий второго начала термодинамики, запрещающего непрерывный электрический ток, черпающий свою энергию из теплоты окружающей среды. Ясно, однако, что световой поток, непрерывно вносящий свою энергию в замкнутую цепь, совершенно меняет условия. Когда мы включаем в цепь между двумя металлами два полупроводника с различной концентрацией электронов, то энергия уровней в них располагается так, что верхняя граница распределения Ферми в обоих металлах оказывается на одинаковой высоте и с обеих сторон лежит посередине между верхней границей полосы заполненных уровней и нижней границей полосы

свободных уровней полупроводника. Оба металла остаются в равновесии между собой, и тока в замкнутой цепи не возникает.

Совершенно иначе обстоит дело, если часть кристалла освещена. Расстояние между уровнями при этом не изменяется; но непрерывный перенос электронов из освещенной части в темную поддерживает между освещенными и темновыми уровнями такую разность потенциалов, при которой обратный ток уравновешивал бы поток световых электронов. Уровни в прилегающих к освещенной и темной поверхностях металлов будут поэтому различны и обусловят наблюдаемую на опыте фотоэлектродвижущую силу.

Тайхман считает необходимым условием для наблюдения фотоэлектродвижущих сил присутствие на границе с металлом заборных слоев. Однако и это допущение весьма мало обосновано: фотоэффект, наступающий в присутствии заборного слоя, имеет знак, обратный наблюдаемому эффекту. В условиях наших опытов, в которых электродами служил нанесенный в пустоте на свежесплозиванную поверхность слой золота, заборный слой никогда не наблюдается. Наконец, на естественных монокристаллах с удельным сопротивлением около 10^7 ом·см нужны исключительные условия, чтобы образовать заборный слой с еще значительно большим сопротивлением. Л. М. Неменов не получил заборного слоя на монокристалле при обычной обработке электронной бомбардировкой. Только при бомбардировке в водороде Барбаумову, Шутаку и Цивчинскому [13] удалось наблюдать слабо выраженный заборный слой.

Накопление объемных зарядов вблизи электродов, вызывающее искажение кривой распределения потенциала, наблюдались Наследовым и Неменовым лишь при низких температурах. При комнатной температуре различие в электропроводности пограничных и внутренних слоев кристалла так незначительно, что оно не может изменить распределения потенциала в освещенном монокристалле.

Применяя формулу (1), мы предполагали, что световые электроны обладают при диффузии такой же температурой T , как и решетка кристалла. Можно было бы себе представить, что средняя кинетическая энергия фотоэлектронов определяется не величиной kT , равной при комнатных температурах 0.03 эв, а энергией, сообщенной светом ($h\nu - u$), достигая 0.5–1 эв. Обсуждая результаты опыта (рис. 1), мы пришли к заключению, что световые электроны отличны от темновых и способны переноситься на расстояния порядка 1 мм. Так как длина свободного пробега, измеренная в куприте Энгельгардом [15], составляет около $5 \cdot 10^{-7}$ см, то из этих данных, как и из величины электропроводности, вытекает, что электроны остаются в зоне проводимости в течение более 10^7 столкновений с неоднородностями решетки. Если при каждом таком столкновении энергия меняется в среднем на величину порядка 0.03 эв, то нужно ожидать, что уже после

нескольких сот столкновений энергия фотозлектрона упадет до нормальной величины порядка 0.03 эв. Только в том случае, если обмен энергии с решеткой мал по сравнению с обменом энергии между электронами, находящимися в зоне проводимости и вносимыми туда светом, можно представить себе, что фотозэлектроны сохраняют свою повышенную энергию в течение всего времени своего существования в зоне свободных уровней. Нет оснований также предполагать, что между энергиями световых и темновых электронов имеется полоса запрещенных уровней, которая не дает световым электронам уменьшить свою кинетическую энергию до значений 0.03 эв. Весьма точные опыты Энгельгарда [15], как и опыты Кикоина, произведенные с целью установить различие между электронами темновой проводимости и фотозлектронами, не дали никакого намека на их различие. Вычисленная из константы Холла и проводимости подвижность световых и темновых электронов совпадает в пределах точности опыта во многих случаях до 1%. Между тем, если бы кинетическая энергия фотозэлектронов в 20 раз превышала энергию темновых электронов, подвижность отличалась бы в 4—5 раз. Правда, можно предположить, что длина пробега растет во столько же раз, во сколько увеличивается скорость, и компенсирует, таким образом, эффект возрастания энергии, но и это предположение не оправдывается опытом.

Как приведенные выше соображения, так и опытные данные не подтверждают допущения о высокой температуре световых электронов, значительно превышающей температуру T полупроводника.

Я. И. Френкель предложил учитывать при вычислении фотозлектродвижущей силы не только подвижность u_- электронов, но и подвижность u_+ свободных мест в зоне заполненных уровней кристалла. В величину фотозлектродвижущей силы вошел бы еще множитель $\frac{u_- - u_+}{u_- + u_+}$, который, как мы уже указывали, ухудшил бы согласие с опытом, если u_- и u_+ одного порядка величины.

Мёнх и Штюлер [17] объясняют отсутствие фотозлектродвижущих сил в искусственных кристаллах куприта тем обстоятельством, что в них $u_- \cong u_+$, тогда как в естественных, благодаря примесям и неоднородностям строения, $u_- \gg u_+$. Опытные данные, однако, не подтверждают этой гипотезы. Если в искусственных образцах закиси меди $u_- = u_+$, то вместе с фотозлектродвижущей силой исчезали бы и эффект Холла, и термоэлектродвижущая сила. Между тем и эффект Холла, и термоэлектродвижущая сила в естественном монокристалле и в искусственной мелкокристаллической закиси одинаковы.

Нам кажется более вероятным, что отличие естественных кристаллов куприта от искусственных связано с различными условиями диффузии электронов. В то время как примеси и неоднородности естественного кристалла увеличивают вероятность при-

липания электронов и, таким образом, способствуют созданию больших градиентов концентрации, в искусственных чистых кристаллах концентрации электронов настолько выравниваются диффузией, что не возникает значительных электродвижущих сил.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Фотоэлектродвижущие силы в кристаллах вызываются различием концентрации электронов у электродов.

2. Участки с большей концентрацией обладают более высоким положительным потенциалом. Видимые противоречия объясняются применением непрозрачных электродов, при которых прилегающие к электродам участки остаются темными (рис. 1, 2, 3).

3. Об отношении концентраций у электродов можно судить по отношению электропроводностей приэлектродных слоев. Однако и этот метод, как и другие, дает преуменьшенные значения фотоэлектродвижущих сил диффузии в сильно поглощаемом свете (рис. 4 и 10).

4. Измерения распределения потенциала в освещенном кристалле и асимметрия фототока в зависимости от знака приложенной разности потенциалов указывают на перенос фотоэлектронов при комнатной температуре на расстояния порядка нескольких миллиметров (рис. 1). При температуре жидкого воздуха опыты не обнаруживают существования такого переноса электронов.

5. Учитывая перенос световых электронов, мы приходим к несколько измененным формулам для фотоэлектродвижущей силы, которые находятся в лучшем согласии с опытом, чем концентрационная формула Нернста (формулы (3), (5) и (14)).

6. В хорошем согласии с формулой (3) находится опытная зависимость эдс от температуры. Она растет при низких и падает при высоких температурах (рис. 5 и 6).

7. Зависимость эдс от интенсивности света также находится в полном количественном согласии с формулой (3) (рис. 7, 8, 11 и 12).

8. Абсолютные значения эдс только в отдельных случаях хорошо совпадают с вычисленными по диффузионной формуле (1), часто же превышают вычисленные значения. Все количественные закономерности удовлетворяются формулой (1) лишь в тех пределах, где она совпадает с формулой (3).

9. Вся совокупность известных фактов укладывается в картину непрерывной циркуляции электронов в освещенном кристалле, приводящей к различной концентрации электронов в разных участках и к стационарно поддерживаемым разностям потенциалов между ними. Последние и наблюдаются как фотоэлектродвижущие силы в кристаллах.

Литература

1. Coblenz W. *Scien. Papers Bureau Stand.*, 1919—1921.
2. Dember H. *Fortd. Min.*, 16, 1931; *Phys. Z.*, 32, 554, 856, 1931; 33, 207, 1932; *Naturwiss.*, 41, 751, 1932.
3. Teichmann H. *Proc. Roy. Soc.*, A105, 837, 1933; *Phys. Z.*, 34, 283, 1933; *Z. Phys.*, 87, 264, 1934.
4. Deaglio R. *Z. Phys.*, 83, 183, 1933.
5. Ziwichinsky A. *Phys. Z. SU*, 2, 221, 1933.
6. Pelz S. *Sitzungsber. Wien. Akad.*, 142, 509, 1933.
7. Mönch G. *Naturwiss.*, 42, 751, 1933.
8. Joffe Anna, Joffe A. *Z. Phys.*, 82, 754, 1933; *Nature*, 132, 168, 1933.
9. Athanasiu G. *J. Phys.*, 5, 85, 132, 1934; *C. R.*, 197, 42, 1933.
10. Frenkel J. *Nature*, 132, 312, 1933.
11. Kikoin I. K., Noskov M. M. *Nature*, 131, 725, 1933; *Phys. Z. SU*, 5, 587, 1934; Кикоин И. К. *ДАН СССР.*, 2, 71, 1934.
12. Robertson R., Fox J. J., Martin A. E. *Nature*, 129, 579, 1932.
13. Barbaumow N. I., Schutak D. U., Ziwichinsky A. F. *Phys. Z. SU*, 5, 666, 1934.
14. Mönch G., Stühler R. *Z. Phys.*, 85, 131, 1933.
15. Engelhard E. *Ann. Phys.*, 17, 501, 1933.
16. Dünwald H., Wagner C. *Z. Phys., Chem.*, B22, 212, 1933.
17. Mönch G., Stühler R. *Z. Phys.*, 91, 253, 1934.

Работа (совместная с А. В. Иоффе) опубликована в ЖЭТФ, 5, 112—126, 1935. На монокристалле закиси меди исследованы фотоэлектрические силы, возникающие при неравномерном освещении кристалла в результате установления равновесия электронов и дырок в освещенной и неосвещенной частях кристалла.

— 1936 —

СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА В ЗАКИСИ МЕДИ

Максимум внутреннего фотоэффекта часто связывали с частотой собственных колебаний валентных электронов или с разностью границ U энергетических уровней заполненной и свободной полос. Эта же разность определяет и температурный коэффициент ω проводимости σ :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\omega}{kT}},$$

где T — абсолютная температура, а k — постоянная Больцмана. В простейшей схеме двух энергетических полос $\omega = U/2$. Однако анализ литературных данных и описанные в данной статье измерения фотоэффекта в закиси меди различной толщины показывают, что положение максимума не имеет простого физического значения; он смещается, например, в широких пределах с уменьшением толщины слоя или при изменении условий поглощения света.

Спектральная кривая фотоэффекта купрокса с запорным слоем резко смещена в сторону коротких волн по отношению к обычной кривой внутреннего фотоэффекта. Однако наши опыты по измерению слоев закиси меди различной толщины показывают, что кривая фотоэффекта запорного слоя соответствует внутреннему фотоэффекту слоя толщиной 10^{-4} см.

Относя внутренний фотоэффект в тонких слоях к единице поглощенной в этом слое энергии или к числу поглощенных фотонов, мы получаем на значительном участке вокруг максимума независимость фотоэффекта от длины волны. В далекой красной и в фиолетовой частях наблюдается кажущееся снижение фотоэффекта, которое можно объяснить в первом случае новой полосой поглощения, а во втором — сильным, почти металлическим, отражением в области сильного поглощения.

За обычным фотоэффектом вокруг 6300 Å в сторону ультрафиолетовых волн мы наблюдали новый максимум фотоэффекта вблизи 2800 Å.

Наши опыты не могут быть объяснены моделью с двумя системами уровней энергии и не дают основания утверждать, что $\omega = U/2$. Помимо этого расхождения, имеется и ряд других факторов (величина электропроводности, знаки термоэлектродвижущей силы и эффекта Холла), которые указывают, что тепловое движение переводит электроны из решетки закиси меди не в зону свободных уровней, а на другие промежуточные уровни. В тех полупроводниках, где, как в закиси меди, ток переносится «положительными дырками», нельзя и ожидать соотношения $\omega = U/2$.

1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА

Спектральное распределение фотоэффекта в Cu_2O подробно изучалось рядом авторов: Пфундом [1], Кобленцем [2], Шёнвальдом [3] и Мёнхом [4]. Их работами установлено существование ряда максимумов: при 630, 800, 2000 мкм, из которых максимум при 800 мкм в разных образцах имеет различную интенсивность по отношению к максимуму 630 мкм. Г. Мёнх показал, что с понижением температуры спектр поглощения закиси меди смещается в сторону более коротких волн. Положение максимума V_m в кривой спектрального распределения фотоэффекта обычно связывают с полосой поглощения валентных электронов или с разностью энергии U между заполненной и первой свободной полосами уровней кристаллической решетки. Как известно, ширина запрещенной зоны между этими полосами U_0 связана в этом случае с температурным коэффициентом α электропроводности σ соотношением:

$$\alpha = \sigma_0 e^{-\frac{\omega}{kT}} = \sigma_0 e^{-\frac{U_0}{2kT}}, \quad \omega = \frac{U_0}{2}.$$

В чистой закиси меди ω , по измерениям Жузе и Курчатова [5], равно 0.72 в, тогда как максимум фотоэффекта наблюдается обычно при 630 мкм, что соответствует 1.96 в. Красная граница фотоэффекта не была определена, но, по-видимому, она лежит около 660 мкм, что соответствует $h\nu = 1.86$ в, тогда как $2\omega = 1.44$ в.

Однако спектральная зависимость фотоэффекта в области сильного поглощения определяется не только свойствами самого вещества, но и толщиной образца, расположением электродов и даже направлением тока.

Так, Пфунд, сравнив кривую фотоэффекта в закиси меди при освещении пространства между двумя электродами, находящимися с одной и той же стороны (рис. 1, а) и с разных сторон (рис. 1, б) пластинки, получил совершенно различные спектральные кривые.

Наши опыты вполне подтвердили эти наблюдения, дав еще более резкое различие для случаев 'рис. 1, а и б. Сверх того, мы обнаружили в монокристаллах куприта зависимость фотоэффекта как от направления тока (в том случае, когда направление освещения совпадает с направлением поля, как на рис. 1, б),

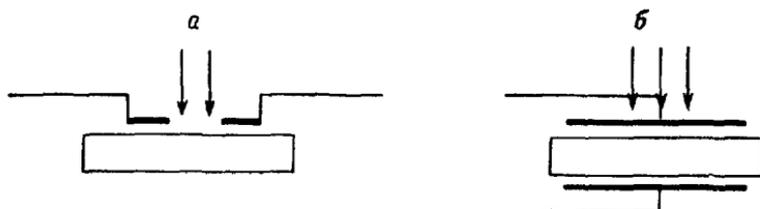


Рис. 1.

так и от величины электрического поля. На рис. 2 дан ряд спектральных кривых внутреннего фотоэффекта в монокристалле куприта Cu_2O при различных напряжениях электрического поля (в мелкокристаллических агрегатах закиси меди мы этих эффектов не наблюдали). По оси ординат нанесена разность между

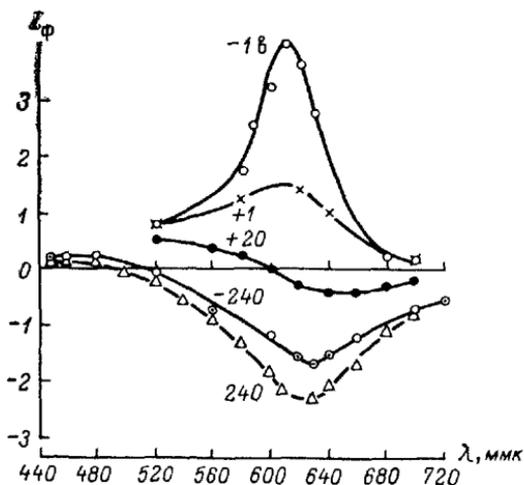


Рис. 2.

силой тока при освещении и в темноте, деленная на приложенную разность потенциалов. Таким образом, увеличение электропроводности при освещении изображается точками, лежащими выше оси абсцисс; все же значения, лежащие ниже оси абсцисс, обозначают уменьшение тока при освещении (отрицательный фотоэффект). Источником света служила 1000 вт вольфрамовая лампа, изображение которой проектировалось на щель спектрографа Цейса.

Один из электродов, сквозь который проходил свет, представлял собой тонкий полупрозрачный слой золота, нанесенный возгонкой в пустоте; другой электрод — более толстый, непрозрачный слой золота. Пластинка куприта имела толщину 3 мм; приложенные к ней разности потенциалов в вольтах: +1, -1, +20, -20, +240, -240 в показаны на соответственных кривых.

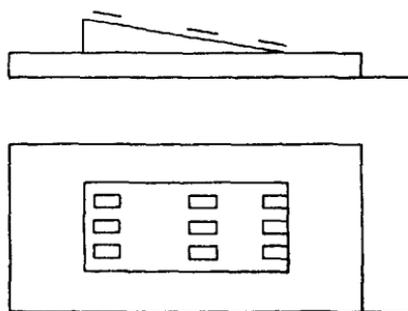


Рис. 3.

В кривых рис. 2 положение максимума не изменилось существенно даже тогда, когда знак фотоэффекта становился отрицательным (+240 в).

Положение максимума резко меняется при изменении толщины слоя закиси меди. В этих опытах свет падал перпендикулярно к направлению электрического поля (рис. 1, а), освещая часть мелкокристаллической пластинки закиси меди между

золотыми электродами. Пластинка представляла собой клин (рис. 3), толстый край которого имел толщину 300 мк, а тонкий — около 10 мк. В разных местах при $d=300, 60$ и 20 мк возгонкой были нанесены золотые электроды, между которыми измерялся фототок.

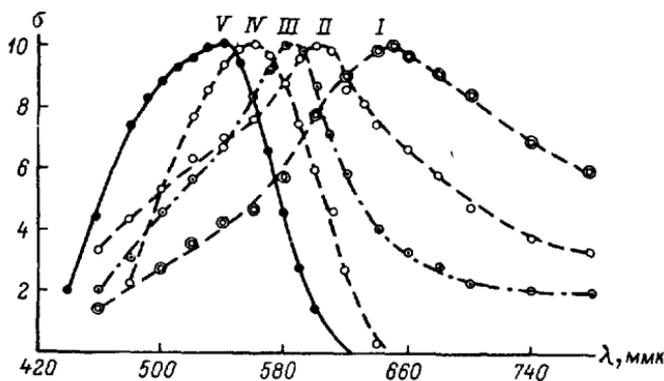


Рис. 4.

На рис. 4 нанесены полученные при этом значения опять-таки за вычетом темнового тока (кривые I, II, III). Кроме того, на том же рис. 4 имеется кривая IV фотоэффекта для слоя монокристалла закиси меди толщиной 9 мк. Наконец, кривая V представляет спектральное распределение фотоэффекта купроксеного фотоэлемента с заборным слоем.

Все кривые рис. 4 приведены к одинаковому значению максимума. Кривая I, соответствующая обычно наблюдаемому внут-

ренному фотоэффекту, так резко отличается от фотоэффекта за-
порного слоя (кривая V), что оба эти явления считались совер-
шенно различными. Однако из рис. 4 мы заключаем, что кривая
фотоэффекта запорного слоя может быть получена как экстра-
поляция кривой внутреннего фотоэффекта для весьма тонкого
слоя, не превышающего 1 мк.

Как и следовало ожидать, фотоэффект элементов с запорным
слоем определяется внутренним фотоэффектом в слое такой тол-
щины, из которой фотоэлектроны могут еще проникать сквозь
запорный слой в металлический электрод.

Совпадение спектральных кривых фототока показывает, что
в фотоэлементах с запорным слоем при переходе в металл элек-
тронам не приходится затрачивать никакой дополнительной ра-
боты, в противоположность мнению Синельникова, Вальтера и Кур-
чатова [6].

Уже эти кривые рис. 4 указывают на ясную связь внутрен-
него фотоэффекта с поглощенной световой энергией. В самом
деле, область сильного поглощения закиси меди лежит в фиоле-
товой части, отсюда поглощение падает с приближением к крас-
ному концу спектра. Чем тоньше пластинка закиси меди, тем
меньше в ней поглощаются красных волн и тем меньше поэтому
фотоэффект в этой области. Максимум в связи с этим перемещает-
ся в сторону коротких волн. С другой стороны, относительное
значение фотоэффекта в короткой области по сравнению с темно-
вым током тем больше, чем тоньше пластинка.

Спадание фотоэффекта в сторону коротких волн зависит,
помимо уменьшения интенсивности падающего света, также
от роста коэффициента отражения с приближением к области
сильного поглощения. Так, коэффициент отражения R закиси
меди вычисляется для длины волны $\lambda=640$ мкм из коэффициента
преломления $n=2.7$: $R_{640}=0.20$; для $\lambda=546$ мкм, по измерениям
А. А. Лебедева, $n=3.0$, по табличным же данным, $n=3.5$. Из пер-
вого значения мы получаем $R_{546}=0.25$, из второго $R_{546}=0.32$.
Наконец, вблизи полосы поглощения для $\lambda=436$ мкм А. А. Ле-
бедев получил $n=3.2 \pm 0.6$, тогда как, по данным таблиц, $n \cong 5$.
Последнему значению соответствует $R_{436}=0.45$. При этом зна-
чении общее количество отраженного и рассеянного света до-
стигает 75%. При еще более коротких волнах рост коэффициента
поглощения продолжает расти и отражение становится таким,
какое характерно для металлов.

В связи с изучением фотоэлектродвижущих сил в кристаллах
куприта мы произвели ряд измерений спектрального распреде-
ления фотопроводимости как в монокристаллах, так и в искус-
ственно приготовленных и подвергнутых различной обработке
пластинках закиси меди при комнатных температурах и темпе-
ратуре жидкого воздуха. Фотопроводимость малокристалличе-
ских пластинок вплоть до высоких полей (10^4 в/см) не зависела
от силы и направления поля. В монокристаллах с электродами,

изображенными на рис. 1, а, фотопроводимость оставалась постоянной при полях, не превышающих 100 в/см. Измерено около 40 спектральных кривых. Рис. 5 дает спектральное распределение фототока для обладающих большим темновым сопротивлением мелкокристаллических пластинок, отожженных в пустоте

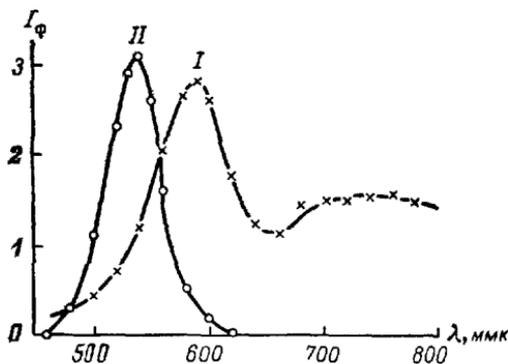


Рис. 5.

при 900° С. Здесь, кроме размытого максимума при 630 мкм, всегда отчетливо виден второй максимум вблизи 800 мкм. Кривая II рис. 5 относится к поликристаллической закиси меди при температуре жидкого воздуха. Кривая I рис. 6 получена на моно-

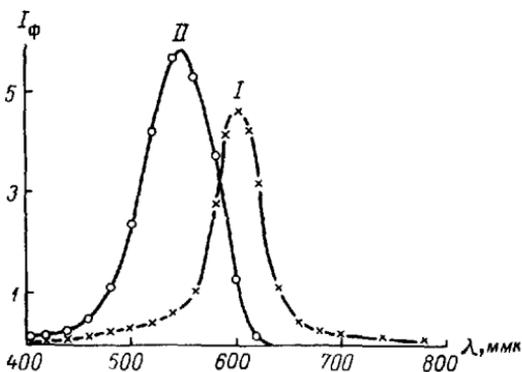


Рис. 6.

кристалле при комнатной температуре, а кривая II рис. 6 — при температуре жидкого воздуха.

В ультрафиолетовой части спектра во многих образцах наблюдалась фотопроводимость в области между 254 и 366 мкм.

В указанных пределах поля сила фототока в монокристаллах куприта была пропорциональна как приложенной разности потенциалов, так и силе света. Отклонения от этой пропорциональ-

ности, найденные Пфундом, мы приписываем присутствию в изученных им пластинках закиси меди тонкого плохо проводящего слоя. Легко видеть, что в обоих случаях отступление от пропорциональности получится в наблюдаемом Пфундом направлении.

Установив, что сила фототока пропорциональна как разности потенциалов, так и силе света, мы могли отнести фотопроводимость к единице падающей энергии. Соответственные спектральные кривые для монокристалла (рис. 7, кривая I) и для поликристаллической пластинки (рис. 7, кривая II) показывают резкий рост до 280 мкм. На фоне возрастающей к коротким волнам кривой иногда более четко, иногда едва заметно выделяются максимумы при 580—600 мкм и при 420—440 мкм. Сравнивая эти кривые с кривой поглощения Cu_2O (рис. 7, кривая III), мы видим, что максимум около 590 мкм соответствует резкому росту поглощения в этой области спектра.

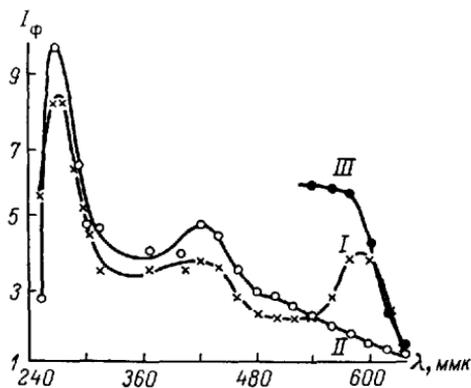


Рис. 7. ▣

2. ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОТОКА ОТ ПОГЛОЩЕННОЙ ЭНЕРГИИ

Механизм внутреннего фотоэффекта естественно заставляет ожидать пропорциональности между фототоком и поглощенной энергией (или, точнее, числом поглощенных фотонов). Однако это ожидание далеко не всегда оправдывается. Как показали опыты Арсеньевой [7] и Гиулая [8], такая связь наблюдается в рентгенизированной каменной соли. Измерения Гуддена и Поля [9] в алмазе и цинковой обманке подтвердили эту связь для первичного тока, но только на небольшом участке спектра, лежащем далеко (в сторону длинных волн) от ультрафиолетовой полосы поглощения. В последнее время Лефельду [10] и Штейнбергу [11] удалось несколько расширить этот участок в сторону более сильного поглощения. Что же касается стационарного фототока, получающегося в результате установления равновесия между диссоциацией электронов светом, их рекомбинацией и диффузией, то здесь часто не наблюдается пропорциональности даже между фототоком и силой света для монохроматического участка спектра. В простейшей модели фоточувствительного кристалла с одной заполненной электронами полосой уровней и одной свободной статистический подсчет заставляет ожидать пропорциональности фототока с корнем квадратным из интенсивности света. Следо-

вательно, в этих случаях нельзя ожидать, чтобы число стационарно существующих фотоэлектронов проводимости было пропорционально числу поглощаемых в единицу времени фотонов.

В случае мелкокристаллической закиси меди опыт дает, однако, прямую пропорциональность между фотопроводимостью и силой света. Такую же зависимость мы получаем в монокристалле, когда электрическое поле не настолько велико, чтобы вызвать ряд вторичных эффектов (отрицательный фотоэффект, отклонение от закона Ома и т. д.).

Таким образом, мы можем ожидать, что в закиси меди стационарно существующая в этих условиях концентрация фотоэлектронов пропорциональна числу электронов, создаваемых светом в секунду. Это число может быть получено из тока насыщения.

Наиболее интересно измерение фотоэффекта и поглощенной энергии вблизи полосы поглощения. Для этого необходимо было иметь возможно тонкие слои Cu_2O . В мастерских Оптического института для нас любезно изготовили слои закиси меди толщиной в 9 и 15 мк. Эти слои наклеены на стеклянную пластинку канадским бальзамом и отполированы с поверхности.

Возгонкой в пустоте на их внешнюю поверхность мы нанесли два золотых электрода на расстоянии 2 мм друг от друга. Пространство между ними освещалось светом 1000 вт лампы накаливания, разложенным монохроматором Цейса.

Распределение энергии в спектре мы измеряли термостолбиком Молля, который был закрыт эбонитовой пробкой с коническим отверстием в 1 мм. Затем на пробке закреплялась стеклянная пластинка со слоем Cu_2O так, чтобы свет, пройдя сквозь свободный от электродов слой закиси, попадал в отверстие. Коническая форма отверстия обеспечивала попадание в термоэлемент большинства лучей, рассеянных при прохождении сквозь слой Cu_2O .

Чтобы в процессе этих измерений получить значение энергии, поглощенной в слое закиси, было необходимо учесть отражение от всех поверхностей раздела. Важнейшим является отражение от свободной поверхности закиси, которое мы вычисляли по измеренным и сообщенным нам А. А. Лебедевым оптическим постоянным закиси меди: коэффициенту преломления n и коэффициенту поглощения k . В случае длинных волн эти данные хорошо соответствуют табличным; при более же коротких волнах значительно меньше их.

Мы приняли для закиси меди при

$\lambda = 436$ ммк	$n = 4.0,$	$k = 0.50,$
$\lambda = 546$ »	$n = 3.2,$	$k = 0.24,$
$\lambda = 578$ »	$n = 2.9,$	$k = 0.16,$
$\lambda = 645$ »	$n = 2.7,$	$k = 0.10.$

Для стекла $n = 1.5$.

Из этих данных для коэффициентов отражения вычисляются: R_1 — на границе закись—воздух, R_2 — на границе закись—

стекло, R_3 — стекло—воздух и $R=R_1+\alpha(R_2+R_3)$ — общая потеря на отражение в процентах падающего света (табл. 1), где α — отношение света, выходящего из нижней поверхности пластинки закиси, к интенсивности падающего света. Измерение количества света, проходящего сквозь пластинку толщиной в 9 мк, дает следующие значения для α (табл. 1).

Значение отражения R для промежуточных длин волн определялось графическим интерполированием. Прослойки канадского балъзама не учитывались.

Эти вычисленные данные нуждаются, однако, еще в ряде поправок: на рассеяние света от недостаточно хорошо отполированных поверхностей закиси, на поглощение в стекле и канадском балъзама. Кроме того, самые оптические константы закиси меди от образца к образцу могут меняться в зависимости от содержания избыточного кислорода. Наконец, в области значительного поглощения начинает сказываться влияние коэффициента поглощения k , которое определяется еще менее точно, чем n .

К вычисленным значениям R мы ввели поэтому поправку на рассеяние света (3-й столбец в табл. 2), приняв, что это рассеяние, вызванное грубыми неоднородностями на поверхности, мало зависит от длины волны. В красной части спектра, в области 750—780 мк, поглощение в закиси меди, не имеющей полосы поглощения при 800 мк, настолько мало, что при толщине слоя порядка 10 мк им можно пренебречь. В этой области экспериментально измеренное количество прошедшего света составляло 62—63%, тогда как теоретическое значение $(1-R)$ — около 70—73%. Расхождение между этими значениями мы приписываем рассеянию света и поглощению в стекле и канадском балъзама, которое мы принимаем, таким образом, равным 10% с небольшим ростом в сторону коротких волн.

В табл. 2 приведены результаты измерения слоя закиси толщиной в 9 мк. В ней I_0 обозначает ток в термостолбике без пластинки, I_1 — ток в термостолбике при освещении сквозь пластинку и σ — электропроводность; все в произвольных единицах.

В этой таблице в 6-м столбце дана величина энергии, поглощенной в слое закиси меди, а в 7-м столбце — величина фототока (за вычетом темнового тока), в 8-м столбце дано отношение фототока в поглощенной энергии, в 9-м — отклонение от среднего значения $\sigma/k=19.0\%$, в 10-м столбце выражено отношение фототока к числу поглощенных фотонов и, наконец, в 11-м — отклонение от среднего значения $\sigma/(\lambda k)=35.6\%$.

Т а б л и ц а 1

λ , ммк	436	546	578	645
R_1	36	27	23	20
R_2	15.0	12	10	8
R_3	4.0	4	4	4
α	< 0.1	0.4	0.6	0.8
R	38	34	32	30

Таблица 2

λ , ммк	$(1-R) \cdot 100$		I_0	I_1	$k = \frac{(1-R) \times}{\times (I_0 - I_1)}$	σ	σ/k	$\Delta_1 \cdot 100$	$\frac{\sigma}{\Delta k}$	$\Delta_2 \cdot 100$
	вычисленные	исправленные								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
480	63.0	51.0	24	0	12.2	1.5	12	-35	25.0	
500	64.0	53.0	37	0	19.6	3.8	19.4	+2.0	39.0	+11
510	64.5	54.0	45	0.2	24.1	4.7	19.4	+2.0	38.0	+9
520	65.0	54.5	54	0.8	28.7	5.6	19.5	+2.5	37.5	+9
530	65.5	55.0	62	2.0	32.0	6.2	19.5	+2.5	37.0	+7
540	66.0	56.0	72	4.2	36.0	6.9	19.2	+1.0	35.5	+1
550	66.5	56.5	83	9.0	38.0	7.2	19.0	0	34.5	-1
560	67.0	57.0	95	14.5	39.5	7.4	18.7	-2.0	33.0	-6
570	67.5	57.5	107	22.5	39.0	7.1	18.2	-4.0	32.0	-8
580	68.0	58.0	119	34.0	35.0	6.4	18.4	-3.0	32.0	-8
590	68.0	58.0	132	48.0	28.5	5.4	19.0	0	32.0	-8
600	68.5	58.5	145	63.0	22.0	4.3	19.5	+2.5	32.5	-7
610	68.5	58.5	159	76.0	17.0	3.2	18.8	-1.0	31.0	-11
620	69.0	59.0	174	88.0	14.0	2.0	14.0	-25	22.5	
640	70.0	60.0	206	109.0	15.5	0.2	1.3		2.2	

Таблица 3

λ , ммк	$(1-R) \times 100$ исправленные	I_0	I_1	k	σ	$\frac{\sigma}{k}$	$\Delta_1 \cdot 100$	$\frac{\sigma}{k}$	$\Delta_2 \cdot 100$
500	16.0	33	0	5.3	5.0	9.2	-12	18.4	+2
520	16.9	62	0	10.4	9.6	9.6	-8	18.4	+2
540	17.7	90	0	15.0	14.0	9.4	-10	17.4	-3
550	18.1	105	1.1	17.0	16.0	9.4	-10	17.0	-5
560	18.5	120	2.5	19.0	17.6	9.3	-10	16.6	-8
570	18.8	136	6.0	19.2	18.5	9.6	-8	16.6	-8
580	19.1	157	13.0	15.0	17.7	10.4	+0	17.9	0
590	19.4	175	20.0	14.0	16.0	11.4	+10	19.4	+8
600	19.6	202	28.0	11.5	13.0	11.3	+9	18.7	+4
610	19.8	216	35.0	8.0	9.0	11.3	+9	18.5	+3
620	20.0	232	42.0	4.5	5.6	12.4		20.0	+11

Аналогичные результаты получены для другой пластинки толщиной около 15 мк (табл. 3). Здесь измерение интенсивности падающего света I_0 и измерение проходящего света I_1 происходило при разных сечениях пучка, поэтому в величину $(1-R)$ входит и этот фактор. Отклонения от среднего значения достигают здесь 10% как для $\sigma/k=10.4$, так и для $\sigma/k=18$.

На значительном интервале длин волн (от $\lambda=500$ до $\lambda=620$ ммк) значения σ/k и $\sigma/\Delta k$ остаются постоянными в сравнительно узких

пределах. Вне этого интервала обе величины резко падают. Здесь, однако, как случайные, так и систематические ошибки опыта возрастают настолько, что этому спаду нельзя приписать объективного значения. В самом деле, точность измерения фотоэффекта не превышает 3% при наибольших его значениях; в той же области, где значения фотоэффекта убывают в 5—10 раз, случайная ошибка достигает 20%. Еще меньше точность измерения поглощенной энергии в красной части спектра. Случайные ошибки измерения здесь порядка 2—3%. При длине волны 620 мкм поглощенная энергия составляет всего 5% падающей. Таким образом, возможная ошибка достигает 100%. В этой же красной области решающее значение получает поправка на рассеяние. Так, приняв в табл. 2 для 620 мкм $(1-R)=63\%$, мы получим для поглощенной энергии $k=22$, $\sigma/k=9$; приняв $(1-R)=57\%$, имеем $k=11$, $\sigma/k=18$.

Весьма важную систематическую ошибку вносит полоса поглощения при 800 мкм, которая в красной области накладывается на основное поглощение.

В фиолетовой области $\lambda < 500$ мкм основную ошибку вносит принятая для расчета величина $(1-R)$. Здесь расхождение теоретически вычисленных значений достигает 25%. Кроме того, экстраполяция на эту область той поправки на рассеяние и на фотоэлектрическое поглощение, которая измерена при 700 мкм, чрезвычайно сомнительна. Значение этой ошибки можно видеть из следующего сопоставления: приняв для 480 мкм $n=3.1$ и поправку на рассеяние в 10%, мы получили для пластинки в 9 мк $k=15.6$, $\sigma/k=10$. Если бы мы вместо этого исходили из значения $n=4.5$ и из поправки на 15% в рассеяние, то получили бы $k=10.8$ и $\sigma/k=14$.

Поправка на рассеяние и постороннее поглощение примесей делается чисто эмпирически, исходя из допущения, что в далекой красной части нет истинного поглощения и что полученное для этой области значение поправки может быть распространено и на остальные области спектра. Между тем, поскольку часть поглощения обусловлена здесь влиянием новой полосы при 800 мкм, эти значения нельзя линейно экстраполировать. Они являются нижним пределом значения $(1-R)$.

Ошибка в определении рассеяния не оказывает большого влияния на постоянство σ/k и $\sigma/(\lambda k)$ в области заметного поглощения $\lambda < 590$ мкм, но она очень резко сказывается при более длинных волнах, где разность между $I_0(1-R)$ и I_1 очень мала, и небольшое изменение R меняет и величину и даже знак k .

Для примера пересчитаем данные табл. 2 при трех допущениях $(1-R)_{\lambda=640 \text{ мкм}}=64.5, 50.5, 56.5$. Первое является высшим пределом, последнее нижним — оно соответствует опытной поправке в 8% на рассеяние и постороннее поглощение. Результаты приведены в табл. 4.

λ , ммк	При значениях $(1 - R)_{\lambda = 640 \text{ ммк}}$					
	σ/k			$\sigma/\lambda k$		
	64.5	60.5	66.5	64.5	60.5	66.5
480	11.2	12.0	13.0	23.3	25.0	27.0
500	18.6	19.6	21.0	37.2	39.0	42.0
510	18.5	19.7	21.2	36.3	38.6	42.5
520	18.3	19.5	20.2	35.2	37.5	40.8
530	18.0	19.5	21.3	34.0	36.8	40.0
540	17.6	19.0	20.8	32.6	35.0	38.5
550	17.5	18.8	20.8	31.7	34.2	37.8
560	17.5	18.5	20.4	31.3	33.0	36.3
570	16.3	18.2	20.9	28.6	32.0	36.7
580	16.7	18.5	21.2	28.7	32.0	36.5
590	16.3	19.0	23.3	27.6	32.5	36.5
600	17.7	20.0	26.7	29.4	33.2	44.5
610	15.0	18.0	25.5	24.5	29.5	41.8
620	9.0	12.0	21.5	14.5	18.5	34.5
640	0.8	1.0	3.0	1.3	1.6	5.0
(500-610)	17.3 ± 2.3	19 ± 1.0	21.9 ± 4	31.4 ± 7	34.4 ± 5	39 ± 5

Наибольшее постоянство значений σ/k получается при величине $(1-R)_{\lambda=640 \text{ ммк}}$, равной 60.5 и 56.5. В пределах между 500 и 580 ммк отклонение не превышает 3%; между 580 и 610 в первом случае постоянство сохраняется в пределах 5%, во втором случае отклонение достигает 30%.

Постоянство $\sigma/(\lambda k)$, вообще говоря, хуже, чем σ/k . Наилучший результат получается при $(1-R)_{\lambda=640 \text{ ммк}} = 56.5$. Между 500 и 590 ммк отклонение от среднего значения достигает 8%, а наибольшее отклонение при $\lambda=600 \text{ ммк}$ равно 15%. Величина же фотоэффекта в этой спектральной области меняется в два раза.

Связь между фотоэффектом (кривая I) и поглощенной энергией (кривая II) можно видеть непосредственно на рис. 8, где обе величины нанесены как функции длины волны. На этом же рисунке нанесен и ход кривой поглощения (кривая III).

Из приведенной выше табл. 4, как и из рис. 4, во всяком случае очевидно, что положение максимума в кривой фотоэффекта целиком определяется оптическими условиями поглощения в данном слое и что при соответственной толщине слоя можно было бы получить максимум в любом месте между $\lambda=700$ и $\lambda=500 \text{ ммк}$.

При температуре жидкого воздуха кривая фотоэффекта сужается, максимум ее в толстых слоях закиси меди смещается от 630 к 500 ммк. Это смещение фотоэффекта соответствует найденному Мёнхом смещению полосы поглощения в сторону более коротких волн. Мы произвели сравнение фотопроводимости с поглощенной энергией и при температуре жидкого воздуха. Но так как измерять поглощение термоэлементов нельзя, для измерения

ослабления света в изучаемом слое Cu_2O мы воспользовались фотоэффектом во второй пластинке монокристалла, поставленной непосредственно за первой.

Опыт производился следующим образом. Сначала измеряли фотоэффект σ_1 по всему спектру в задней монокристаллической

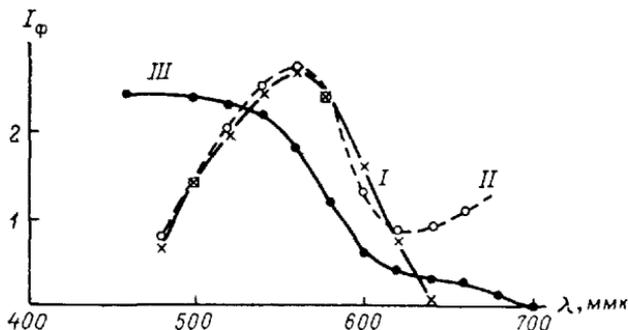


Рис. 8.

пластинке, когда свет проходил сквозь передний слой Cu_2O ; затем фототок σ в самом переднем слое и, наконец, снова измеряли фототок σ_2 в монокристалле, когда передний слой Cu_2O был удален. Оптические константы при этой температуре не были измерены, поэтому поправка на отражение и рассеяние носит эмпирический характер. При этом мы исходили из соображения, что вместе с перемещением полосы поглощения в сторону коротких волн и значения коэффициентов преломления будут соответственно сдвинуты.

На рис. 9 представлены кривые фотопроводимости (*I*) и поглощенной энергии (*II*). Как видно, ход их совершенно одинаков, и, в частности, максимумы лежат при одних и тех же длинах волн.

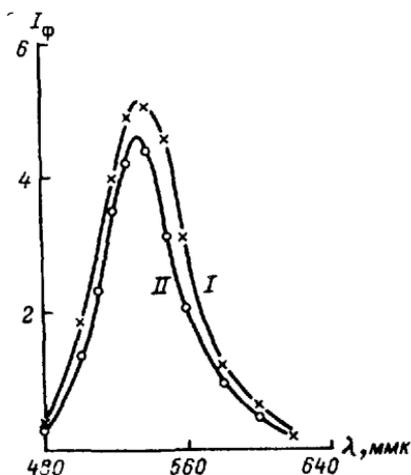


Рис. 9.

В табл. 5 приведены количественные данные. Случайные ошибки наблюдения уменьшены графическим интерполированием из спектральных кривых для k и σ . Тем не менее отклонения от среднего значения достигают 20%, не имея, однако, систематического характера.

Фотоэлектрический эффект в Cu_2O , как показывают вышеприведенные опыты, тесно связан с соответственной полосой погло-

щения. Физический процесс поглощения света, по-видимому, заключается в переводе электронов из сплошь заполненной полосы нормальных уровней как на отдельные изолированные уровни примесей, так и в свободную полосу, представляющую собой расщепленный на N уровней терм возбуждения отдельной молекулы Cu_2O . Эта полоса возбуждения должна обладать определенной шириной, порядка 1—2 в, после которой, вероятно, имеется снова полоса запрещенных энергий. Если эти предположения справедливы, то можно было ожидать в ультрафиолетовой области уменьшения отражения, появления новой области прозрачности закиси меди и, следовательно, новой области фотоэффекта.

В результате опытов (рис. 7) действительно было обнаружено присутствие значительного фотоэффекта в ультрафиолетовой области между 313 и 254 мкм; значения фотопроводимости, отнесенные к единице падающей энергии, оказались даже выше, чем в видимой части спектра.

Уменьшение фотоэффекта в самой полосе поглощения вероятнее всего объясняется связанным с сильным поглощением значительным отражением света от поверхности закиси меди. Непосредственно измерить поглощение в этой области крайне трудно, так как уже слои порядка 1 мкм оказываются совершенно непрозрачными. По измерениям А. А. Лебедева, слой в 10 мкм пропускает при 490 мкм лишь $7 \cdot 10^{-8}$ часть падающего света.

Хотя количественные измерения в ультрафиолетовой области еще не закончены, однако можно утверждать, что установленное Гудденом и Полем правило, что внутренний фотоэффект наблюдается лишь в длинноволновой части полосы поглощения и притом в области слабого поглощения, в закиси меди не вполне оправдывается. Фотоэффект наблюдается внутри полосы поглощения, и максимум его тем ближе к полосе поглощения, чем тоньше измеряемый слой вещества.

Распространяя результат, полученный при изменениях видимой части, на весь спектр, можно думать, что фотоэффект пропорционален количеству поглощенных в данном слое фотонов.

Если механизм поглощения света заключается в переводе электронов из нормальной полосы в полосу возбуждения, то красная граница фотоэффекта должна соответствовать ширине запрещенной зоны между этими уровнями, а температурный коэффициент электропроводности — половине расстояния между ними.

В случае закиси меди имеется ряд осложняющих обстоятельств.

1. Кроме изученной полосы фотоэффекта с максимумом при 600 мкм и ультрафиолетовой с максимумом при 280 мкм известны еще две полосы при 800 и 2000 мкм. Благодаря им красная граница фотоэффекта иногда заходит в инфракрасную область. Полосы фотоэффекта при 800 мкм в разных образцах имеют различную интенсивность, а иногда практически отсутствуют. При отсутствии этой полосы красная граница фотоэффекта отвечает примерно 660 мкм, т. е. 1.86 в, что все же превосходит удвоен-

ную величину температурного коэффициента проводимости чистых образцов, составляющую 1.44 в.

Хорошее соответствие данных опытов с развиваемыми здесь представлениями получается для полосы с максимумом при 800 мкм, но по указанным выше соображениям ее нельзя связывать с основными уровнями решетки Cu_2O .

2. Знак явления Холла и термоэлектродвижущих сил показывает, что как темновая, так и световая проводимости закиси меди обусловлены в основном не движением электронов в свободной полосе нормальных уровней, а перемещением свободных мест в заполненной полосе нормальных уровней. Поэтому тепловую диссоциацию электронов следует приписать переводу электронов из нормальной полосы уровней на какие-то уровни, где подвижность весьма мала. При избытке кислорода эти уровни, вероятно, связаны с искажениями решетки, вносимыми атомами кислорода, но и в тщательно обескислороженной закиси меди термоэффект и эффект Холла сохраняют тот же знак; следовательно, и здесь мы имеем дело с подвижностью в зоне заполненных нормальных уровней. Более того, Энгельгард [12] показал, что отношение постоянной эффекта Холла к электропроводности, т. е. знак и величина подвижности, сохраняет то же значение и для световой проводимости закиси меди. Следовательно, и здесь главную роль играет освобождение светом ряда уровней нормальной полосы. С другой стороны, изучение фотоэлектродвижущих сил в монокристаллах куприта [13] привело нас к убеждению, что при освещении этих монокристаллов в зоне свободных уровней появляются, кроме того, быстро диффундирующие во все стороны электроны. Связь этих электронов со свободными уровнями будет нами рассмотрена в статье об отрицательном фотоэффекте в тех же монокристаллах.

Знак явления Холла для фотопроводимости, вызванной инфракрасным светом полос в 800 и 2000 мкм, не изучен.

Полосу поглощения и фотопроводимость мы наблюдали в ряде обескислороженных прогревом в вакууме образцов. При температуре жидкого воздуха кривая фотопроводимости с 630 мкм перемещается к 550 мкм и заметно сужается. Влияние полосы 800 мкм совершенно исчезает при -180°C . Полоса поглощения 2000 мкм при -180°C не исследована. Без этих данных трудно еще построить сколько-нибудь обоснованную систему уровней, отвечающую фотопроводимости закиси меди. В первую очередь мы предполагаем закончить изучение ультрафиолетовой области фотоэффекта.

ВЫВОДЫ

1. Основной максимум спектральной кривой фотопроводимости закиси меди при 630 мкм не имеет простого физического смысла. Он смещается к более коротким волнам с уменьшением толщины изучаемого слоя закиси. При толщине 9 мкм спектральная

кривая фотопроводимости уже почти совпадает с кривой фотоэффекта запорного слоя, имеющего максимум при 540 мкм.

2. Помимо фотопроводимости в видимой части, наблюдается фотопроводимость того же порядка и в ультрафиолетовой области спектра с максимумом при 280 мкм. Отнесенная к единице падающей энергии фотопроводимость в ультрафиолетовой области в некоторых образцах больше, чем в видимой.

3. Отнесенная к единице поглощенной энергии или числу поглощенных фотонов, фотопроводимость в видимой части не зависит от длины волны. Она снижается несколько в сторону коротких волн, по-видимому, вследствие недостаточного учета отражения света от поверхности. Отступления в далекой красной области связаны с появлением второй полосы поглощения.

4. Связь между температурным коэффициентом электропроводности и границей фотопроводимости не оправдывается для закиси меди, что вполне соответствует установленному для нее механизму тока.

Л и т е р а т у р а

1. P f u n d A. H. Phys. Rev., 7, 289, 1916.
2. C o b l e n t z W. W. US Bur. Stand. Bull. Res., 18, 603, 1922.
3. S c h ö n w a l d B. E. Ann. Phys., 15, 395, 1932.
4. M ö n c h G. Z. Phys., 78, 728, 1932.
5. J u s e W. P., K u r t s c h a t o v B. W. Phys. Z. SU, 2, 466, 1932.
6. S i n e l n i k o w K. D., W a l t e r A. K., K u r t s c h a t o w I. W. Phys. Z. SU, 1, 23; 43, 1932.
7. A r s e n j e w a A. Z. Phys., 37, 701, 1926.
8. G y u l a y Z. Z. Phys., 35, 411, 1926.
9. G u d d e n B., P o h l R. Z. Phys., 15, 358, 1923.
10. L e h f e l d F., G ö t t. Nachr., 1, 171, 1935.
11. Ш т е й н б е р г Д. С. ЖРФХО, ч. физ., 56, 572, 1924.
12. E n g e l h a r d E. Ann. Phys., 17, 501, 1933.
13. И о ф ф е А. В., И о ф ф е А. Ф. ЖЭТФ, 5, 114, 1935.

Работа (совместная с А. В. Иоффе) опубликована в ЖЭТФ, 6, 737—750, 1936. В ней впервые показано, что фотопроводимость полупроводника строго пропорциональна числу поглощенных фотонов, а форма спектральных кривых и положение максимума фотопроводимости зависят от толщины образца. Объяснена причина различия спектрального распределения фотопроводимости закиси меди и спектрального распределения вентильного фотоэффекта в меднозакисных вентильных фотоэлементах.

СВОЙСТВА ЗАПОРНОГО СЛОЯ ТВЕРДЫХ ВЫПРЯМИТЕЛЕЙ

Твердые выпрямители характеризуются двумя свойствами: 1) ростом электропроводности σ_n в пропускном направлении при возрастании разности потенциалов V и 2) отсутствием такого роста или даже спадом проводимости с разностью потенциалов в запорном направлении.

При малых напряжениях (порядка 5—30 мкв) сохраняет силу закон Ома и проводимость не зависит от знака поля.

I. Первое из этих свойств весьма напоминает результаты, полученные нами при изучении полупроводников в сильных полях. Если характеристику выпрямителя выразить в координатах: $\lg \sigma_n = f(V)$, то она в точности напоминает соответствующую кривую для полупроводника, заключающего тонкий слой меньшей проводимости (рис. 1, пунктирная кривая, стр. 197). Толщина запорного слоя выпрямителя определялась многократно по емкости. Порядок ее $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ см; заметные же отступления от закона Ома начинают появляться при 10—30 мкв, что соответствует полю в 1000—15 000 в/см. Совершенно аналогичные значения, и даже несколько меньшие, мы получали для хорошо обезгаженной закиси меди.

Как опыты Жузе с искусственно нанесенными слоями различной толщины, так и опыты Гартмана показывают, что расхождение между токами в двух противоположных направлениях и отступление от закона Ома для пропускного тока наступают при разностях потенциалов тем больших, чем толще непроводящий промежуток, в котором сосредоточено падение потенциала. При пересчете с потенциалов на напряжение поля мы получаем приведенные выше довольно устойчивые значения критического поля. Для слюды же поле достигает $2 \cdot 10^4$ в/см в согласии с экспериментально найденным началом отступления от закона Ома.

Таким образом, свойства пропускных токов не только качественно, но и количественно объясняются предположением, что в тонких запорных слоях имеют место те же явления роста электропроводности с ростом поля, что и в изученных нами более толстых слоях.

II. Зависимость тока от направления наблюдалась нами и в более толстых слоях полупроводников, причем:

1) в пределах справедливости закона Ома мы никогда не наблюдали асимметрии темновых токов в зависимости от направления; здесь сопротивление образца равно сумме сопротивлений отдельных его слоев;

2) асимметрия появлялась при критическом значении поля (рис. 1, стр. 197) всякий раз, когда в образце имелся плохо проводящий слой (как и в выпрямителях);

З) в закиси меди при более сильных полях ток в направлении от лучше проводящей к хуже проводящей части был всегда больше, чем в обратном направлении (опять-таки в полном согласии с тем, что мы наблюдаем в выпрямителях). Такой же результат получался, когда образец состоял из двух отдельных пластинок закиси меди разной удельной электропроводности.

Таким образом, и выпрямительные свойства меднозакисных выпрямителей могут быть сведены к явлениям в сильных полях.

III. Сопоставление опытов Жузе и Гартмана показывает, что при любом запорном слое (шеллак, бакелит, слюда, кварц, окись молибдена) пропускной ток приносит подвижные заряды из полупроводника к границе запорного слоя. Когда механизм тока сводится к переносу положительных дырок (закись меди, селен), пропускной ток идет из полупроводника в изолятор. Когда же ток переносится электронами (окись цинка и алюминия), направление пропускного тока обратное. При этом граница между металлом и изолятором не имеет значения: можно взять любой изолятор и любой металл; знак выпрямления определяется исключительно механизмом тока в полупроводнике.

Интересно, что, создавая в закиси меди неоднородную удельную проводимость освещением одной стороны пластинки сильно поглощаемым светом, мы также получали асимметрию тока. Но так как здесь подвижными зарядами являлись электроны, переводимые светом в полосу свободных уровней, то более сильный ток получался тогда, когда электроны переносились от лучше проводящего к хуже проводящему слою, т. е. когда освещенный электрод был катодом.

Каков же механизм тока в запорном направлении? Здесь подвижные носители заряда уходят от границы с изолятором, где поле превышает пределы закона Ома. Тепловое движение не успевает пополнить уменьшение числа зарядов, и вблизи границы образуется объемный заряд знака, противоположного носителям тока в полупроводнике. Этот заряд снижает поле в полупроводнике, а в технических выпрямителях утолщает, кроме того, плохо проводящий слой выпрямителя, как показывают измерения емкости при различных потенциалах в запорном направлении.

Самые разнообразные явления, наблюдаемые в технических выпрямителях, хорошо объясняются исходя из изложенной здесь точки зрения. Она совпадает в основном с утверждением Лосева и Вайбеля, что знак выпрямления определяется градиентом удельного сопротивления, а токи — концентрацией сильных электрических полей в запорном слое.

Таким образом, приходится отказаться: 1) от гипотезы прозрачного для электронов зазора (А. Ф. Иоффе и Я. И. Френкель), 2) от объяснения, сводящегося к прохождению некоторой части электронов расстояний, превышающих среднюю длину пробега (А. Ф. Иоффе и Я. И. Френкель), 3) от гипотезы холодного вы-

рывания полем из катода (ван Гельс). Теория токов перед пробоем, предполагающая просачивание электронов из металлического катода (Зеннер), также нуждается в существенном изменении.

Статья (совместная с А. В. Иоффе), опубликованная в ДАН СССР, 16, 81—83, 1937, непосредственно связана с первой публикацией авторов, посвященной изучению поведения электропных полупроводников в сильных электрических полях (ДАН СССР, 16, 77, 1937; см. стр. 195 наст. тома).

— 1937 —

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

ЗАДАЧА ИССЛЕДОВАНИЯ

Широкое применение твердых выпрямителей и фотоэлементов вызвало в последние годы усиленный интерес к свойствам полупроводников, в первую очередь технически важных — окиси меди и селена. Подробно разработана и теория электронных полупроводников. На основе этого более глубокого знания полупроводников можно было попытаться вновь поставить вопрос о природе пробоя и выпрямления.

Многочисленные исследования самых разнообразных полупроводников показывают, что в достаточно сильных полях электропроводность начинает сильно расти, не подчиняясь закону Ома. Вместо этого закона электротехника установила эмпирический закон Пуля, по которому электропроводность экспоненциально растет с приложенной разностью потенциалов.

С экспериментальной стороны важнейшая ошибка этих исследований — замена в законе Ома напряжения поля приложенной разностью потенциалов. Между тем один из нас* показал еще в 1907—1915 гг., что длительное прохождение тока приводит к накоплению объемных зарядов, которые перераспределяют поле внутри диэлектрика. Образование объемных зарядов в электронной окиси меди было обнаружено и изучено Наследовым и Неменовым. Еще большее значение имеет перераспределение потенциала, вызванное химическими неоднородностями. Неправильный учет этих факторов часто приводил к неверным утверждениям относительно соотношения законов Ома и Пуля.

Наши опыты дают определенный ответ на этот вопрос.

Для объяснения роста электропроводности в сильных полях предлагались следующие объяснения.

1. Ионизация свободными зарядами, накопившимися в электрическом поле необходимую для этого энергию. Один из нас** предполагал в 1926 г., что пробой является следствием развития ионной лавины, Нернст и позже Хиппель рассматривали электронную

* А. Ф. Иоффе (Ред.).

** А. Ф. Иоффе (Ред.).

лавины. Наконец, Френкель и Фрѣлих рассматривают накопление энергии в поле как процесс, протекающий несмотря на многократное рассеяние по направлениям. К такому же явлению приводит и теория Ландау.

Важнейшим возражением против всех этих теорий служит независимость пробивного напряжения и токов перед пробоем от толщины вплоть до толщины в $5 \cdot 10^{-5}$ см (А. П. Александров и А. Ф. Иоффе) и даже до $4 \cdot 10^{-6}$ см (Юст, Гюнтершульце), а также и то обстоятельство, что в очень тонких слоях рост электропроводности наблюдается уже при разностях потенциалов порядка десятых вольта, явно недостаточных для ионизации. Приведенные ниже наши опыты заставляют опровергнуть все эти разновидности теории ионизации столкновением.

2. Френкель, Шоттки и Вайбель выдвинули предположение, что рост электропроводности объясняется ростом не числа зарядов, а их подвижности.

Мы покажем, что и это объяснение противоречит опытным фактам.

3. Зеннер объясняет возрастание электропроводности просачиванием электронов с металлического катода в энергетическую зону проводимости полупроводника. Это наиболее естественный с современной точки зрения механизм возрастания проводимости. Однако понимание выпрямления, к которому приводят наши опыты, решительно отвергает ту роль металлического катода, которую ему приписывает Зеннер.

4. Ф. Ф. Волькенштейн высказал предположение, что рост проводимости есть результат сближения нормальных и возбужденных уровней электрона, вызванного электрическим полем (эффектом Штарка в твердом теле). По-видимому, более осторожная оценка, чем та, которая проведена Волькенштейном, дает значительно большие значения поля, чем опыт.

Наши опыты качественно согласуются с подобными представлениями. Им противоречит лишь температурная зависимость эффекта.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Основные измерения мы произвели на искусственно изготовленных пластинках закиси меди. Всего было изучено свыше 50 образцов различной термической обработки и с различным содержанием избыточного кислорода (или дефектом меди). Кроме того, мы имели три монокристалла куприта и пластинки из ZnO , ZnS , V_2O_5 , WO_3 , MoS_2 , Se и др. Пластинки снабжались (возгонкой золота в пустоте) электродами с охранным кольцом. Для того чтобы избежать накопления объемных зарядов и джоулевой теплоты, напряжение включалось на 0.1 сек., а ток измерялся в течение 0.001 сек. (точнее, 0.0009 сек.) после включения. Впрочем, некоторые серии измерений были проведены за 0.02 сек., а другие — при длительном токе методом компенсации.

Ток измерялся струнным электрометром по зарядке емкости или баллистическим гальванометром. Напряжение мы получали либо от аккумуляторов (до 800 в), либо (до 6000 в) от выпрямительной схемы трансформатора с большой емкостью (5 мкф). Напряжение поля в образце достигало 80 000 в/см, средняя ошибка наблюдения составляла 5% при быстром включении и 1% — при длительном токе.

Температура определялась термоэлементом, припаянным к столику, на котором закреплялся образец. Мы производили измерения при следующих температурах: комнатной, 0, —20, —80 и —180° С, а также и при промежуточных.

ТЕМНОВЫЕ ТОКИ

При небольших разностях потенциалов (0.1—100 в) закон Ома в записи меди оправдывался обычно в пределах точности измерений как для первого момента, так и для длительных токов (если не было объемных зарядов, обнаруживаемых разрядным током после выключения разности потенциалов).

Естественно, что пока поле достаточно слабо, оно не может нарушить равновесной концентрации электронов, статистического распределения их скоростей, а следовательно, и их подвижности. Поэтому закон Ома можно рассматривать как результат термодинамического равновесия в полупроводнике.

Легко понять, что в более сильных полях в результате накопления энергии на одном или нескольких длинах свободного пробега средняя скорость электронов превысит тепловые скорости, что должно привести к снижению подвижности и проводимости. Эффект может стать заметным при тысячах вольт на сантиметр. Также понятно, что в таких полях, которые успевают вывести электроны из толщи полупроводника раньше, чем они успеют рекомбинировать (или закрепиться на неоднородности решетки), равновесие будет нарушено и закон Ома не будет иметь места. Но все эти явления не могут привести к экспоненциальному росту проводимости.

В наших же опытах, начиная с некоторой средней интенсивности поля $E=V/d$, электропроводность σ начинала резко возрастать, следуя закону Пуля. Нанося на график $\lg \sigma$ как функцию E , мы получали горизонтальную прямую для начальной части (закон Ома) и наклонную прямую (закон Пуля) для дальнейшей (рис. 1).

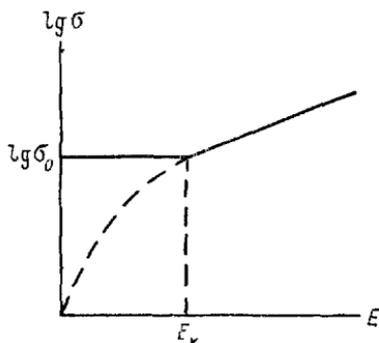


Рис. 1.

Значение E_k в разных случаях было весьма различно. Наибольшее значение E_k , которое нам удалось наблюдать, составляло 30 000 в/см. Обычно $E_k \approx 10\ 000$ в/см (это значение хорошо согласуется с данными Вайбеля, у которого $E_k \approx 15\ 000$ в/см). Однако было немало случаев, когда E_k снижалось до 1000 в/см, а иногда и до десятков вольт на сантиметр. Основной причиной такого разброса нужно считать то обстоятельство, что наш метод измерения давал среднее поле в образце, а не истинное поле в отдельном участке полупроводника. Между тем очевидно, что при всякой неоднородности начало отступления от закона Ома определяется тем участком тока, где градиент потенциала наибольший. Поэтому всякая неоднородность приводит к кажущемуся снижению E_k . В выпрямителях, в которых непроводящий слой имел толщину порядка $2 \cdot 10^{-6}$ см, отступление от закона Ома замечалось уже при 10^{-2} в, что давало $V/d \approx 1$ в/см, тогда как $E_k = 5000$ в/см.

В некоторых образцах вместо горизонтального участка уже с самых малых полей (порядка 100 в/см) наблюдался более крутой рост $\lg \sigma$, чем после достижения полем величины E_k (пунктирная кривая рис. 1). Этот опыт производился при температуре жидкого воздуха, когда повышенная полем электропроводность только через много часов возвращалась к первоначальному значению. Можно было ожидать, что тонкий слой, в котором прежде всего было достигнуто поле и который обусловил крутой подъем $\lg \sigma$, сохранил свою высокую электропроводность и в слабых полях. Действительно, при переходе от высоких значений E к малым крутой начальный подъем исчезал, а вместо него мы наблюдали обычный ход кривой электропроводности, изображенной сплошной линией.

Таким образом, несмотря на разнообразные отступления, мы считаем типичным для однородного полупроводника ход, изображенный на рис. 1 сплошной линией. Наклон прямой на участке E_k в сильной степени зависит от температуры. При -180°C электропроводность возрастает на 4% при увеличении поля на 10^3 в/см. При температуре -80°C то же изменение поля увеличивает ее на 20%, а при комнатной — в несколько раз. Так как с повышением температуры различие в проводимости отдельных участков образца сглаживается, то возрастание крутизны роста σ с полем нельзя объяснить присутствием неоднородностей.

Зависимости наклона прямой $\lg \sigma = f(E)$ от толщины слоя полупроводника мы не наблюдали.

В большинстве случаев можно было получать довольно хорошие прямые в диаграмме, показанной на рис. 1. Однако все теории, связывающие рост σ с вырыванием полем некоторого числа n электронов из электродов или с их нормальных уровней, приводят к зависимостям, где $\lg n$ линейно зависит от $1/E$. С другой стороны, при постоянной подвижности n пропорционально разности $(\sigma - \sigma_0)$. Таким образом, можно было ожидать линей-

ную зависимость между $\lg(\sigma - \sigma_0)$ и $1/E$. И, действительно, в 7 случаях из 10 в значительном интервале полей можно было изобразить $\lg \sigma = f(E)$ прямой линией. Только в 4 случаях из 10 $\lg(\sigma - \sigma_0)$ выражалось линейно через E .

Таким образом, форма зависимости σ от E не решает вопроса о природе возрастания σ в сильных полях.

ФОТОТОК В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Первое из приведенных выше объяснений (ионизация столкновением) может быть проверено следующим образом. Если источником, создающим новые заряды, являются уже существующие свободные электроны, то увеличение их исходного числа должно во столько же раз превысить и число вторично созданных, т. е. проводимость в данном поле должна быть пропорциональна σ_0 , и в диаграмме (рис. 2) новая кривая *II* должна быть параллельна первоначальной *I*. Между тем опыт дал результат, изображенный на рис. 2.

Число первичных свободных электронов было увеличено освещением фоточувствительного образца в различное число раз (от 2 до 100) по сравнению с темновым равновесием. При этом необходимо было пользоваться слабо поглощаемым светом, чтобы не создать новой неоднородности. На том же рис. 2 горизонтальная прямая *III* изображает разность между световой и темновой проводимостью [$\lg(\sigma - \sigma_0)$].

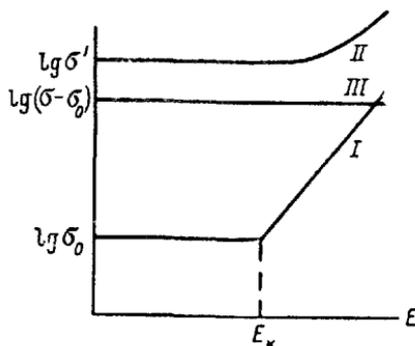


Рис. 2.

Добавочная фотопроводимость, создаваемая светом, имеет одинаковое значение как при полях, меньших E_x , так и при полях, во много раз превышающих E_x . Из этого опытного факта мы делаем два вывода: 1) возрастание электропроводности в сильных полях не зависит от числа наличных электронов, а следовательно, возрастание не вызвано ионизацией столкновением; 2) подвижность в сильных полях не отличается от подвижности в слабых полях, а следовательно, объяснение второе также неверно.

В следующей статье,* посвященной природе эффекта выпрямления, мы покажем, что, вопреки теории Зеннера, возрастание σ не связано с металлическим катодом. Таким образом, отпадает важнейшее содержание и третьего объяснения.

* См. стр. 201 (Ред.).

Наконец четвертое объяснение исходит из допущения, что ширина энергетического зазора u , определяющая электропроводность

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{u}{2kT}\right),$$

уменьшается с возрастанием поля. Положив, например,

$$u = u_0 - \alpha E,$$

мы получим:

$$\lg \sigma = A + \frac{B}{T} E.$$

Эта зависимость по форме совпадает с кривой рис. 1, но наклон ее от температуры противоречит данным опыта. В то время как при переходе от температуры жидкого воздуха к комнатной наблюдается возрастание наклона в несколько десятков раз, из формулы, наоборот, следует уменьшение наклона в 3 раза.

Таким образом, ни одно из четырех предложенных до сих пор объяснений не удовлетворяет нашим опытными данным.

Несомненно только, что возрастание электропроводности в сильных полях вызвано освобождением электронов полем и что совместное действие теплового движения и поля сильно повышает эффект.

В закиси меди темновая проводимость имеет характер переноса положительных дырок. Имеются некоторые основания думать, что часть световой проводимости обязана электронам (хотя прямые опыты Энгельгарда по измерению эффекта Холла этому противоречат). Если механизм темновой проводимости отличен от световой, то убедительность результатов опытов, изображенных на рис. 2, несколько снижается. Однако свойства полупроводников с заведомо электронной проводимостью (ZnO , WO_3) так хорошо совпадают со свойствами закиси меди, что необходимо и электронам и дыркам приписать один общий механизм повышения электропроводности.

Статья (совместная с А. В. Иоффе) опубликована в ДАН СССР, 16, 77—81, 1937. Представляет собой одну из первых экспериментальных работ по исследованию влияния сильного электрического поля на электропроводность однородных полупроводников. Показано, что ни одно из предложенных в то время объяснений эффекта сильного поля не удовлетворяет данным опыта. На эту же тему см. также статью, написанную в 1940 г. (стр. 201 наст. тома), а также работу по свойствам заборного слоя (стр. 192, наст. тома).

ПОЛУПРОВОДНИКИ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Исследована электропроводность σ ряда полупроводников (Cu_2O , Se , V_2O_5 , MoS_2 , Sb_2S_3 , WO_3 , Tl_2S) в полях до 10^5 в/см и интервале температур от -180 до $+20^\circ\text{C}$.

Обнаружено, что в полях, не превышающих нескольких киловольт на сантиметр, вышеназванные вещества подчиняются закону Ома. В более сильных полях электропроводность повышается; с ростом температуры абсолютное увеличение электропроводности $\Delta\sigma$ немного возрастает, но относительная величина $\Delta\sigma/\sigma$ уменьшается.

В чистых материалах фотопроводимость не зависит от поля и слабо растет с увеличением поля при наличии примесей.

В сильных полях увеличение электропроводности не зависит от природы используемых электродов.

В свете изложенных выше фактов проанализированы различные гипотезы, объясняющие влияние электрического поля на проводимость.

ВВЕДЕНИЕ

Как правило, справедливость закона Ома, устанавливающего линейную зависимость между плотностью тока и напряженностью поля, ограничивается только слабыми полями. В полях достаточно большой напряженности условия равновесия изменяются и отмеченная пропорциональность нарушается.

Механизм, ответственный за отступление от закона Ома, совершенно ясен в случае газов. То же самое относится к электролитам и металлам, хотя в пределах их технического применения закон Ома выполнялся с достаточной степенью точности.

Положение меняется, когда имеют дело с диэлектриками или полупроводниками. Последние часто используются в сильных электрических полях, где ток резко возрастает с увеличением напряженности поля. Результаты, полученные в этом случае, более или менее точно могут быть выражены законом Пуля, устанавливающим экспоненциальную зависимость электропроводности от напряженности поля.

Несмотря на огромное число экспериментов, относящихся к измерению тока в сильных полях, несмотря на многочисленные теории, которые были выдвинуты, проблема еще остается открытой как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения.

Изучение электронных полупроводников обещает внести некоторую ясность в этом вопросе. Температурная зависимость электропроводности, явление фотопроводимости, термоэффект и эффект Холла дают обширную информацию об энергетических уровнях электронов, а также и о природе носителей тока. Вместо 5—10 эв, необходимых в случае диэлектрика для перехода электрона в зону проводимости, в полупроводниках на это требуется всего лишь 0.5—1.5 эв.

Если вышеупомянутый переход обуславливает отклонение от закона Ома, изменения в электропроводности должны иметь место уже в более слабых полях, чем в случае изоляторов, а это значительно упрощает используемую экспериментальную технику.

Настоящим исследованием мы намеревались ответить на следующие вопросы, касающиеся поведения полупроводника в сильном электрическом поле.

1. Действительно ли существует область значений напряженности поля, где выполняется закон Ома с той же степенью точности, что и в металлах и электролитах?

2. Если это так, то как можно объяснить значительное отклонение от закона Ома, наблюдаемое в некоторых полупроводниках уже при напряжении в несколько долей вольта?

3. Что вызывает переход от нормальной проводимости, следующей закону Ома, к аномальному ее увеличению?

4. Какой вид имеет зависимость между плотностью тока и напряженностью поля в сильных полях и может ли она быть выражена законом Пуля?

5. Приводит ли увеличение электропроводности к пробоеобразца или пробой обусловлен другим физическим механизмом?

6. Определяется ли он числом носителей тока или их подвижностью, которая увеличивается в сильном поле?

7. Обусловлено ли освобождение дополнительных зарядов уже существующими электронами проводимости или эти заряды создаются электрическим полем?

8. Эмитируются ли дополнительные заряды из электродов или же они возникают внутри самого полупроводника?

9. Должны ли носители заряда в сильных полях рассматриваться как электроны или же как дырки?

10. Как будет влиять температура на дополнительную электропроводность, создаваемую сильным полем?

11. Будут ли искажения решетки и добавочные уровни, обусловленные присутствием примесей, вызывать увеличение электропроводности в сильных полях?

12. Изменяются ли под влиянием сильного поля энергетические уровни решетки кристалла?

Можно надеяться, что знание перечисленных выше особенностей электропроводности в сильных полях позволит нам получить правильную картину явления в целом и критически пересмотреть существующие теории.

ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Поликристаллические образцы и химически приготовленные монокристаллы были предоставлены нам Б. В. Курчатовым, которому мы выражаем благодарность.

Закись меди была основным и детально исследованным материалом.

Некоторое количество монокристаллов закиси меди, взятых из коллекции, принадлежащей профессору Крыжановскому, были предоставлены в наше распоряжение Минералогическим музеем Академии наук. К сожалению, эти кристаллы были очень малы; их размеры не превышали трех-четырех миллиметров.

Некоторое количество образцов было приготовлено путем окисления тонких пластинок очищенной меди при температуре около 1000°C . Используемая медь содержала менее 0.04% примеси.

Образцы Cu_2O были затем различным образом обработаны. Для того чтобы получить высокопроводящие образцы со значительным избытком кислорода, их подвергали длительному нагреванию при температуре $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$. После этого электропроводность их достигала величины $10^{-2}\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Для получения образцов с возможно меньшей электропроводностью пластинки нагревались в течение нескольких часов в вакууме при 900°C . После этого удельная проводимость составляла примерно $10^{-7}\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Проводимость образцов, насыщенных кислородом, падала до $10^{-8}\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, когда они оставались на воздухе; для отожженных образцов ее значение увеличивалось до $10^{-6}\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Эксперименты Д. Н. Наследова и Л. М. Неменова [1] и в особенности специальное исследование Маковского [2] показали, что при низких температурах невозможно не учитывать образование на электродах слабопроводящих слоев.

В слоях вблизи электродов также наблюдается выпрямляющее действие, но связь его с напряженностью поля до сих пор изучена недостаточно.

При освещении образца закиси меди (через отверстие в одном из электродов) возникает другой источник неоднородностей, приводящий, как было нами показано, к зависимости электропроводности от направления тока и даже к отрицательному фотоэффекту — уменьшению тока под действием света.

Мы исследовали далее пятиокись ванадия в виде монокристаллических пластинок толщиной от 0.1 до 0.5 мм. К сожалению, в V_2O_5 не наблюдалась фотопроводимость. Влияние температуры поэтому могло быть определено только для «темновых» токов в сильных электрических полях. Всего было обследовано четыре различных монокристалла V_2O_5 .

Кроме того, было исследовано несколько других светочувствительных монокристаллов, таких как MoS_2 , Sb_2S_3 , Se и Tl_2S . Часть образцов Se и Tl_2S рекристаллизовывалась после плавления. Основные недостатки этих материалов связаны с их выпрямляющими свойствами и с наличием плохо проводящих пограничных слоев.

Мы изучали далее образцы триоксида вольфрама, которые расплавляли и спрессовывали; они, подобно V_2O_5 , не обнаруживают фотопроводимости.

Несколько измерений было также проведено с ZnO , NiO , CdS .

Несмотря на большое разнообразие образцов, ни один из них не был совершенно гомогенным, включая даже природные кристаллы.

Другим недостатком, о котором необходимо упомянуть, являлась значительная инерционность, присущая всем образцам, особенно после их освещения светом. Этот эффект наиболее заметен в случае селена (в равной степени монокристаллического и поликристаллического).

В закиси меди эффект последействия освещения менее заметен; при комнатной температуре он практически отсутствует, а при температуре жидкого воздуха уменьшение электропроводности, которая ранее возрастала под действием света, продолжается в течение нескольких часов.

Подобный эффект, исчезающий, правда, более быстро, наблюдается также, если увеличение проводимости обусловлено действием сильного электрического поля.

Можно ожидать, что, даже если температура изменяется в темноте, равновесная концентрация электронов устанавливается не сразу. Нам не удалось, однако, заметить уменьшения проводимости в образцах, подвергнутых быстрому охлаждению («закалка» такого рода наблюдалась, например, в кристаллах кварца для ионного тока). Тонкие пластинки исследуемого полупроводника помещались в держатель с очень малой удельной теплоемкостью и высокой теплопроводностью и погружались прямо в жидкий воздух. Несколько секунд оказывалось достаточным для того, чтобы установилась постоянная температура; после этого проводимость достигала определенной величины, которая не отличалась от проводимости образцов, полученных медленным охлаждением, и оставалась постоянной в течение многих часов. Таким образом, в исследованных полупроводниках концентрация свободных зарядов соответствовала равновесной концентрации при данной температуре, если только образцы не были до этого освещены или подвергнуты действию сильного электрического поля.

Во многих случаях было обнаружено, что физические свойства полупроводников изменяются с течением времени. Это изменение зависело от условий, в которых находились образцы.

Влияние влажности на электропроводность закиси меди было изучено Дюбаром [3], который обнаружил, что она приводит к уменьшению проводимости поверхностных слоев.

Все перечисленные недостатки присущи самому полупроводнику, являясь результатом отклонения его от стехиометрии.

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНЫХ ОШИБОК

Образцы готовились в виде тонких пластинок толщиной 0.1—0.5 мм; площадь электродов варьировалась от 3 до 10 мм². В наиболее ответственных измерениях образцов с сопротивлением, превышающим 10⁶ ом·см, электрод, соединенный с электрометром, окружался охранным кольцом. Электрод и охранный электрод были получены напылением золота в вакууме. Для измерения фототока использовались полупрозрачные золотые электроды. На образцах, используемых для других измерений, и на тех, у которых не наблюдается фотопроводимость, мягким карандашом наносились графитовые и аквадаговые * электроды.

В наших экспериментах электропроводность измерялась различными методами.

Измерение слабых токов с помощью электрометра требует продолжительного прохождения тока; в этом случае нагревание образца пренебрежимо мало. Для измерения токов длительностью до 0.001 сек. может быть использована система переключателей, приводимая в действие обычным телефонным реле. Более мощное, а поэтому более инерционное реле с большим перемещением плеч применялось только для переключения высоких напряжений.

Даже когда время протекания тока было уменьшено до $9 \cdot 10^{-4}$ сек., прикладываемое к образцу напряжение сохранялось в течение 0.1 сек.

Измеряемые токи имели длительность либо $1 \cdot 10^{-2}$ сек., либо $9 \cdot 10^{-4}$ сек. Точное определение этой величины могло быть получено по данным о количестве электричества, прошедшего за этот интервал через известное сопротивление; в нашем случае было использовано графитовое сопротивление $R = 5 \cdot 10^6$ ом. При измерениях использовался нулевой метод: ток I компенсировался равным током противоположного знака (создаваемого соответствующим потенциалом и данным сопротивлением r), протекающим через электрометр одновременно с током I . Нулевой потенциал определялся затем интерполяцией.

Разброс значений длительности тока влиял только на точность интерполяции. При разбросе в 5% измеряемый потенциал равен 1—2 в, точность же интерполяции лежит в пределах 0.01—0.02 в, а точность измерения достигает 0.1%.

Другой хорошо известный метод, который заключается в приложении импульсного напряжения к образцу, был использован нами с незначительной модификацией; он оказался весьма удобным и поэтому будет описан подробно.

Конденсатор C_0 (рис. 1) заряжался от выпрямляющего устройства до потенциала V_0 (6000 в в наших экспериментах) и затем разряжался через кенотрон K ; ток накала равнялся i_k . Соответствующий ток насыщения I_s стекает на землю через неиндуктив-

* Сорт высокопроводящего коллоидного графита.

ное сопротивление R (10 000 ом). Небольшая часть тока, отходящая от сопротивления, следует через образец O и заряжает электрометр E и емкость C до потенциала V .

Разрядка конденсатора начинается при включении специального переключателя A , снабженного мощной пружиной; одновременно реле S срабатывает и через 0.01 сек. отключает электрометр от образца.

Устройство таково, что сначала пластина I оказывается соединенной с землей, в то время как пластина II соединяется на короткое время с мощным конденсатором емкостью $100 C_0$, заряженным до потенциала V_0 . Немедленно после этого конденсатор

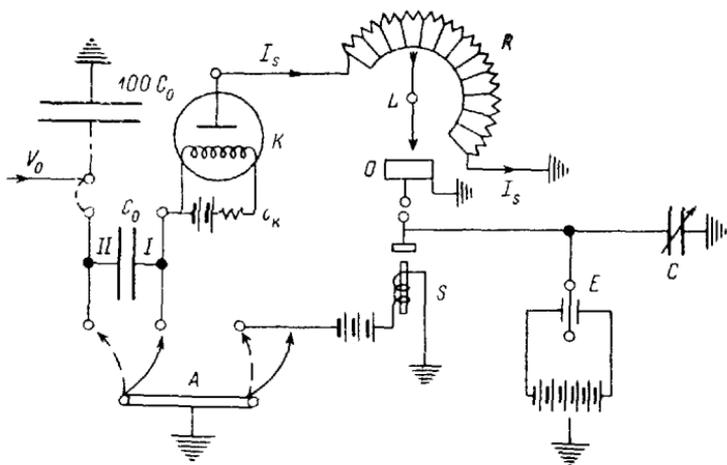


Рис. 1.

C_0 заряжается, ключ A переключает пластину I , отсоединяя ее от земли и присоединяя к кенотрону K , тогда как пластина II соединяется с землей. Заряд $C_0 V_0$, накопленный на пластине I , теперь идет на землю через кенотрон K и сопротивление R . Для создания тока насыщения кенотрона требуется напряжение 500—1000 в. Как только переключатель сработал и вплоть до момента, пока потенциал конденсатора не снизится до вышеупомянутого предела, ток насыщения I_s проходит через сопротивление R , а начиная с этого момента постепенно спадает до нуля (рис. 2). Однако около 90% заряда конденсатора уходит на землю при постоянном токе. Поэтому потенциал V_n каждой из 12 секций сопротивления R может рассматриваться постоянным почти в продолжение всего импульса. Эффективная длительность импульса может быть определена из выражения:

$$\theta = \frac{C_0 V_0}{I_s}.$$

Здесь уменьшающаяся часть тока, которая уносит не более 10% общего заряда конденсатора, заменена эквивалентным постоянным током I_s . Поправка, однако, не очень важна.

В наших экспериментах величина θ варьировалась от 1.4×10^{-5} до 10^{-3} сек. в зависимости от тока накала i_n и емкости C_0 . Вышеприведенные вычисления были подтверждены измерением известного сопротивления (в нашем случае магазин сопротивлений $10^6 - 10^{11}$ ом), и можно было удостовериться в том, что вплоть до максимально высокого применяемого потенциала (2000 в) все исследуемые сопротивления подчинялись закону Ома.

Некоторая трудность была, однако, вызвана использованием электромагнитного реле, запаздывающего на 0.01 сек. от импульса. Обозначим через R сопротивление исследуемого образца, через τ — время запаздывания и через θ — длительность импульса.

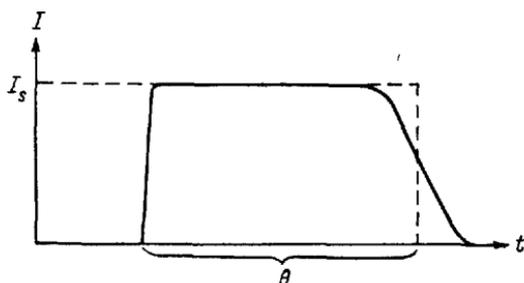


Рис. 2.

Для того чтобы потеря заряда за интервал θ не превышала 10%, должно быть удовлетворено следующее условие:

$$C > \frac{\tau}{0.1} \frac{1}{R}. \quad (1)$$

В нашем случае $\tau = 10^{-2}$ сек. и предыдущее условие записывается в виде:

$$C > \frac{0.1}{R}. \quad (2)$$

Наибольшая имеющаяся в наличии емкость составляла $C = 10$ мкф $= 10^{-5}$ ф; таким образом, мы могли измерять образцы с сопротивлением $R > 10^4$ ом.

Показания электрометра V являются функцией емкости C :

$$V = V_0 e^{-\tau/CR} (1 - e^{-\theta/CR}). \quad (3)$$

Для графического представления более удобна зависимость V от $1/C$ (рис. 3). Начальный ход кривой удовлетворяет условию

$$(VC)_0 = \text{const} = \frac{V_0}{R} \theta,$$

т. е. заметной потери заряда не наблюдается. Эта часть кривой использовалась в наших измерениях.

В дополнение к условию (1), которое определяет нижний предел C , существует другое условие, требующее, чтобы потенциал V превышал предел чувствительности V_m электрометра. Электрометр, используемый в наших экспериментах, давал $V_m = 5 \cdot 10^{-3}$ в. Это условие определяет верхний предел емкости C , применяемой для измерения данного сопротивления:

$$C < \frac{V_n \theta}{V_m R}. \quad (4)$$

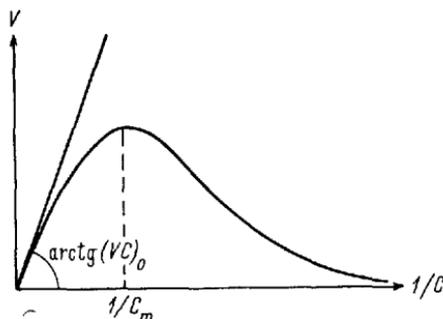


Рис. 3.

Наименьшая имеющаяся в распоряжении емкость равнялась $C = 5 \cdot 10^{-5}$ мкф, так что, если $\theta = 10^{-3}$ сек., то могли быть измерены сопротивления с $R < 4 \cdot 10^9$ ом: при напряжении $V_n = 100$ в $R < 4 \cdot 10^{11}$ ом; при напряжении $V_n = 1000$ в $R < 4 \cdot 10^{12}$ ом.

Таким образом, сопротивление, которое могло быть измерено, находится в пределах

$$10^4 \text{ ом} < R < 10^{11} \text{ ом}. \quad (5)$$

Время запаздывания τ не влияет на результаты измерений при условии, что утечка заряда за время τ пренебрежимо мала. В этом случае величина заряда VC не зависит от емкости C , т. е.

$$VC = \frac{V_n}{R} \theta. \quad (6)$$

После каждого измерения мы проверяли, действительно ли емкость C удовлетворяет вышеприведенному условию.

Сравнение условий (2) и (4) дает

$$\frac{0.1}{R} < C < 200 \frac{V \theta}{R}, \quad (7)$$

откуда

$$V \theta > 5 \cdot 10^{-4}. \quad (8)$$

Если $\theta = 10^{-3}$ сек., мы имеем $V_1 > 0.5$ в, если $\theta = 10^{-5}$ сек., мы имеем $V_1 > 50$ в.

В обоих случаях возможен большой интервал напряжений вплоть до $V_1 = 2000$ в.

С учетом ограничений, определяемых условиями (5) и (8), могут быть измерены сопротивления любых величин. Что касается выбора C , то ограничения возникают по мере приближе-

ния к предельному значению потенциала, задаваемого формулой (8).

Оказывается, что условие (2) может быть изменено, если заменить реле кенотроном; это, однако, повлечет за собой увеличение верхнего предела V_{II} .

По нашему мнению, наибольшими преимуществами импульсного метода являются: малая продолжительность импульса и постоянство потенциала. Импульс начинается и кончается при нулевом потенциале, поэтому сумма индуцированных зарядов в электрометре становится равной нулю. Последнее обстоятельство играет значительную роль, если имеют дело с большими сопротивлениями, при которых индуцированные заряды сравнимы по величине с зарядом, переносимым током проводимости. Подобные измерения полупроводников были проведены недавно Хеннингером [4] в Эрлангене. В искровом методе, использованном Хеннингером, искра разряжалась через образец, нагревая спай термопары, помещенной во вторичную электрическую цепь, которая была индуктивно связана с первой. Омическое неиндуктивное сопротивление выбиралось таким, чтобы оно создавало ту же самую температуру. Однако благодаря приспособлению такого рода индуктивные эффекты очень резко выражены; и только в том случае, если сопротивление измеряемых образцов было ниже нескольких сотен омов, ток проводимости преобладал над эффектами электростатической индукции. В методе Хеннингера наше условие (5) заменяется другим: $\rho < 10^3$, которое ограничивает дополнительное сопротивление ρ измеряемого образца. По-видимому, это условие не выполнялось для некоторых (№ 1, 8, 9, 10) из измеренных им образцов.

Как показали флюктуации единичных измерений, случайные ошибки не превышали 5%, а в наиболее важных измерениях они составляли 1—2%.

Длительность импульса θ определялась измерением известного сопротивления. Наибольший вклад в ошибку обычно дает нагревание образца током. Для максимальной напряженности поля, используемой в наших экспериментах ($E=10^5$ в/сек.), и для $\theta=10^{-5}$ сек. повышение температуры может быть найдено из выражения:

$$\Delta T = \frac{0.24}{c} E^2 \sigma \theta, \quad (9)$$

где c — удельная теплоемкость образца, а σ — его удельная электропроводность.

Полагая $c=1/2$, мы получаем $\Delta T < 5 \cdot 10^4 \sigma$.

Температурный коэффициент проводимости составляет около 3% на 1° . Можно считать, что

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} < 3\%.$$

если $\sigma < 2 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это условие выполняется вплоть до напряжения поля $E=30 \text{ кв/см}$, если $\sigma < 2 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вышеприведенные результаты относятся к любому неоднородному полю, если под E понимать поле в слое с наименьшей электропроводностью.

Так как изменения σ , обусловленные полем, составляют сотни или тысячи процентов, температурная зависимость σ в образце не могла иметь существенного значения в наших экспериментах.

ЗАКОН ОМА И ОТСТУПЛЕНИЯ ОТ ЭТОГО ЗАКОНА

Измерения различных образцов дали очень противоречивые результаты. В некоторых случаях заметного отступления от закона Ома не наблюдалось — вплоть до полей напряженностью $E=25-50 \text{ кв/см}$ и выше (рис. 4); в других случаях нелинейная зависимость между током и напряженностью поля была замечена уже при $E=50 \text{ в/см}$ или даже меньше (рис. 5 и 6).

Однако имеются все основания полагать, что в случае малых разностей потенциалов различные отступления от закона Ома всегда могут быть обусловлены существованием тонких слабопроводящих слоев возле электродов. Основанием для этого служит следующее.

1. В светочувствительных материалах, подвергнутых действию света, линейная зависимость между током и напряженностью поля наблюдается в интервале напряжений от 0 до нескольких

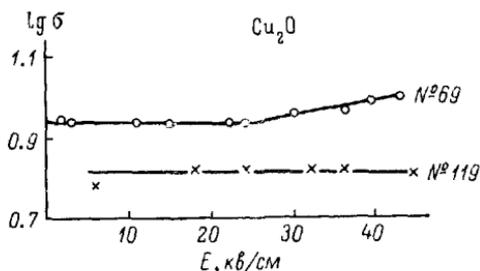


Рис. 4.

киловольт на сантиметр, хотя в основном веществе имеется незначительная фотопроводимость. Очевидно, что действие света увеличивает проводимость слоя возле электрода так, что в этом слое происходит значительное падение напряжения. Роль этого слоя становится менее выраженной, и опять проявляются собственные свойства основного материала.

2. В некоторых полупроводниках, например, в таких как закись меди, при низких температурах дополнительная электропроводность, приобретенная в сильном электрическом поле, очень медленно исчезает. При постепенном уменьшении напряженности поля увеличенная электропроводность наблюдается в слое возле электродов. В этом случае образцы подчиняются закону Ома вплоть до полей напряженностью порядка нескольких тысяч вольт на сантиметр (рис. 6).

3. В отсутствие непроводящих слоев закон Ома сохраняет свою силу вплоть до полей напряженностью порядка 10^4 в/см (рис. 7, а, б).

4. В образцах, в которых благодаря присутствию слоев отстуления от закона Ома замечаются при сравнительно малых значениях напряженности поля, линейная зависимость все еще может наблюдаться при напряженностях вплоть до нескольких вольт на сантиметр.

Полагая, что толщина слоя равна 10^{-4} см, можно сделать вывод о том, что в таких слоях закон Ома сохраняет свою силу до напряженностей порядка 10^3 — 10^4 в/см.

Таким образом, в слабых полях все полупроводники подчиняются закону Ома (тонкие слои возле электродов не рассматриваются). То же самое было получено Энгельгардом [5] и Фричем [6] для напряженности поля, не превышающей 10^3 в/см.

В случае закиси меди отступления от закона Ома начинаются в поле E_k , напряженностью в несколько киловольт на сантиметр. Необходимо отметить, что чем выше проводимость образца, тем раньше закон Ома теряет силу.

В V_2O_5 , где запрещенная зона шире, чем в закиси меди, величина E_k выше, хотя увеличение проводимости и менее заметно. В селене, где ширина запрещенной зоны U_0 примерно в 3 раза уже, чем в закиси меди, закон Ома не выполняется уже при напряженностях в несколько вольт на сантиметр и увеличение σ гораздо более заметно; в случае диэлектрических кристаллов, где запрещенная зона в 10—20 раз шире, чем в закиси меди, закон

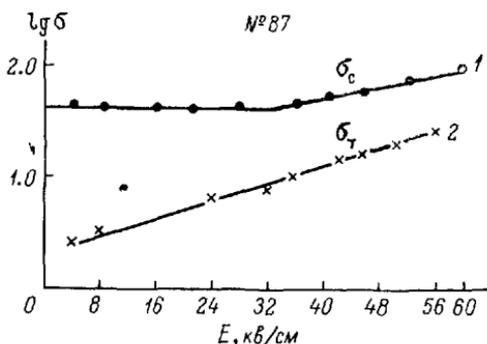


Рис. 5.

1 — при освещении; 2 — в отсутствие света.

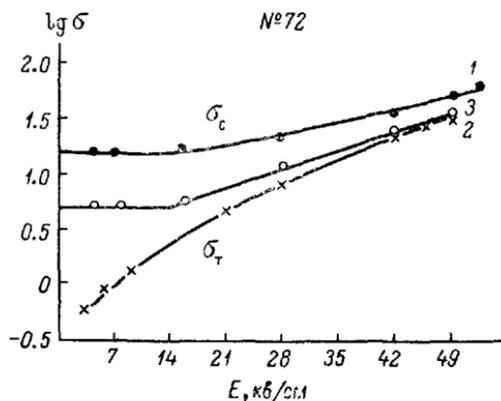


Рис. 6.

Обозначения те же, что и на рис. 5; 3 — напряжение поля несколько тысяч вольт на сантиметр.

Ома выполняется до напряженности поля в сотни киловольт на сантиметр. Некоторые эксперименты Пружининой-Грановской [7] показывают, что в этом случае ток в сильных полях переносится электронами даже тогда, когда в слабых полях он обусловлен ионами.

Можно сделать вывод, что закон Ома будет всегда иметь место при достаточно слабых полях, а величина критической напряженности поля E_k , при которой начинает наблюдаться отступление от закона Ома, будет тем больше, чем шире запрещенная зона.

Однако мы не смогли установить какую-нибудь систематическую взаимосвязь между критической напряженностью поля E_k , при которой отступление от закона Ома становится заметным, и шириной запрещенной зоны, поскольку было совершенно невозможно определить величину E_k или U с достаточной точностью.

Гудден и его сотрудники не считали, что увеличение электропроводности может быть обусловлено действием сильных полей, а приписывали это явление наличию непроводящих слоев. Действительно, применяя очень сильные поля в течение очень коротких

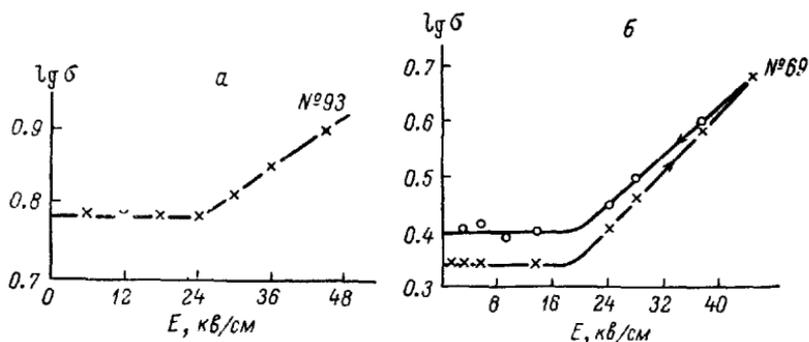


Рис. 7.

промежутков времени, Хеннингер смог повысить электропроводность ряда полупроводников (В, SiC) от 10^{-7} — 10^{-8} до 10^{-1} — 10^1 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. В этих высокопроводящих состояниях образцы подчинялись закону Ома вплоть до напряженности, приводящей к пробое. В закиси меди с ее высокой проводимостью ($\sigma \approx 10^{-2}$ $\text{ом}^{-1}\times\text{см}^{-1}$) закон Ома выполняется вплоть до $E=70$ — 100 кВ/см. Хеннингер [8] связал это явление, вызванное сильным полем, с пробоем непроводящих слоев, которые, таким образом, выходят из игры, после чего образец возвращается к омической проводимости, присущей полупроводникам. Однако эксперименты, описанные ниже, окончательно доказывают, что отступление от закона Ома не всегда должно быть приписано наличию непроводящих прослоек, как показано на рис. 7, а и б.

1. В связи с этим мы можем вспомнить наши эксперименты с запаздывающим увеличением проводимости высокоомных слоев (рис. 5 и 6). Омическая область наблюдалась в этом случае до 15 — 30 кВ/см. В дальнейшем проводимость увеличивалась в несколько раз, несмотря на то что действие непроводящих слоев исключалось воздействием света или эффектом последействия приложенного электрического поля (рис. 4, 5, 7, б).

2. В постоянном поперечном поле малой напряженности электропроводность увеличивается с ростом продольного поля, хотя влияние поперечных слоев не должно сказываться на продольном поле (Se , MoS_2 , Sb_2S_3).

3. В случае монокристаллов селена, которые едва ли содержат какие-либо прослойки, влияние приэлектродных слоев было исключено за счет измерений разности потенциалов между двумя зондами, расположенными на расстоянии 1 мм от электродов, с помощью электростатического вольтметра. Здесь снова омическая область переходила в область с увеличенной проводимостью — точно так же, как и при обычных измерениях без зондов.

Зонды могли быть использованы только для материалов, в которых увеличение проводимости наступает уже в слабых полях, так как условия размещения зондов определяли расстояние d между электродами порядка 5 мм; напряженность поля поэтому не может превышать 1000 в/см. В наших измерениях d имело значение 0.1–0.3 мм, что при разности потенциалов в 2000 в соответственно напряженности поля ~ 150 кв/см. Однако для некоторых материалов (Se , Sb_2S_3 , WO_3) электропроводность превышала омическую величину в 10 раз уже в полях порядка 1000 в/см.

4. При измерении электропроводности в образцах с различным содержанием примесей в широком интервале температур омическое сопротивление падало, свидетельствуя о постепенном и все более отчетливом увеличении проводимости с возрастанием напряженности поля. При высоких проводимостях или при высоких температурах закон Ома сохранял свою силу до тех пор, пока не происходил пробой; этот факт не является исключением из общего правила, а только означает, что пробой наступает до того, как начинает сказываться эффект увеличения проводимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

1. **З а к и с ь м е д и** (Cu_2O). Как правило, отступление от закона Ома начинает наблюдаться при напряженностях поля от 10 до 20 кв/см. В наших образцах, которые были тщательно отожжены в вакууме, закон Ома при температуре -180°C выполняется до напряженности поля 30 и даже 50 кв/см (рис. 4), хотя в закиси меди пробой обычно наступает при 100 кв/см. В различных образцах закиси меди наблюдалась различная зависимость σ от напряженности поля, что в большой степени может быть приписано наличию плохо проводящих слоев, особенно в образцах, насыщенных кислородом. Однако даже после исключения этого эффекта освещением слоев возле электродов или путем создания напряженностей поля выше 10^4 в/см кривые $\lg \sigma = f(E)$ имели различный характер.

В дальнейшем для описания результатов наблюдений будем использовать закон Ома совместно с эмпирической формулой Пуля, описывающей зависимость $\lg \sigma$ от E . Приняты следующие

обозначения: $\sigma_{17^\circ\text{C}}$ — омическая проводимость при 17°C ; ϵ — температурный коэффициент проводимости, выраженный в электрон-вольтах и вычисленный с помощью формулы:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 - \frac{\epsilon}{2kT};$$

E_k — критическая напряженность поля, при которой закон Ома заменяется законом Пуля (это определяется пересечением двух прямых в логарифмическом масштабе). Во всех случаях, где не выполняется закон Пуля, E_k представляет напряженность поля, при которой становится заметным увеличение электропроводности. Результаты, представленные в табл. 1, получены при температуре -180°C .

Т а б л и ц а 1

№ образца	$\sigma_{+17^\circ\text{C}}$	$\sigma_{-180^\circ\text{C}}$	N	ϵ	E_k , кв/см	E_m , кв/см	E_m
26	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-14}$	—	0.29	—	240	} 90
24	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{13}$	0.35	—	160	
75	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{12}$	0.21	—	110	
110	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{12}$	0.26	—	60	
100	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{12}$	0.23	—	45	
96	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{12}$	0.26	13	36	
117	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{13}$	0.26	—	35	
104	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{12}$	0.26	20	30	
87	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{14}$	0.30	8	23	
109	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{13}$	0.22	7	22	
68	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{14}$	0.26	7	15	
121	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{14}$	0.28	—	15	
61	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{14}$	0.31	6	14	
101	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{14}$	0.28	4	15	
89	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{15}$	0.30	10	16	} 12
72	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-11}$	—	0.35	14	13	
81	$7 \cdot 10^{-5}$	10^{-11}	$5 \cdot 10^{15}$	0.33	—	12	
12	$1 \cdot 10^{-3}$	10^{-11}	$8 \cdot 10^{15}$	0.38	—	12	
76	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{15}$	0.26	24	11	
93	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{15}$	0.28	24	7	

Значение $\text{tg } \alpha$ определяет наклон логарифмической прямой, взятой при -180°C ; $\alpha = \frac{d \lg \sigma}{dE}$ показывает изменение $\lg \sigma$, обусловленное изменением напряженности поля в 1 в/см, если отношение между σ и E может быть приближенно выражено законом Пуля, или же, если величина α переменная, увеличение проводимости определяется соотношением между α и E . Величины, обратные α (обозначенные $E_m = \frac{1}{\alpha}$), приведены в табл. 1. Величина E_m представляет собой напряженность поля, при которой проводимость возрастает в e раз; N — число уровней в 1 см^3 , поставляющих

или поглощающих электроны; E_m — среднее значение соответствующей величины, полученное по данным о многих образцах либо с некоторой определенной удельной электропроводностью, либо со значениями N , лежащими в некоторых определенных пределах.

Из большого и различного экспериментального материала, часть которого приведена в табл. 1, могут быть установлены следующие соотношения между $\sigma_{17^\circ\text{C}}$ и E_k или E_m и между E_m и абсолютной температурой T .

Чем выше температура, тем больше E_m и тем меньше α . Величина E_k также увеличивается с ростом температуры, как показано на рис. 8. Табл. 2 дополнена подобными результатами для V_2O_5 . Чем больше количество примесей в образце при данной температуре, тем выше α , тем меньше E_k . Соответствующие результаты даны в последней колонке табл. 1.

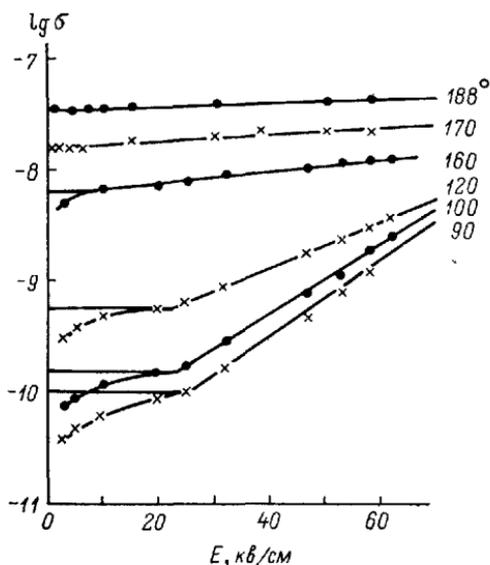


Рис. 8. Кристалл куприта.

Таблица 2

$T, ^\circ\text{K}$	σ_1 кВ/см	$\sigma_1/90^\circ\text{K}$	E_m	σ_{60} кВ/см	$\Delta\sigma$	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_{90^\circ\text{K}}}$	$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_1}$ кВ/см
---------------------	------------------	-----------------------------	-------	---------------------	----------------	--------------------------------------------------------	---------------------------------------

Монокристалл закиси меди

90	$1 \cdot 10^{-10}$	1	13	$13 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	1	12
100	$1.7 \cdot 10^{-10}$	1.7	15	$2 \cdot 10^{-9}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	1.5	10.5
120	$6 \cdot 10^{-10}$	6	22	$3.3 \cdot 10^{-9}$	$2.7 \cdot 10^{-9}$	2.2	4.5
157	$6 \cdot 10^{-9}$	60	55	$1.05 \cdot 10^{-9}$	$4.5 \cdot 10^{-9}$	3.7	0.8
160	$7 \cdot 10^{-9}$	70	65	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	4.2	0.7
170	$10 \cdot 10^{-9}$	100	160	$24 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$	6.7	0.5
188	$32 \cdot 10^{-9}$	320	220	$45 \cdot 10^{-9}$	$13 \cdot 10^{-9}$	11	0.2

Монокристалл пентаокси ванадия

105	$3 \cdot 10^{-13}$	1	54	$10 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^{-13}$	1	2.3
130	$3.5 \cdot 10^{-12}$	12	65	$8.7 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-12}$	7	1.4
138	$3.5 \cdot 10^{-11}$	120	70	$7 \cdot 10^{-11}$	$3.5 \cdot 10^{-11}$	50	1.0
147	$1.1 \cdot 10^{-10}$	400	100	$1.9 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$	110	0.8
170	$1.2 \cdot 10^{-9}$	4000	120	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$	1500	0.8
182	$6.4 \cdot 10^{-9}$	20000	210	$8.4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	3000	0.3

Температурный коэффициент проводимости, как можно видеть из табл. 3, в сильных полях снижается.

Таблица 3

Вещество	№ образца	$T_0, ^\circ\text{K}$	σ_1 кВ/см	σ_{50} кВ/см	$\Delta\sigma = \sigma_{50} - \sigma_1$	$\frac{\sigma'_1}{\sigma_1}$	$\frac{\sigma'_{50}}{\sigma_{50}}$	$\frac{\Delta\sigma'}{\Delta\sigma''}$
Cu_2O	101	124	$1 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	1200	400	300
		90	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$			
	127	147	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	1700	600	200
		90	$3 \cdot 10^{-8}$	$12 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-8}$			
V_2O_5	605	167	$2 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	7000	3000	800
		90	$3 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$			
	607	128	$6 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	60	30	15
		90	$1 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$			

Здесь величины σ' , $\Delta\sigma'$ относятся к более высокой температуре, а σ'' и $\Delta\sigma''$ — к более низкой.

Вместо определения вспомогательных величин E_m и α более удобно найти дополнительную проводимость $\Delta\sigma$, вызванную непосредственно данным полем E . В большинстве случаев это не-

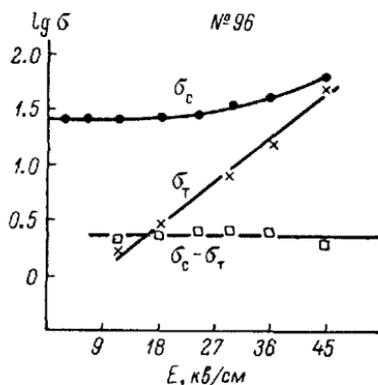


Рис. 9.

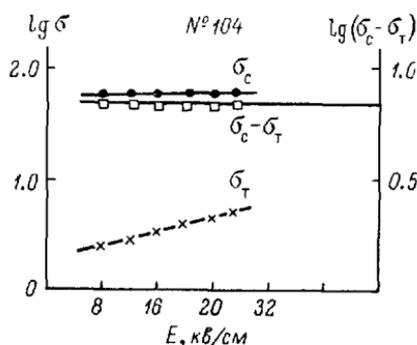


Рис. 10.

простая задача; но омическая проводимость может быть вычислена в некоторых пределах, которые позволяют определить $\Delta\sigma$. Последняя величина растет с температурой, хотя и не так быстро, как σ (см. последнюю колонку табл. 2).

Сходные результаты были получены, когда увеличение σ обуславливалось действием света или эффектом последействия освещения.

В этом случае $\Delta\sigma$ возрастает более медленно, чем σ . Если мы рассматриваем только чисто фотопроводимость, т. е. разность

$\sigma_c - \sigma_T$ между проводимостью на свету и в темноте (или, соответственно, разность между проводимостями сразу после освещения и до него), то эта разность часто не зависит от напряженности поля и подчиняется закону Ома (рис. 9, 10). Однако такие результаты были получены только для образцов закиси меди, содержащих малое количество примесей и, следовательно, обладающих низкой проводимостью. Чем больше избыточного кислорода в образце, тем более заметно увеличение чисто световой проводимости с возрастанием напряженности поля (рис. 11).

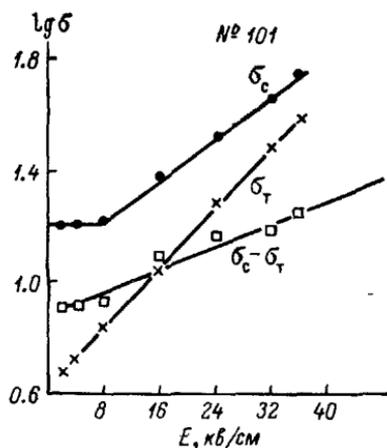


Рис. 11.

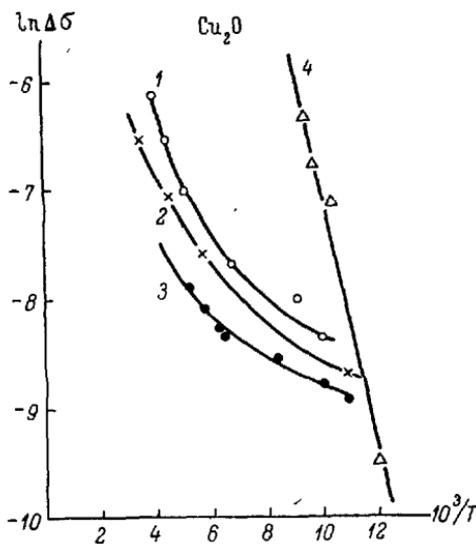


Рис. 12.

1 — $\lg(\sigma_c - \sigma_T)$ № 92; 2 — $\lg(\sigma_c - \sigma_T)$ № 96;
3 — $\lg(\sigma_{60кВ/см} - \sigma_{1кВ/см})$; 4 — $\lg \sigma_T$ № 91.

Приведенные результаты могут быть объяснены следующим образом.

В образцах, не содержащих избытка кислорода, электрическое поле увеличивает вероятность перехода связанных электронов в зону проводимости. Подобный эффект, не зависящий от напряженности поля, наблюдается под действием света. Можно предположить, что оба эффекта имеют линейный характер, так что разность $\sigma_c - \sigma_T$ будет оставаться постоянной.

В образцах, содержащих примеси, увеличение фотопроводимости при возрастании напряженности поля может быть объяснено тем, что те электроны, которые принадлежат примесям и включениям, усиливают действие поля, так как, во-первых, поле в этих атомных областях очень неоднородно и значительно превышает среднее значение и, во-вторых, энергия, необходимая для перехода, меньше для электронов, принадлежащих примесям,

чем для тех, которые находятся в полностью заполненной зоне кристалла.

Нагревание или действие света увеличивает концентрацию электронов в зоне проводимости, а значит, увеличивает число электронов, которые будут принадлежать примесям, усиливая в то же время действие поля. Благодаря увеличению проводимости в результате действия поля, возникают новые электрические заряды, участвующие в фотоэффекте.

Увеличение напряженности поля в объеме образца должно быть отнесено за счет того, что при освещении проводимость плохо проводящих слоев растет гораздо больше, чем в остальной части закиси меди.

Увеличение фотопроводимости $\sigma_c - \sigma_r$ с температурой может быть обусловлено увеличением числа электронов, захваченных примесями, как это уже предполагалось для объяснения увеличения $\Delta\sigma$, наблюдаемого в сильных полях.

Представим $\sigma_c - \sigma_r$ и $\Delta\sigma$ следующим образом:

$$\sigma_c - \sigma_r = A e^{-\omega_1/kT}, \quad \Delta\sigma = A e^{-\omega_2/kT},$$

как это делается для случая «темновой» проводимости. Здесь $\omega_1 = 0.10$ эв, хотя в выражении для σ_r соответствующий множитель равен примерно $0.25 - 0.35$ эв. В выражении для дополнительной проводимости $\Delta\sigma$, обусловленной действием сильного поля, соответствующая экспонента ω_2 — величина того же порядка, но несколько меньшая, чем ω_1 (рис. 12).

2. С е л е н (Se). Свойства селена (его кристаллической модификации) исследовались сотнями экспериментаторов. Мы упомянем только некоторые из этих свойств, обнаруженных на моноклинных монокристаллах, которые были приготовлены К. Е. Юхановым путем напыления в вакууме, так как эти свойства позволяют пролить некоторый свет на изучаемую проблему.

Чем сильнее поле, тем больше проводимость σ ; но со временем величина σ в сильных полях уменьшается, причем чем больше величина поля и чем дольше оно приложено, тем это уменьшение становится более резко выраженным. Это уменьшение не зависит от температуры. Табл. 4 дает величины σ , σ_1 и σ_2 , полученные при температуре жидкого воздуха; здесь σ — проводимость до воздействия поля, σ_1 — после одноразового приложения поля и σ_2 — после того, как поле было приложено дважды.

Таблица 4

Напряженность поля, в/см	σ	$\frac{\sigma_{3500}}{\sigma_{220}}$	σ_1	$\frac{\sigma_1 (3500)}{\sigma_1 (220)}$	σ_2	$\frac{\sigma_2 (3500)}{\sigma_2 (220)}$
220	$3 \cdot 10^{-9}$	88	$3.4 \cdot 10^{-9}$	36	$3 \cdot 10^{-9}$	19
3500	$265 \cdot 10^{-9}$		$117 \cdot 10^{-9}$		$57 \cdot 10^{-9}$	

В более слабом поле проводимость остается неизменной. Однако в сильном поле наблюдается уменьшение омической проводимости селена.

В селене по сравнению с закисью меди увеличение проводимости с возрастанием напряженности поля наблюдается уже при более слабых полях. Область омической проводимости ограничивается 10—20 в/см.* Когда напряженность поля достигает 10^4 в/см, проводимость при комнатной температуре возрастает во много раз, а при температуре жидкого воздуха — в 100—200 раз.

Несмотря на быстрое возрастание σ с напряженностью поля, которое значительно превышает соответствующее возрастание в закиси меди, диэлектрическая прочность селена оказывается выше, чем у закиси меди. В тонких слоях мелкозернистого селена мы могли наблюдать токи при 260 кв/см, тогда как закись меди пробивается уже при 100 кв/см.

Один из монокристаллов селена в наших опытах не содержал непроводящих слоев у электродов. Падение напряжения V через зонды было пропорционально разности потенциалов V_0 , приложенной к электродам. Отношение V/V_0 совпало с отношением, определяемым геометрией электродов и зондов. Проводимость увеличивается одновременно и между зондами, и между электродами, как видно из табл. 5.

Т а б л и ц а 5

№ кристалла	T, °C	Увеличение в σ_0	Увеличение в σ_z
2	- 17	1.24 раза	1.25 раза
1	+ 20	2.0 »	2.07 »
	-180	8.3 »	10.0 »

При измерении поперечного тока в сильном электрическом поле проводимость увеличивалась. Однако это увеличение в поперечном направлении было меньше, чем в продольном (табл. 6). Это различие может быть обусловлено значительной анизотропией моноклинных кристаллов селена.

Т а б л и ц а 6

№ кристалла	T, °C	Увеличение в $\sigma_{\text{прод}}$	Увеличение в $\sigma_{\text{попереч}}$
1	+23	11 раз	1.7 раза
1	-80	14 »	3.1 »

* В мелкозернистом селене закон Ома выполняется до 500 в/см; S c h ö n w a l d В. Ann, D. Phys., 15, 395, 1932.

Возрастание величины проводимости под действием поля не соответствует закону Пуля. Величина $\lg \sigma$ увеличивается даже более медленно, чем \sqrt{E} (рис. 13).

Чем ниже температура, тем более резко выражена зависимость проводимости от напряженности поля в селене (и в других материалах). Этот же факт был отмечен Хеннингером [9].

Принимая во внимание значительную инерцию фотопроводимости, было бы интересно исследовать временную зависимость

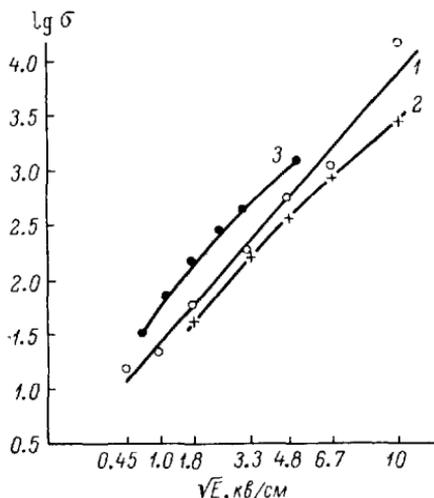


Рис. 13. Монокристалл селена.

Обозначения те же, что и на рис. 12; E , кВ/см.

Несмотря на значительное поглощение в видимой области спектра, темно-коричневые кристаллы V_2O_5 не обнаруживают фотопроводимости.

В области исследованных температур связь между $\lg \sigma$ и $1/T$ дается прямой линией (рис. 14). Температурный коэффициент проводимости α порядка 0.4—0.5 эв, т. е. он больше, чем в закиси меди, и в 4 раза больше, чем в селене.

Соответственно увеличение проводимости с напряженностью поля не так заметно, как в закиси меди и селене. Найдено довольно

эффекта. Сравнительные измерения были проделаны с использованием постоянного и импульсного напряжений различной длительности вплоть до 10^{-5} сек. Было установлено, что чем короче импульс, тем ниже величина σ . Однако в исследуемых пределах значение σ изменялось в 1.5—2 раза. Для импульсов большой длительности влияние поля на σ менее заметно.

В слабых полях проводимость не зависит от длительности импульса, что видно из табл. 7.

3. Пятиокись ванадия (V_2O_5) исследовалась на образцах, имевших форму тонких монокристаллических пленок, медленно охлаждаемых после плавления.

Таблица 7

Длительность импульса, сек.	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
σ	$16 \cdot 10^{-8}$	$13 \cdot 10^{-8}$	$17 \cdot 10^{-8}$	$15 \cdot 10^{-8}$

хорошее согласие с законом Пуля (рис. 15). Проводимость не зависит от направления поля. С увеличением температуры относительное увеличение проводимости уменьшается (как видно из табл. 2). Для большинства кристаллов было обнаружено, что действие поля на ток носит обратимый характер, а время запаздывания стремится к нулю; кроме того, найдено, что кристаллы подчиняются закону Ома вплоть до 5–10 кв/см, что указывает на отсутствие тонких непроводящих слоев.

4. Исследуемые образцы трисульфида сурьмы (Sb_2S_3) представляли собой природные монокристаллы разновидности темной сурьмы. Благодаря большому удельному сопротивлению сурьмы при комнатной температуре использовались сравнительно высокие напряжения (без риска перегрева); высоко-

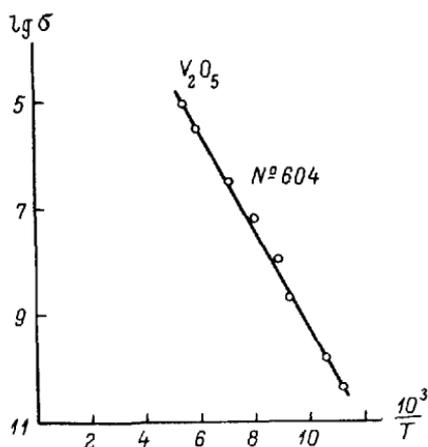


Рис. 14.

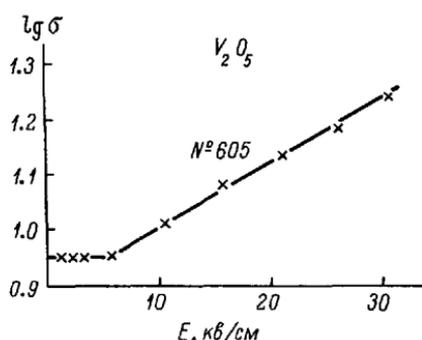


Рис. 15.

кая светочувствительность сурьмы давала возможность изменять число проводящих электронов, хотя температура оставалась постоянной.

Все шесть исследованных образцов показали значительное увеличение проводимости с возрастанием напряженности поля. Мы не смогли, однако, исключить выпрямляющее действие удалением поверхностных слоев, что указывает на наличие непроводящих прослоек и неудовлетворительные контакты электродов с образцами. На рис. 16 $\lg \sigma$ представлен в зависимости от \sqrt{E} , где E выражено в кв/см.

В слабых полях было обнаружено, что электроды влияют на величину начальной проводимости и степень выпрямления (вероятно, благодаря различным контактным условиям на поверхности сурьмы). Но увеличение проводимости не зависело от материала, используемого для электродов. В наших экспериментах в качестве электродов были использованы металлы с различными контактными потенциалами, полупроводник Cu_2O , а также смолы

и желатин, проводимость которых носит ионный характер. Соответствующие результаты приведены в табл. 8.

Минимум выпрямляющего действия и максимум проводимости наблюдались с электродами, закрашенными мягким графитовым карандашом; графит плотно сцеплялся с кристаллами. Желатин

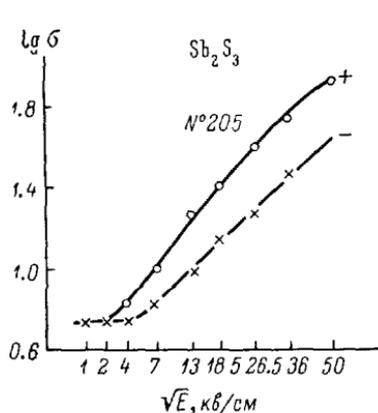


Рис. 16.

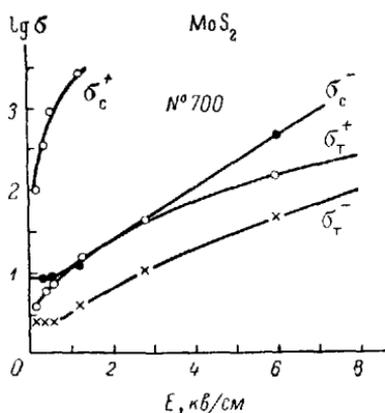


Рис. 17.

показывал электролитическую поляризацию и воздействовал на поверхностные слои сурьмы. Поэтому сила тока могла быть определена только по порядку величины. Как видно из табл. 9, в сильных полях, однако, различие между желатиновыми и алюминиевыми электродами оказывается незначительным.

Для объяснения влияния слоев вблизи электродов на дополнительную проводимость последняя также была измерена, причем с использованием зондов и поперечных электродов. Увеличение проводимости было обнаружено между зондами, но оно было меньше, чем между электродами. При повышении разности потенциалов между электродами от 80 до 240 в ток увеличивался от $7.8 \cdot 10^{-8}$ до $36 \cdot 10^{-8}$ а. В то же время потенциал зондов увеличивался от 17 до 71 в. Относительное увеличение в средней части,

Таблица 8

Электрод	σ_{10}^- кв/см	σ_{50}^- кв/см	σ_{10}^+ кв/см	σ_{50}^+ кв/см
Графит	$3 \cdot 10^{-10}$ $1.3 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-10}$ $6.5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$ $1.3 \cdot 10^{-10}$	$19 \cdot 10^{-10}$ $9 \cdot 10^{-10}$
Al	$5.5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$17 \cdot 10^{-10}$
Au	$3 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$14 \cdot 10^{-10}$
Cu_2O	$5.5 \cdot 10^{-11}$	$5.7 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-12}$	$16 \cdot 10^{-10}$

Таблица 9

Электрод	σ_6^- кв/см	σ_{60}^- кв/см	σ_6^+ кв/см	σ_{60}^+ кв/см
Желатина	$4 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-10}$
Al	$6 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-10}$
Желатина	$5 \cdot 10^{-10}$	$11 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$25 \cdot 10^{-10}$

где напряженность поля не превышала 140 в/см, составляло, таким образом, 1,12 раза; возле электродов, где напряженность достигала среднего значения около 600 в/см, величина σ увеличивалась в 1,75 раза, тогда как по всему кристаллу среднее увеличение составляло 1,45 раза.

В других сериях экспериментов использовались поперечные графитовые электроды с применением постоянного напряжения в 2 в. Поперечная цепь изолировалась от продольной, где потенциал увеличивался от 19 до 164 в. В то время как продольная проводимость увеличивалась в 1,8 раза, проводимость в поперечном направлении возрастала в 1,6 раза. Максимальная напряженность поля в средней части образца не превышала 300 в/см.

При сравнении приведенных выше результатов с результатами, полученными в импульсных полях напряженностью до 50 кв/см, необходимо иметь в виду, что поперечное поле прикладывалось в другом кристаллографическом направлении.

Точно так же, как и в других исследованных веществах, относительное увеличение проводимости $\Delta\sigma/\sigma$ Sb_2S_3 при более высоких температурах уменьшалось, в то время как абсолютное значение $\Delta\sigma$ с ростом температуры увеличивалось.

Под действием света электропроводность сурьмы возрастала в несколько десятков раз. После выключения света σ постепенно возвращалась к своему первоначальному значению. Благодаря значительному поглощению в видимой части спектра, у электродов появляются слои с сильно увеличенной проводимостью, когда образец освещается через полупрозрачный электрод. В результате этого возникает фотоэдс порядка 0,1 в и заметная зависимость тока от направления поля.

Относительное увеличение электропроводности с увеличением напряженности поля при освещении значительно меньше, чем без него. Так, например, когда темновая проводимость возросла в 11 раз, «чистая» фотопроводимость $\sigma_c - \sigma_t$ увеличилась только в 1,8 раза. В некоторых случаях это увеличение более значительно. Здесь, как и в закиси меди, должно быть принято во внимание то обстоятельство, что фототоки относятся к более высоким напряженностям поля, чем вычитаемые из них темновые токи. Учитывая этот факт, истинное увеличение самой фотопроводимости должно быть меньше.

5. Сульфид молибдена (MoS_2) исследовался в образцах, имевших форму тонких монокристаллических пластин молибденита. Зависимость тока от направления поля и отсутствие заметной омической области при -180°C (отклонение от закона Ома наступает уже при $E=500$ в/см) приводит нас к предположению о наличии непроводящих слоев (рис. 17). Было обнаружено, что чистая фотопроводимость $\sigma_0 - \sigma_T$ возрастает с увеличением напряженности поля при условии, что перераспределение поля под действием света исключается. В молибдените было заметно медленное исчезновение эффекта последствия освещения. Также было обнаружено, что с увеличением температуры относительное увеличение проводимости $\Delta\sigma/\sigma$ уменьшается точно так же, как и в других полупроводниках.

6. Трехокись вольфрама (WO_3) исследовалась в виде спеченных мелкозернистых пластинок лимонно-желтого цвета. У них не было обнаружено ни фотопроводимости, ни зависимости проводимости от направления поля. При комнатной температуре удельная проводимость составляла примерно $10^{-7} \text{ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Было обнаружено, что с увеличением напряженности поля величина σ быстро растет. Так, например, при увеличении напряженности поля от 500 до 4000 в/см σ возрастала в 14 раз при 16°C , в 21 раз — при -48°C , в 46 раз — при -72°C , в 54 раза — при -77°C .

При напряженности поля 11 кв/см величина σ возрастала в 37 раз при 16°C .

Зондовые измерения показали равномерное распределение напряженности поля по всему образцу. Возрастание проводимости между зондами было таким же, как и между электродами, что видно из рис. 18.

7. Сульфид талия (Tl_2S). Исследуемые монокристаллы Tl_2S были выращены Юхановым из расплава и обладали удельной электропроводностью, равной примерно $5 \cdot 10^{-7} \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Температурный коэффициент электропроводности вновь приготовленных образцов был крайне низок; величина σ уменьшалась только в 4 раза при изменении температуры от комнатной до температуры жидкого воздуха. В результате пребывания на воздухе образуются плохо проводящие слои окиси талия с высоким температурным коэффициентом.

Чем выше температура, тем меньше возрастание σ с увеличением напряженности поля (табл. 10).

Таблица 10

Т, °С	σ_2 в/см	σ_{1700} в/см	$\frac{\sigma_{1700}}{\sigma_2}$
0	$8.2 \cdot 10^{-7}$	$14.4 \cdot 10^{-7}$	1.75
-180	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$18.2 \cdot 10^{-7}$	4.8

В кристаллах Tl_2S была замечена зависимость тока от направления поля, а также значительное время запаздывания проводимости.

Рис. 19 иллюстрирует изменения проводимости при $-72^\circ C$ для возрастающей и убывающей напряженности поля.

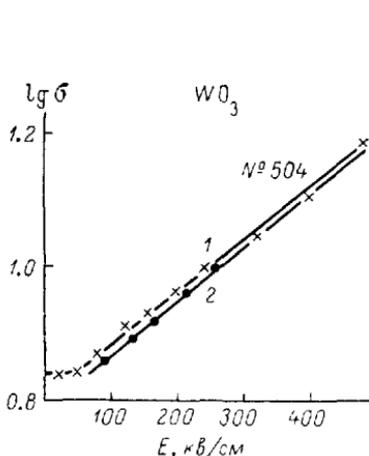


Рис. 18.

1 — проводимость между электродами;
2 — между зондами.

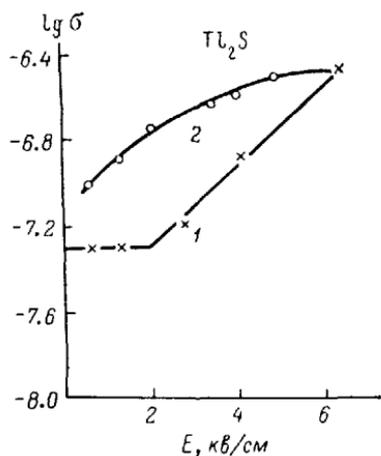


Рис. 19. Изменение проводимости при $-72^\circ C$ от напряженности поля.

1 — возрастающей; 2 — убывающей.

ОБЩИЕ ТЕОРИИ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Существует большое количество теорий, объясняющих влияние сильного электрического поля на проводимость; каждая из них предлагает свой механизм явления.

Дополнительно к тепловому эффекту тока увеличение числа электронов может быть обусловлено следующими причинами:

1) переходом электронов с нормальных уровней на проводящие уровни через запрещенную зону (Зенер [10]);

2) переходом электронов с электрода (граница Ферми) в верхнюю зону проводимости (Фaulер [11]);

3) уменьшением потенциального барьера для отдельных электронов (Френкель [12]);

4) сближением зон вследствие эффекта Штарка (Волькенштен [33], Уайтхед [14]);

5) ионизацией за счет столкновений (Хишпель [15]);

6) увеличением энергии хаотического движения электронов вплоть до значений ионизационных потенциалов (Фрёлых [16], Писаренко [17]);

7) увеличением подвижности электронов (Вайбель [18]);*

8) влиянием сильного электрического поля на скорость рекомбинации электронов проводимости, обусловленным изменением условий прилипания к примесям; этот эффект до сих пор не получил объяснения;

9) переходом электронов с энергетических уровней, лежащих непосредственно под зоной проводимости полупроводника, что тоже не объяснено.

Каждая из рассмотренных выше теорий дает различные соотношения между проводимостью σ и напряженностью E .

В технической литературе широко используется закон Пуля:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + \alpha E. \quad (10)$$

Все теории, в которых рассматривают переход электронов через определенный энергетический барьер под действием поля, приводят к соотношению следующего вида:

$$\lg (\sigma - \sigma_0) = \lg A - \frac{\beta}{E}. \quad (11)$$

Из теории Френкеля, предполагающей уменьшение потенциального барьера из-за действия поля, следует, что:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + \frac{e^{3/2}}{kT} E^{1/2} = \lg \sigma_0 + \gamma \sqrt{E}, \quad (12)$$

где e — заряд электрона.

Предполагая сужение запрещенной зоны в сильном поле, Волькенштейн пришел к подобному же выражению, а именно:

$$\sigma = A^{-U_0/kT(1+\alpha E+bE^2)}, \quad (13)$$

где U_0 — ширина запрещенной зоны в отсутствие поля; однако в приведенном выше выражении не учитывается влияние поля на прозрачность барьера W :

$$W = e^{-\alpha U^2/E}.$$

Остальные теории также приводят к экспоненциальному увеличению проводимости с напряженностью поля. Можно отметить, что выражения (12) и (13) дают также температурную зависимость проводимости, описывая ее качественно верно.

Наши эксперименты не позволяют отдать явное предпочтение ни одному из приведенных выше выражений для всех исследованных материалов. В случае закиси меди одинаковое число экспериментов говорит в пользу выражений и (10) и (11) (рис. 20). В слу-

* В полях, превышающих 1000 в/сек., изменение подвижности электронов приводит к уменьшению проводимости обратно пропорционально корню квадратному из напряженности поля, как теоретически было показано Ландау [19].

чае селена величина $\lg \sigma$ возрастает с напряженностью поля значительно медленнее, чем это следует из линейного соотношения; выражение (12) поэтому более удовлетворительно, хотя его соответствие экспериментальным данным недостаточно точно.

Тот факт, что в отсутствие примесей фотопроводимость не зависит от поля, приводит к следующим выводам.

Механизм, ответственный за увеличение проводимости, ни в какой мере не связан с существованием свободных электронов. Возникновение дополнительных электронов обусловлено не действием поля на свободные заряды, имеющиеся в зоне проводимости, а увеличением вероятности перехода в эту зону связанных электронов; так же и увеличение проводимости в сильных полях не обусловлено увеличением подвижности свободных электронов.

Для определения причин появления дополнительных электронов было исследовано влияние электродов на дополнительную проводимость.

Можно ожидать, что условия перехода электронов через границу металл—полупроводник будут зависеть от контактного потенциала данного электрода. Наши эксперименты с Cu_2O , Sb_2S_3 , WO_3 ни в малейшей степени не наводят на подобную мысль. Это доказывает, что действие поля не имеет никакого отношения к переходным сопротивлениям, обусловленным этой причиной.

Подобным же образом замена металлического электрода на полупроводниковый не влияет на эффект действия сильного поля на проводимость.

При использовании ионных электродов, изготовленных либо из смол, либо из какого-нибудь желатина, содержащего водный раствор того или иного электролита, токи в сильных полях также не зависели от природы электродов.

Можно заключить, что образование дополнительных электронов проводимости происходит в объеме полупроводника.

В дальнейшем мы попытались обнаружить влияние сильного поля на энергетические уровни в полупроводнике, предсказываемое, например, теорией Волькенштейна.

Как уже было отмечено в нашей статье о фотопроводимости Cu_2O , нормальное спектральное распределение наблюдается только в слабых полях порядка нескольких вольт на сантиметр. Но из-за неоднородного освещения образца токи зависят от направления поля и толщины образца.

В случае более сильных полей, которые, однако, не приводят к увеличению «темновой» проводимости, иногда наблюдается от-

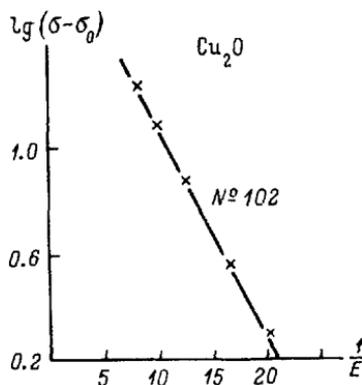


Рис. 20.

рипательный фотоэффект (уменьшение проводимости при освещении), так же как и аналогичная зависимость фототока от величины и направления поля и т. д.

Можно, следовательно, ожидать, что вид спектральной кривой будет зависеть от поля. Мы не смогли, однако, заметить сдвига кривой, который свидетельствовал бы о смещении энергетических уровней или сужении запрещенной зоны (рис. 21).

В дальнейшем было бы интересно выяснить природу дополнительных носителей тока, появляющихся в сильном поле. Эксперименты с Cu_2O были выполнены В. А. Давиденко.

Что касается того, приводит ли увеличение проводимости, наблюдаемое в сильных полях, к пробоеобразца, наши эксперименты показали следующее.

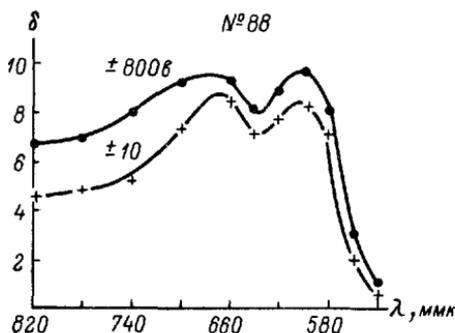


Рис. 21.

В ряде случаев увеличение проводимости, а в результате и увеличение температуры было таким значительным, что имел место термический пробой. В других случаях, однако, возрастание σ с напряженностью поля не было достаточным для пробоя, особенно в экспериментах с импульсным напряжением малой длительности, которое применялось в наших опытах. Кроме того, приближаясь к напряжению про-

боя, мы наблюдали (в согласии с Хеннингером) не столько исключительно большое возрастание проводимости, сколько новый эффект, состоящий в громадных флюктуациях тока при сравнительно малых изменениях прикладываемого напряжения. Механизм, приводящий к постепенному увеличению σ с напряженностью поля, должен, несомненно, отличаться от катастрофического увеличения тока, происходящего в результате пробоя.

Мы перечислили несколько факторов, которые могут быть ответственны за возрастание проводимости в сильных полях. Каждый из этих факторов может привести к разрушению образца, т. е. к его пробоеобразца. Некоторые из них (рост температуры, переброс зарядов, уменьшение барьера) начинают проявляться уже при относительно слабых полях, но они вызывают сравнительно малое увеличение σ с возрастанием напряженности поля. Другие факторы (увеличение ионизации при соударениях) проявляются при более сильных полях, но зато при наличии их проводимость растет быстрее. Для рассмотренных в данной статье явлений большее значение, оказывается, имеют первые из вышеназванных факторов. Если они не вызывают термического пробоя, то начинают действовать факторы второго рода, приводящие к пробоеобразца.

ВЫВОДЫ

В вводной части статьи мы поставили 12 вопросов, на которые должны были ответить наши исследования. Эти ответы можно сформулировать следующим образом.

1. Закон Ома строго справедлив в полупроводниках в слабых полях.

2. Отступления от закона Ома, наблюдаемые при любой разности потенциалов, обусловлены присутствием тонких непроводящих слоев на границе с электродами и на границе отдельных кристаллов.

3. Чем шире запрещенная зона, тем больше напряженность поля, при которой увеличение проводимости становится заметным.

4. Закон Пуля должен рассматриваться как удобное эмпирическое правило, пригодное в одних случаях (V_2O_5 , Cu_2O), но бесполезное в других (Se , WO_3 , Sb_2S_3).

5. Механизм, ответственный за увеличение проводимости, не обязательно ведет к пробоям. Экстраполяция кривой проводимости по напряжению пробоя дает токи, которые совершенно не способны вызвать термический пробой за время 10^{-5} сек., в течение которого в наших опытах напряжение было приложено к образцу.

6. В сильном поле растет число носителей тока; изменение подвижности незначительно.

7. Поле освобождает связанные электроны. Увеличение проводимости прямо не связано с начальной концентрацией электронов.

8. Увеличение проводимости осуществляется в объеме полупроводника и не зависит от природы электродов.

9. Природа носителей тока, создаваемых в сильном поле, сейчас начинает исследоваться.

10. Чем ниже температура, тем более заметно при данном значении поля относительное увеличение проводимости. Дополнительная проводимость, следовательно, увеличивается с температурой намного медленнее, чем проводимость в слабых полях; чем сильнее поле, тем больше температурный коэффициент.

11. Примесные уровни и места прилипания электронов являются источниками, откуда поле особенно легко черпает дополнительные электроны. Чем больше таких уровней, тем более заметно влияние сильного поля.

12. Мы не обнаружили каких-либо изменений в ширине запрещенной зоны в сильных полях. Если такие изменения и существуют, то они недостаточны для объяснения наблюдаемого увеличения проводимости.

Давая сравнительную оценку существующим теориям, необходимо иметь в виду, что поля, использованные в наших экспериментах, не превышали нескольких десятков киловольт на сан-

тиметр и не были приложены к тем областям образцов, которые немедленно приводили бы к пробоям.

В пределах этих допущений можно сформулировать следующие заключения.

Теория Фаулера приписывает увеличение проводимости переходу электронов с уровня Ферми металлического электрода в свободную зону полупроводника. Получается, как будто замена металла полупроводником или проводящим электролитом с другим распределением энергетических уровней относительно химического потенциала полупроводника будет изменять вероятность перехода электронов, а поэтому и дополнительную проводимость в сильных полях. Мы, однако, не смогли обнаружить эффекта такого рода. Поэтому можно заключить, что увеличение проводимости, наблюдаемое в наших экспериментах, не может быть объяснено теорией Фаулера. Для перехода электронов из валентной зоны необходима энергия вдвое большая, чем энергия, требуемая для перехода с уровня Ферми. Поэтому предположение Зинера также недопустимо.

В теориях, развитых Зинером или Фаулером, энергетический барьер не зависит от напряженности поля и температуры. Поэтому увеличение проводимости не должно зависеть от температуры, в противоположность результатам наших экспериментов.

Любая теория, приписывающая увеличение проводимости накоплению энергии у свободных электронов, также должна быть отклонена, поскольку дополнительная проводимость, возникающая в сильных полях, не зависит от концентрации электронов (как и в случае слабых полей). Это относится, например, к теории Хиппеля, объясняющей механизм ионизации столкновениями, а также к теориям Фрëлиха или Писаренко, которые приписывают увеличение проводимости возрастанию средней энергии хаотического движения электронов.

Необходимо, однако, отметить, что наши эксперименты ни в коей степени не отрицают возможности применения упомянутых выше теорий для объяснения механизма пробоя при условии, что последний отличается от механизма, ответственного за увеличение проводимости.

Выдвинутая Вайбелем гипотеза, объясняющая возрастание проводимости увеличением подвижности электронов в сильных полях, должна быть исключена из рассмотрения. Эксперименты указывают, скорее, на постоянство подвижности или ее уменьшение. Теоретический расчет, проведенный Ландау, дает уменьшение подвижности в полях порядка нескольких тысяч вольт.

В некоторых случаях (промышленные выпрямители и выпрямители на тонких слоях) увеличение проводимости, наблюдаемое при малой разности потенциалов (0.1—0.2 в), может быть приписано действию сильных полей. Если мы примем это объяснение, то сам факт увеличения σ становится абсолютно несовместимым с ионизационной теорией. Это не может быть объяснено ни одним

из механизмов, предложенных Фрелихом, Хиппелем, Писаренко. Действительно, из всех этих теорий следует, что один электрон должен поглощать энергию порядка 1 эв. Тот факт, что увеличение проводимости может наблюдаться при 0.1—0.2 в, не допускает возможности ионизации через столкновения.

Из теоретических соображений наиболее разумен вывод, к которому пришли Ландау и Компанеец. Он заключается в том, что при напряженности поля порядка нескольких киловольт на сантиметр подвижность ионов уменьшается. Это не противоречит нашим экспериментам и опытам Хешнингера при высоких температурах, когда закон Ома сохраняет свою силу до полей в десятки киловольт на сантиметр.

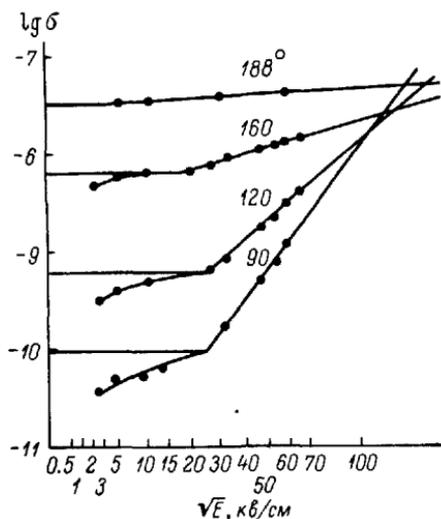


Рис. 22. Кристалл куприта; E , кВ/см.

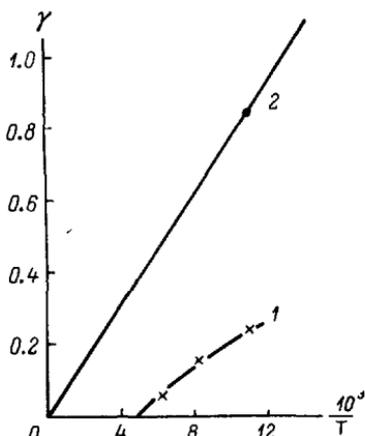


Рис. 23.

Наши эксперименты свидетельствуют, скорее, в пользу теории, обосновывающей прохождение электронов сквозь потенциальный барьер, высота и форма которого изменяются с напряженностью поля (Френкель, Волькенштейн). Обе эти теории дают правильную зависимость между проводимостью и температурой. Что касается теории Волькенштейна—Уайхеда, то прямых экспериментальных результатов, подтверждающих предположения о том, что ширина запрещенной зоны зависит от напряженности поля, не получено. Однако теория Френкеля имеет ограниченные возможности. С ее помощью можно предсказать только общий характер зависимостей.

Количественные соотношения, установленные для увеличения проводимости с напряженностью поля, не указывают явно на превосходство той или иной теории. Эти соотношения различны для разных материалов. Для V_2O_5 закон Пуля сохраняет свою силу (выражение (10)); для закиси меди он может быть применен в не-

которых случаях, а для других материалов верной оказывается формула (11), выражающая вероятность проникновения электронов через постоянный энергетический барьер, или даже формула (12). Для селена, трисульфида сурьмы, триоксида вольфрама более пригодна формула Френкеля (12), предполагающая изменение высоты барьера с увеличением напряженности поля. Последняя теория также объясняет увеличение вероятности отрыва электронов от примесных уровней, происходящего в сильных полях. На рис. 22 представлены результаты, приведенные на рис. 8, однако теперь в качестве координат взяты $\lg \sigma$ и \sqrt{E} . Согласно выражению (12), наклон γ должен быть пропорционален $1/T$, тогда как на рис. 23 γ стремится к нулю при $T=210^\circ \text{ K}$, т. е. -63° C (кривая 1), а формула (12) дает прямую 2.

Л и т е р а т у р а

1. Nasledov D., Nemcnov L. Phys. Z. SU, 7, 513, 1935.
2. Маковский Ф. А. ЖТФ, 6, 329, 1936.
3. Dubar L. C. R., 200, 1923, 1935; 201, 883, 1935; 202, 1330, 1935.
4. Henninger E. P. Ann. Phys., 17, 501, 1933.
5. Engelhard E. Ann. Phys., 17, 501, 1933.
6. Fritsch O. Ann. Phys., 22, 375, 1935.
7. Пружинина-Грановская В. ЖТФ, 7, 506, 1937.
8. Henninger E. P. Ann. Phys., 28, 245, 1937.
9. Henninger E. P. Ann. Phys., 31, 337, 1938.
10. Zener C. Proc. Roy. Soc., A145, 523, 1934.
11. Fowler R. H. Proc. Roy. Soc., A141, 56, 1934.
12. Френкель Я. И. ЖЭТФ, 8, 1292, 1932.
13. Волькенштейн Ф. Ф. ЖЭТФ, 5, 583, 1935; 9, 171, 1939.
14. Whitehead S. World Pwr., 26, 72, 1936.
15. Hippel A. Phys. Rev., 54, 1096, 1938.
16. Fröhlich H. Proc. Roy. Soc., A160, 230, 1937.
17. Писаренко Н. Л. Вестник АН СССР, 631, 1938.
18. Waibel F. Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werk., 15, 75, 1936.
19. Landau L., Kompanejev A. Phys. Z. SU, 6, 163, 1934.

Работа (совместная с А. В. Иоффе) опубликована в советском журнале J. Phys. USSR, 2, 283—304, 1940; см. также две статьи этих же авторов в ЖТФ, 9, 1428 и 1451, 1939. Данная статья представляет собой несколько сокращенный и переработанный их вариант. В работе проводится исследование вопроса о механизме электропроводности полупроводников в сильных электрических полях. На основании полученных экспериментальных данных проверяется выполнимость закона Ома и теоретически обсуждаются причины, определяющие отступления от этого закона, выявленные в процессе исследований.

— 1956 —

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к вопросам теплопроводности полупроводников возник в связи с двумя практическими задачами: 1) использованием полупроводниковых термоэлементов и 2) применением физики к сельскому хозяйству. Первая задача привела нас к изучению переноса тепла фононами и связи этого процесса с электрическими свойствами полупроводников (А. Ф. Иоффе и сотрудники) [1], тогда как вторая задача вызвала изучение тепловых свойств почвы и влияния на нее влажности и пористости (А. Ф. Чудновский и сотрудники) [2].

Настоящая статья посвящена изложению результатов, полученных в ходе решения первой задачи. Так как решение этой задачи сопряжено с необходимостью обследования большого числа различных веществ, мы решили использовать метод нестационарного потока. С помощью исключения наиболее важных источников погрешностей или введения поправок, связанных с ними, используемая аппаратура [1] позволяла измерить удельную теплопроводность с точностью до $2\div 3\%$ за время порядка $3\div 5$ мин. Наш метод заключался в измерении скорости нагревания $\Delta T/\Delta t$ медного блока потоком тепла, проходящего через образец, путем измерения разницы температур ($T_1 - T_2$). Этот блок был окружен медным цилиндром, температура которого поддерживалась равной температуре блока. Перенос тепла через воздух и тепловое сопротивление контактов определялись раньше и учитывались при вычислениях. Также учитывалось, что распределение температуры в образце носит нелинейный характер. Результаты, полученные таким образом, были подтверждены на стандартных веществах различной теплопроводности (аморфный кварц, свинец и другие). Точность измерений для веществ с удельной теплопроводностью, меньшей 0.1 и большей 0.001 кал·град. $^{-1}$ ××см $^{-1}$ ·сек. $^{-1}$, не превышает 5% . В процессе работы с этой аппаратурой было замечено, что пластическая деформация каменной соли, так же как переход через точку Кюри в сегнетоэлектриках (ферроэлектриках), не изменяла теплопроводности более чем на 3% . Переход из кристаллического состояния в аморфное

значительно понижает теплопроводность не только в кварце, но также в селене и сере. В. П. Жузе и А. Р. Регель [3] и В. Волькенштейн [4] сконструировали другой прибор для измерения теплопроводности. В приборе, использованном Жузе и Регелем, скорость нагревания $\Delta T/\Delta t$ определяется непосредственно индукционными токами. Прибор дает надежные результаты для веществ с высокой теплопроводностью. Измерения теплопроводности в пределах от 90 до 800° К с использованием метода стационарного потока были проведены Е. Д. Девятковой и Л. С. Сильбансом [5], а также П. В. Гультяевым.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Исследование теплопроводности многих полупроводников было выполнено А. В. Иоффе частично совместно с автором этой статьи. Перенос тепла в полупроводниках осуществляется двумя способами: распространением волн тепловых колебаний (фононов) и диффузией электронов. Коэффициент теплопроводности может быть представлен в виде суммы:

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e; \quad (1)$$

электронная часть теплопроводности непосредственно связана с электропроводностью:

$$\kappa_e = L\sigma, \quad (2)$$

где L для атомной кристаллической решетки с невырожденными электронами равно:

$$L = 2 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T, \quad (2a)$$

а при концентрации электронов, соответствующей вырожденному состоянию:

$$L = 3.3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (2б)$$

Связь между κ_e и σ (уравнение (2)) обычно хорошо известна: это закон Видемана—Франца, который подтверждается не только в металлах, но и в полупроводниках.

Ю. А. Дунаев [6] показал, что этот закон выполняется для сульфида свинца в отсутствие вырождения; Е. Д. Девяткова показала то же самое для вырожденных электронов; наши эксперименты с полупроводниками, величины электропроводности которых лежат в пределах от 1000 до 4500 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, хорошо подтвердили этот закон для обоих случаев. Из рис. 1 видно что если считать величину $\kappa_{ph} = 2.3 \cdot 10^{-3}$ $\text{кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (полученную экстраполяцией к $\sigma = 0$) постоянной, то величина κ_e увеличивается линейно с σ , тогда как величина коэффициента L , вычисленная теоретически, составляет около 10^{-6} $\text{кал} \cdot \text{ом} \times \text{град}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при $1000 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} < \sigma < 2500 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и

$1.5 \cdot 10^{-6}$ кал·ом·град. $^{-1}$ ·сек. $^{-1}$ при $\sigma > 3500$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Увеличение L от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1.5 \cdot 10^{-6}$ соответствует началу вырождения электронов при их концентрациях порядка 10^{19} см $^{-3}$.

Аддитивность величин κ_{ph} и κ_e пока что отнюдь не очевидна; она не учитывает рассеяния тепловых волн (фононов) электронами. Справедливость соотношения Видемана—Франца как для легких, так и для тяжелых металлов указывает на большую величину такого рассеяния. Как будет показано ниже, можно предположить, что теплопроводность решетки легких металлов в отсутствие свободных электронов должна достигать величин того же порядка, что и вся теплопроводность $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$ (около $0.2 \div 0.3$ кал·см $^{-1}$ ·град. $^{-1}$ ·сек. $^{-1}$).

Это противоречие в какой-то степени напоминает парадокс классической теории металлов относительно теплоемкости электронов: в нашем случае недостаточным оказывается вклад теплопроводности кристаллической решетки, тогда как при рассмотрении теплоемкости металлов оказывается, что исчезает электронная теплоемкость.

По-видимому, естественно попытаться объяснить слабый вклад фононной теплопроводности рассеянием фононов свободными электронами,

Оказывается, что при концентрациях электронов, превышающих 10^{20} см $^{-3}$, рассеяние фононов на электронах должно приниматься во внимание.

Еще в 1914 г. Дебай показал, что фононная составляющая теплопроводности может быть записана (по аналогии с диффузией газов) в виде:

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} CV\bar{\lambda} \quad \text{или} \quad \kappa_{ph} = \frac{1}{4} CV\bar{\lambda}, \quad (3)$$

где C — объемная теплоемкость, V — скорость звука (фононов), $\bar{\lambda}$ — средняя длина свободного пробега фононов.

Величина $\bar{\lambda}$ определяется степенью ангармоничности тепловых колебаний и их интенсивностью, которая может быть представлена в виде $\int_0^T cdT$. При температурах выше дебаевской, когда выполняется закон равнораспределения тепловой энергии по всем степеням свободы, можно принять:

$$\frac{1}{\bar{\lambda}} = A \int_0^T cdT, \quad (4)$$

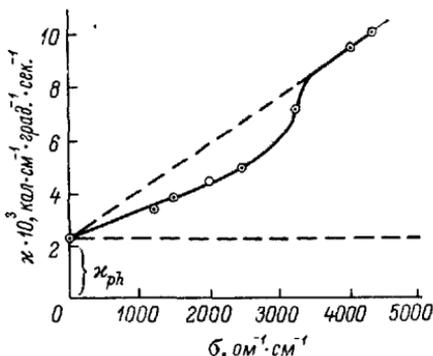


Рис. 1.

причем фактор ангармоничности A можно считать независимым от температуры. Для тепловых колебаний сплошного твердого тела, если число колебаний в нем (в интервале $d\nu$) пропорционально ν^2 , интеграл, входящий в (4), хорошо протабулирован, а при температурах выше дебаевской он может быть записан в виде:

$$\left(\int_0^T cdT \right)_{T \gg \theta} \cong C \left(T - \frac{\theta}{3} \right). \quad (5)$$

Таким образом, при этих условиях:

$$\frac{1}{\kappa_{ph}} = \frac{3A}{V} \left(T - \frac{\theta}{3} \right). \quad (6)$$

Зависимость $1/\kappa_{ph}$ от T представлена на рис. 2.

Можно думать, что уравнение (6) хорошо выполняется тогда, когда мы рассматриваем тело как сплошную среду. Как только $\bar{\lambda}$ достигает величины постоянной решетки a , $1/\kappa_{ph}$ не удовлетворяет соотношению (6). Нам не удалось понизить κ_{ph} до величин, при которых $\bar{\lambda} < a$. Соответствующее предельное значение $1/\kappa_{ph}$ показано пунктирной линией на рис. 2.

Дальнейшее развитие теории фононной теплопроводности Пайерлсом и другими учеными пока не дает ответа на самый важный вопрос относительно определения величины удельной теплопроводности и связи ее с другими характеристиками вещества. Значения величины κ_{ph} изменяются в широких пределах от $0.5 \text{ кал} \times \text{град.}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$ у алмаза до $0.0005 \text{ кал} \cdot \text{град.}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$ у серы.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

До последнего времени экспериментальные исследования были главным образом направлены на изучение температурной зависимости κ_{ph} при низких температурах. Элементарные соображения позволяют нам предположить, что при тех же самых условиях теплопроводность будет тем меньше, чем ниже температура Дебая θ металла, т. е. чем ниже частоты колебаний атомов, определяемые атомным весом и модулем упругости или скоростью звука. Кроме того, κ_{ph} будет меньше в тех кристаллических решетках, где ангармоничность тепловых колебаний наибольшая.

Первое заключение, которое должно быть сделано, сводится к тому, что κ_{ph} для веществ с одним и тем же типом решетки уменьшается с увеличением атомного веса. Этот вывод действительно подтверждается как уже имеющимися данными по теплопроводности, так и теми, которые получены нами. Действительно, теплопроводность элементов первых двух периодов таблицы Менделеева составляет десятые доли $\text{кал} \cdot \text{град.}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$, теплопроводность элементов из средней части таблицы — сотые, а теплопровод-

ность элементов нижней части таблицы — тысячные доли тех же единиц измерения. Результаты измерений величины $\log(1/\kappa_{ph})$ в зависимости от среднего атомного веса компонентов приведены на рис. 3. Каждая кривая на рис. 3 относится к кристаллам одного и того же химического типа; кривая 1 — к элементам 4-й группы, кривая 2 — к соединениям 3-й и 5-й групп с решеткой типа алмаза, кривая 3 — к окислам элементов 2-й группы и соединениям элементов 2 и 6-й групп, кривая 4 — к кристаллам с решеткой типа NaCl соединений 1 и 7-й групп с ионами равного атомного веса и с ионами разного атомного веса. Несомненно, что, как правило, κ_{ph} уменьшается с увеличением A .

Теплопроводность играет решающую роль для эффективности термоэлементов: чем меньше κ_{ph} , тем выше эффективность. Поэтому существенно было выбрать правильный путь для от-

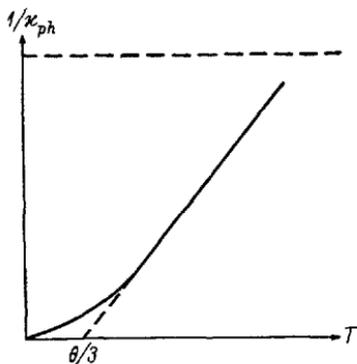


Рис. 2.

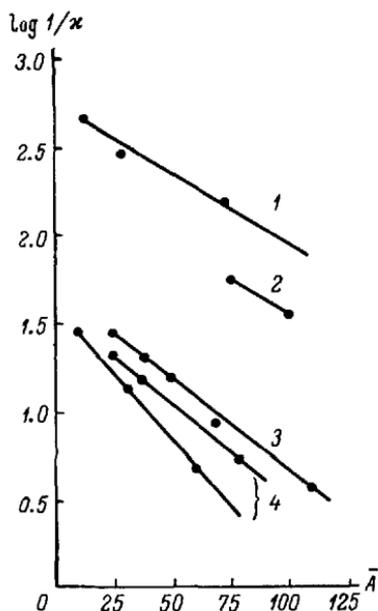


рис. 3.

бора полупроводников с малой κ_{ph} и для понижения κ_{ph} в случаях, когда она слишком высока. Следовало также принимать во внимание подвижность электронов. У полупроводника чем выше отношение подвижности электронов к фоновой части теплопроводности, тем больше он подходит для термоэлементов. Если мы введем в кристаллическую решетку дефекты или примесные атомы, то добьемся меньшей величины $\bar{\lambda}$ и, следовательно, меньшей величины κ_{ph} , что видно из рис. 4, на котором величина κ_{ph} представлена в зависимости от концентрации примесных атомов, добавленных к Ge и Si. Можно оценить влияние примесных атомов: каждый из них для фононов представляет собой дополнительный центр рассеяния с площадью поперечного сечения πa^2 , где a — постоянная решетки.

$\bar{\lambda}$ в случае Ge равно примерно 200 Å, т. е. порядка 35 *a*. При комнатной температуре 3% атомов в Ge принимает участие в рассеянии фононов. Если добавляется 3% примесных атомов и каждый из них вызывает одинаковое рассеяние, то κ_{ph} должно уменьшиться в два раза, а $1/\kappa_{ph}$ — увеличиться во столько же раз.

У теллурида свинца $\bar{\lambda}$ равно 15 Å = 3*a*. Для того чтобы понизить теплопроводность теллурида свинца вдвое, в него надо ввести 30% примесных атомов. Эта разница ясно видна из сравнения рис. 4 и 5. Тем не менее можно встретить примеси, которые приводят к более эффективному рассеянию: например, добавление 7% Te понижает теплопроводность GaSe от $60 \cdot 10^{-3}$ до $12 \cdot 10^{-3}$;

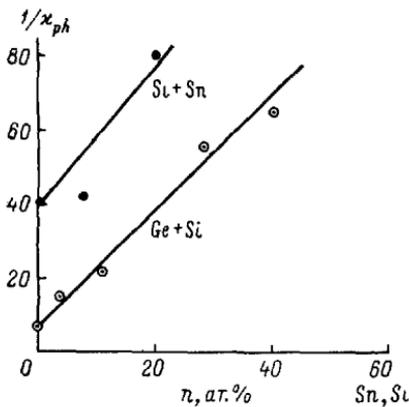


Рис. 4.

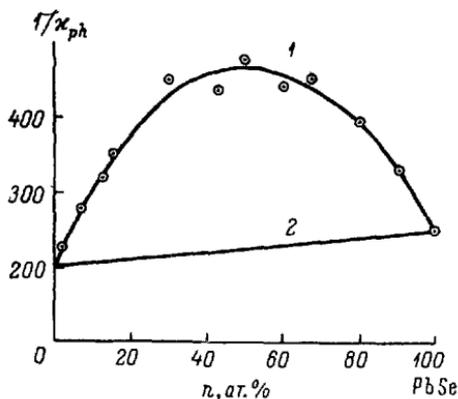


Рис. 5.

1 — $1/\kappa_{ph}$; 2 — вспомогательная прямая, от которой отсчитывают дополнительное тепловое сопротивление.

здесь $p > 1$. Но иногда встречаются такие дефекты, что средняя величина $p < 1$. Таким образом, влияние примесей определяется не только их концентрацией, но также и их расположением в решетке. Оказывается, что примеси, располагающиеся в междоузлиях и деформирующие решетку на несколько атомных расстояний, обладают большим поперечным сечением рассеяния, чем примеси замещения.

Особый интерес представляло исследование влияния примесей в широком диапазоне концентраций в твердых растворах изоморфных веществ. На рис. 5 приведена кривая теплового сопротивления твердых растворов PbSe—PbTe. У твердых растворов Bi_2Te_3 — Sb_2Se_3 растворимость обоих компонентов ограничена.

Оказывается, что у растворов, содержащих по 50% компонентов, вещество по отношению к фононному рассеянию ведет себя как аморфное, а $\bar{\lambda}$ достигает величины межатомного расстояния *a*; у PbTe—PbSe в этом случае κ_{ph} около $2 \cdot 10^{-3}$ и не зависит от температуры (рис. 6). У твердого раствора Si—Ge κ_{ph} уменьшается

от $145 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ (в 20 раз), а $\bar{\lambda}$ равно примерно 6 \AA , т. е. порядка постоянной решетки. В твердых растворах, где длина свободного пробега фононов уменьшается до значения постоянной решетки, величины подвижности и длины свободного пробега тем не менее сохраняются высокими. Твердые растворы оказываются аморфными по отношению к фононам, но сохраняют свои периодические свойства по отношению к электронам.

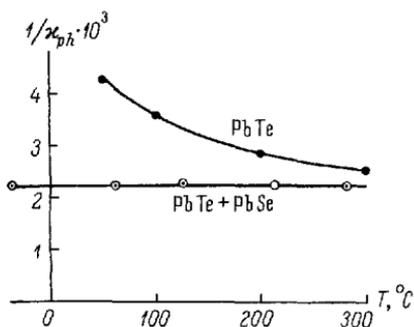


Рис. 6.

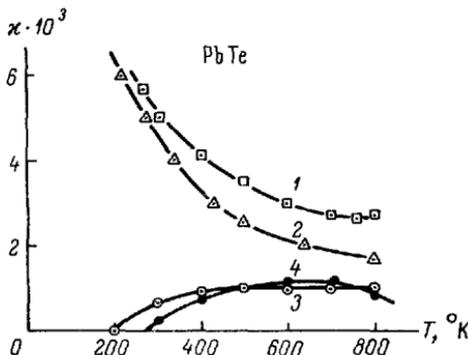


Рис. 7.

1 — $\kappa_{\text{эксп PbTe}}$; 2 — $\kappa_0 = \kappa_{ph} + \kappa_e$; 3 — $\Delta \kappa_{\text{эксп}} = \kappa_{\text{эксп}} + \kappa_0$; 4 — $\Delta \kappa_{\text{теор. ввс}}$.

Можно предположить, что это различие обусловлено разными длинами волн. Длина волны большей части фононов порядка $10^{-8} \div 10^{-7}$ см; вот почему рассеяние имеет место даже на дефектах с размерами порядка межатомных расстояний. Длина волны электрона в полупроводнике составляет примерно $20 a$, для таких длин волн важно сохранение дальнего порядка; локальные флуктуации эффективны не более, чем флуктуации теплового движения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ЧАСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ κ_e . ОТКЛОНЕНИЕ ОТ ЗАКОНА ВИДЕМАНА—ФРАНЦА

Вернемся к рассмотрению электронной части κ_e теплопроводности. Оказывается, существует мнение, что закон Видемана—Франца отображает явление теплопроводности в целом. Вычитая $L\sigma$ из общей величины κ , мы должны надеяться получить линейную зависимость κ_{ph} от температуры (уравнение (2) и рис. 2).

Несколько лет тому назад Е. Д. Девяткова отметила, что с появлением собственной проводимости для κ_e не выполняется закон Видемана—Франца, а имеется дополнительная теплопроводность $\Delta \kappa$, растущая с увеличением собственной проводимости (рис. 7).

В 1954 г. Буш и Шнейдер [7] заметили такое же отклонение от закона Видемана—Франца у сплава InSb. χ_e в их экспериментах в 100 раз больше, чем поправка, предсказываемая законом Видемана—Франца (рис. 8).

Дальнейшее изучение результатов, полученных Е. Д. Девятковой, при более высоких температурах выполнил П. В. Гультьев. Он подтвердил факт несоответствия поведения кривой температурной зависимости теплопроводности закону Видемана—Франца в области более высоких температур. Повышение теплопроводности, однако, более заметно у соединения Bi_2Te_3 (рис. 9), что было показано Е. Д. Девятковой и П. В. Гультьевым. Судя

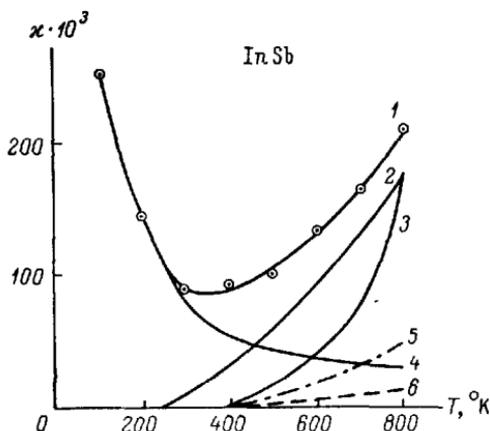


Рис. 8.

1 — $\chi_{\text{эксп}}$ (полная теплопроводность); 2 — $\Delta\chi_{\text{эксп}} = \chi_{\text{эксп}} - \chi_{ph}$; 3 — дополнительная теплопроводность, обусловленная экситонами; 4 — χ_{ph} (теоретическая); 5 — χ_e , рассчитанная с учетом биполярной диффузии; 6 — χ_e , рассчитанная по закону Видемана—Франца.

по температурной области, где наблюдается повышение теплопроводности, можно предположить, что и в Bi_2Te_3 это повышение также связано с появлением собственной проводимости. Ряд других соединений показывает подобное повышение теплопроводности ($\chi - L\sigma$).

Таким образом, одновременное появление повышенной теплопроводности, превышающей величину $L\sigma$, задаваемую законом Видемана—Франца (уравнение (2)), и собственной проводимости в полупроводнике не является случайным. Это не противоречит результатам экспериментов, упомянутых выше, и применимости закона Видемана—Франца, а только дополняет их. Эти эксперименты относились к примесной проводимости с носителями тока одного знака (либо дыркам, либо электронам). Отклонение от закона Видемана—Франца возникает при таких температурах, когда можно ожидать появления и последующего преобладания собст-

венной проводимости, которая порождается зарядами обоих знаков. Одновременное участие дырок и электронов в электрическом токе или в процессе диффузии существенно изменяет соотношение между переносом заряда и переносом тепла. Когда имеются только одни дырки или только одни электроны, их движение от горячего конца к холодному создает электрическое поле, уравнивающее процесс диффузии. При этом наступает статистическое равновесие, при котором через каждое поперечное сечение в обоих направлениях проходит равное число электронов, обладающих, однако, разной кинетической энергией. Таков процесс выравнивания температуры свободными зарядами одного знака.

Иначе обстоит дело, когда имеются носители заряда двух знаков. Диффузионный поток дырок и электронов (биполярная диффузия) не переносит заряда и не создает противодействующего поля. Когда подвижности носителей заряда различны, то те из них, которые имеют большую подвижность, первенствуют в процессе диффузии и создают электрическое поле E , которое ускоряет более медленные заряды и тормозит более быстрые — вплоть до наступления одинаковой скорости диффузии. Это электрическое поле, как и в случае электролитической диффузии, равно:

$$E = \frac{kT}{e} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} = \frac{\Delta E}{2eT} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} \frac{dT}{dx}. \quad (7)$$

Такое поле биполярной диффузии обусловлено только разницей в величине подвижности носителей, так что при $u_- = u_+$ $E = 0$.

Еще в 1940 г. Б. И. Давыдов и И. М. Шмушкевич [8] (и Прайз в 1954 г. [9]) вывели формулу для κ_e на случай существования как дырок, так и электронов. При ее выводе рассматривались другие условия движения зарядов. Помимо этого, учитывался тот факт, что в процессе перехода от горячего конца, где концентрация выше, к холодному электронно-дырочные пары рекомбинируют, выделяя при этом энергию ΔE . Формула, полученная Б. И. Давыдовым и И. М. Шмушкевичем, может быть записана в виде:

$$\kappa_e = L(\sigma_+ + \sigma_-) + 2L \frac{\sigma_+ \sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-} \left(\frac{\Delta E}{2kT} + r + 2 \right)^2. \quad (8)$$

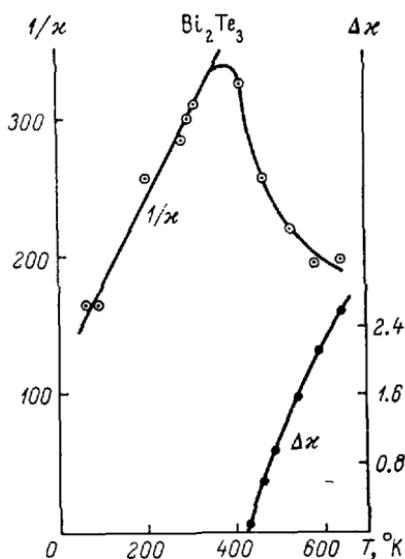


Рис. 9.

Здесь σ_+ и σ_- — удельные электропроводности, обусловленные дырками и электронами в отдельности, ΔE — ширина запрещенной зоны, а r — показатель степени в формуле для средней длины свободного пробега зарядов как функции от их скорости. В частном случае атомной решетки, характеризующейся только акустической ветвью тепловых колебаний, $r=0$. Дополнительная теплопроводность, создаваемая потоком электронно-дырочных пар, равна:

$$\Delta \kappa_{\text{нар}} = 2L \frac{\sigma_+ \sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-} \left(\frac{\Delta E}{2kT} + 2 \right)^2.$$

Величина множителя, стоящего перед скобками, зависит от отношения σ_+/σ_- .

При $\sigma_+ = \sigma_-$ этот множитель имеет величину $L\sigma$ или $\frac{1}{2}L(\sigma_+ + \sigma_-)$, так что выражение (8) принимает вид:

$$\kappa_e = L(\sigma_+ + \sigma_-) \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta E}{2kT} + 2 \right)^2 \right]. \quad (9)$$

Поскольку σ_+/σ_- равно $1.5 \div 2$, множитель $1/2$ изменяется незначительно. При σ_+ много большей или много меньшей, чем σ_- , величина $(2L\sigma_+\sigma_-)/(\sigma_+ + \sigma_-)$ равна примерно $2L\sigma_+$, где σ_+ — меньшая из двух величин σ_+ и σ_- . Например, в случае сплава InSb в области собственной проводимости, где $n_- = n_+$, а отношение подвижностей составляет $u_-/u_+ = 80$, формула (8) может быть представлена в виде:

$$\kappa_e = L(\sigma_+ + \sigma_-) \left[1 + \frac{1}{40} \left(\frac{\Delta E}{2kT} + 2 \right)^2 \right]. \quad (9a)$$

В области доступных температур собственная проводимость $(\sigma_+ + \sigma_-)$ так же, как κ_e , достигает значительной величины, если при этом ΔE не превышает 0.6 эв. Тогда множитель второго члена в квадратных скобках формулы (9) достигает величины, близкой к 70; другими словами, при переходе в область собственной проводимости коэффициент увеличивается в 70 раз по сравнению с величиной, которая должна была следовать из закона Видемана—Франца. Так, для InSb, где $\Delta E = 0.3$ эв, L увеличивается, согласно формуле (9a), только в 2 раза, тогда как Буш наблюдал увеличение L в 100 раз.

ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ

Однако биполярная диффузия не является единственным процессом, который может приводить к увеличению теплопроводности. Появление собственной проводимости может, например, сопровождаться также возбуждением экситонов. Экситоны были введены в теорию полупроводников в 1931 г. Я. И. Френкелем. Понятие о них было успешно применено В. П. Жузе и С. М. Рывкиным для объяснения особенностей внутреннего фотоэффекта

в записи меди. Е. Ф. Гросс исследовал спектр экситонов, возбуждаемых светом в Cu_2O и CdS . А. И. Ансельм вычислил среднюю длину свободного пробега нелокализованных экситонов. Если действие света может вызывать такое возбуждение кристаллической решетки, то оно может быть также вызвано и тепловым движением. В этом случае концентрация экситонов N может быть представлена в функции от температуры и некоторой энергии активации $\Delta E'$. Тогда нелокализованные экситоны, которые можно рассматривать как электронно-дырочные пары, свободно диффундируют от горячей части тела к холодной — без переноса заряда. По ходу движения число экситонов уменьшается, а энергия их рекомбинации $\Delta E'$ превращается в тепло или излучение.

При таких предположениях дополнительная теплопроводность $\Delta\chi_{\text{экс}}$ может быть представлена (по аналогии с $\Delta\chi_{\text{нар}}$ в случае собственной проводимости) в виде:

$$\Delta\chi_{\text{экс}} = \frac{k^2}{e^2} CT \frac{N}{n} \frac{U}{u} \left[\frac{\Delta E'}{kT} + 2 \right]^2, \quad (10)$$

где N — концентрация экситонов, $U = (e/kT)D$ (D — коэффициент диффузии экситонов), n и u — то же, что и для свободных зарядов.

Согласно теории А. И. Ансельма, U и u являются величинами одного порядка. Г. Е. Пикус получил следующее выражение для $\Delta\chi_{\text{экс}}$:

$$\Delta\chi_{\text{экс}} = ND \left[\frac{\Delta E'}{kT} + 2 \right]^2, \quad \text{где } N = 2 \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \exp \left[-\frac{\Delta E'}{kT} \right]. \quad (10a)$$

В InSb , где допустимо предположение о том, что электроны уже находятся в вырожденном состоянии, N значительно больше, чем n . Согласно формуле (10), $\Delta\chi_{\text{экс}}$ может достигать величин, намного больших, чем величины, получаемые из выражения (9a), т. е. может быть успешно применено для объяснения результатов, полученных Бушем.

Когда собственная проводимость становится заметной, необходимо рассматривать еще два процесса, приводящих к увеличению теплопроводности.

Биполярная диффузия дырок и электронов предполагает существование их непрерывного потока от горячей части тела к холодной. Если (как это было предположено) фононы рассеиваются электронами, то тогда взаимодействие электронов и дырок с фононами должно приводить к переносу фононов вдоль потока свободных зарядов. Этот перенос тем интенсивнее, чем чаще происходит рассеяние электронов фононами и чем, следовательно, меньше средняя длина свободного пробега электронов и подвижность u . Поэтому можно предположить, что дополнительная теплопроводность, обусловленная переносом фононов вдоль потока электронов и дырок, может быть представлена в виде:

$$\Delta\chi_{\text{нар ув}} \sim \frac{n}{l} \sim \frac{n}{u} T^{1/2}. \quad (11)$$

Если поток электронов и дырок в области собственной проводимости сопровождается потоком экситонов, то можно ожидать увлечения фононов потоком экситонов.

Дополнительная теплопроводность, вызванная этим процессом, может быть записана в виде:

$$\Delta\chi_{\text{экс ув}} \sim \frac{N}{D}. \quad (12)$$

Наконец, повышение температуры делает заметным перенос энергии за счет теплового излучения. Генцель вычислил эту дополнительную теплопроводность, приносимую излучением энергии:

$$\Delta\chi_{\text{изл}} = \frac{16}{3} \frac{a\varepsilon}{k} T^3, \quad (13)$$

где ε — квадрат коэффициента преломления, k — коэффициент инфракрасного поглощения, a — коэффициент в формуле для излучения абсолютно черного тела ($u = aT^4$).

Величина k зависит от концентрации свободных зарядов n .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из упомянутых выше фактов можно заключить, что выражения (1) и (2) выполняются приблизительно только для примесной проводимости и до тех пор, пока $n < 10^{20}$ см⁻³. При больших значениях рассеяния фононов носителями тока может случиться так, что будет невозможно разделить χ на два независимых члена χ_{ph} и χ_e : величина χ становится меньше, чем сумма χ_e и χ_{ph} .

С появлением собственной проводимости, благодаря участию в процессе диффузии и дырок и электронов, возникает ряд новых явлений, которые изменяют взаимосвязь между χ и σ .

Мы рассмотрели появление дополнительной теплопроводности, обусловленное следующими причинами:

- 1) диффузионным потоком электронно-дырочных пар и также рядом других явлений, которые могут сопровождать биполярную диффузию при высоких температурах;
- 2) потоком экситонов;
- 3) увлечением фононов потоком электронно-дырочных пар;
- 4) увлечением фононов потоком экситонов;
- 5) переносом теплоты путем излучения.

Все эти явления, частично перекрывающие друг друга, могут иногда изменять величину L в выражениях (2а) и (2б) в десять или сто раз. Каждый из упомянутых выше процессов оказывается преобладающим в зависимости от свойств полупроводника. Для количественного расчета мы располагаем необходимыми данными только для коэффициента $\chi_{\text{нар}}$, обусловленного потоком электронно-дырочных пар. Эта величина может быть вычислена из формулы Б. И. Давыдова и И. М. Шмушкевича.

При наличии потока экситонов (при условии, что экситоны возбуждены тепловым движением) мы не можем пока что оценить их концентрацию и температурную зависимость. Только в редких случаях (Cu_2O , CdS , PbTe) имеется возможность установить энергетические уровни экситонов, а также величину $\Delta E'$ с помощью спектра поглощения.

Мы еще не определили теплопроводность, обусловленную увлечением фононов потоками электронно-дырочных пар и экситонов.

Количество экспериментальных данных, которые могли бы служить поводом для обсуждения причин увеличения теплопроводности при высоких температурах и объяснения взаимосвязи этих явлений с собственной проводимостью, еще совсем не достаточно. Рассматривая все результаты по теплопроводности, полученные до настоящего времени, мы пришли к заключению, что формула (6), представленная графически на рис. 2, подтверждается в случае кристаллов изоляторов, пока $\lambda < a$ (постоянная решетки). Наличие инородных центров рассеяния приводит к появлению дополнительного члена S в выражении для $1/\chi_{ph}$. В этом случае экстраполяция кривой $(1/\chi_{ph})_{T>\theta} = f(T)$ должна привести к пересечению ею оси абсцисс при $T < \theta/3$, а иногда даже при $T < 0$. Если рассеяние примесями значительно превышает рассеяние фононами, то величина $1/\chi_{ph}$ в выражении

$$\frac{1}{\chi_{ph}} = \frac{3A}{V} \left(T - \frac{\theta}{3} \right) + S$$

заметно не изменяется с температурой. Последнее иллюстрируется рис. 6, на котором приведены значения $\chi_{ph}(T)$ для чистого PbTe и для сплава $\text{PbTe}-\text{PbSe}$, полученные П. В. Гультяевым.

В полупроводниках с примесной проводимостью, так же как в изоляторах, полностью подтверждается формула (6) и соответствующая ей зависимость на рис. 2, если при этом χ_{ph} определяется электропроводностью в соответствии с законом $\chi_{ph} = \chi - L\sigma$. Однако с появлением собственной проводимости температурная зависимость χ_{ph} заметно изменяется: кривая $1/\chi_{ph}(T)$ падает в области больших значений χ . Это ясно из рис. 9, на котором приведено значение теплового сопротивления $1/(\chi - L\sigma)$ Bi_2Te_3 , измеренного Е. Д. Девятковой и П. В. Гультяевым. На рис. 7

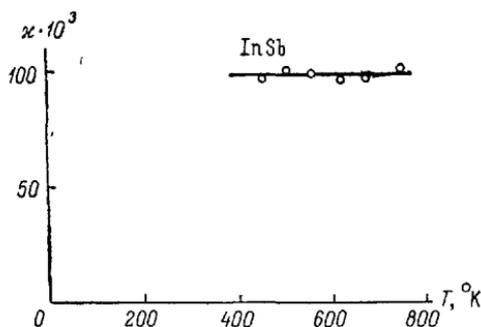


Рис. 10.

приведена та же зависимость $\kappa - L\sigma = f(T)$, полученная этими авторами для случая РbTe.

На рис. 8 приведены данные, полученные Бушем на чистых образцах InSb. На рис. 10 приведены результаты измерений, выполненных П. В. Гультяевым, на InSb, количество примесей в котором таково, что в его образцах вплоть до высоких температур превалирует рассеяние на примесях.

Оказывается, что рассеяние фононов на примесях преобладает над рассеянием, обусловленным тепловыми колебаниями. Следовательно, как и в случае твердых растворов (рис. 6), κ в InSb практически не зависит от T .

В этом случае увеличение теплопроводности при высоких температурах, открытое Бушем, не наблюдалось. На рис. 9 (внизу) представлены величины $\Delta\kappa$, которые определялись как разность между величинами, наблюдаемыми на опыте при данной температуре T , и величинами, полученными экстраполяцией кривой рис. 2.

Кривая 2 (рис. 8) соответствует значениям $\Delta\kappa$, полученным вычитанием из экспериментальной кривой 1 теоретических значений κ_{ph} (кривая 4). Что касается кривой 3 этого рисунка, то она построена с учетом экситонной теплопроводности, причем одна ее точка совмещена с экспериментальной кривой 2 ($\Delta\kappa$). Совпадение кривых 2 и 3 означало бы, что упомянутый выше экситонный механизм может быть ответствен за наблюдаемый рост теплопроводности в целом.

Величина $\Delta E'$ для экситонов в РbTe определяется с помощью спектра поглощения вблизи края собственного поглощения. Для других веществ $\Delta E'$ принимается на 0.1–0.2 эв меньше, чем ΔE .

Суммируя эти факты, мы все-таки не можем сделать определенные заключения о сравнительной роли различных эффектов, увеличивающих κ . Можно только утверждать, что если ограничиться учетом одного процесса переноса энергии электронно-дырочными парами, подсчитанного Б. И. Давыдовым и И. М. Шмушкевичем, то полного объяснения экспериментальных значений получено не будет. Это обстоятельство заставляет нас включить в описание экспериментальных результатов другие явления, такие как поток экситонов, экситонное увлечение и увлечение за счет электронно-дырочных пар. Мы продолжаем проводить исследования теплопроводности других полупроводников с малой шириной запрещенной зоны и надеемся получить возможность провести более полный анализ явления теплопроводности в полупроводниках.

Л и т е р а т у р а

1. И о ф ф е А. Ф. Полупроводники в современной физике. М.—Л., 1954; И о ф ф е А. В., И о ф ф е А. Ф. ЖТФ, 22, 2005, 1952; ДАН СССР, 97, 821, 1954; 98, 757, 1954.

2. Чудновский А. Ф. Теплообмен в дисперсных средах. М., 1954.
3. Жузе В. П., Регель А. Р. ЖТФ, 22, 1376, 1952.
4. Волькенштейн В. С. ЖТФ, 22, 1043, 1952.
5. Девяткова Е. Д., Стилльбанс Л. С. ЖТФ, 22, 968, 1952.
6. Дунаев Ю. А. ЖТФ, 16, 1101, 1946.
7. Busch G., Schneider M. Physica, 20, 1084, 1954.
8. Давыдов Б. И., Шмушкевич И. М. УФН, 24, 21, 1940.
9. Price P. J. Phys. Rev., 95, 596, 1954.

В статье, опубликованной в *Nuovo Cimento*, 3, 702—715, 1956, дан анализ различных механизмов теплопроводности полупроводников: фононного, электронного и излучательного. Проводится также исследование влияния различных факторов на фононную теплопроводность — среднего атомного веса, характера связи, механизмов рассеяния фононов. Данные теории сопоставляются с результатами эксперимента и делается вывод, что существующие теории не дают полного объяснения экспериментальным данным.

На этом основании автор считает, что существуют дополнительные механизмы теплопроводности, такие как экситонный и другие.

— 1958 —

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ВБЛИЗИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

В течение нескольких лет мы пользовались методом измерения теплопроводности, описанным в [1]. В ходе исследований были внесены некоторые усовершенствования в конструкцию прибора (см. рисунок) и более определенно выявились пределы применимости метода и возможные ошибки. Приводимый далее расчет температурного режима, произведенный М. А. Кагановым, установил условия, при которых можно пользоваться методом. Важнейшим улучшением конструкции следует считать замену окружающего верхний блок цилиндра из пластмассы медным цилиндром, который во время опыта поддерживается при температуре T_2 , равной температуре верхнего медного блока. С этой целью была введена дифференциальная термопара между блоком и цилиндром. Таким образом, отпадал главный источник ошибок и необходимость в основной поправке на получение верхним блоком тепла от окружающей среды.

Далее, мы ограничили область температур узким пределом между 0°C (тающий лед, в который погружен нижний цилиндр) и комнатной температурой. Количественные измерения проводились при разности температур между двумя блоками в $10\div 15^\circ\text{C}$. Это также уменьшало ошибки, связанные с обменом тела с окружением и позволяло относить теплопроводность κ к узкому интервалу температур.

Теория примененного нами нестационарного метода, а также элементарные представления о ходе охлаждения образца нижним блоком показывают, что только спустя некоторое время после начала опыта может установиться равномерный градиент температуры вдоль образца, позволяющий приравнять градиент у верхнего края образца $\left(\frac{\partial T_2}{\partial x}\right)_{x=L}$ к среднему градиенту $\frac{T_2 - T_1}{L}$. Только тогда можно вычислить теплопроводность κ образца по формуле:

$$\kappa = \frac{C_0 \frac{\Delta T_2}{\Delta t} L}{T_2 - T_1 s}. \quad (1)$$

Здесь, как и раньше, s — площадь поперечного сечения образца; L — его длина; C_0 — теплоемкость верхнего блока; T_1 и T_2 — температура нижнего и верхнего блоков, а Δt — промежуток времени между двумя последовательными отсчетами T_1 и T_2 .

Промежуток времени, в течение которого следует производить измерения, определяется следующим обстоятельством, вытекающим из опыта. Спустя 2—3 мин. $\frac{\Delta T_2}{\Delta t}$ становится пропорциональным $(T_2 - T_1)$, и это соотношение остается справедливым в течение дальнейших 5÷10 мин. На обоснование этого факта мы укажем позже.

Ошибки метода зависят от влияния побочных факторов. Если образец обладает большой теплопроводностью, превышающей несколько сотых кал/(град.·см·сек.), то особое значение приобретает добавочное тепловое сопротивление на контактах образца с обоими блоками. Оно состоит из сопротивления слюдяной прослойки толщиной в 10÷20 мк и слоя масла. Включение слюдяной пластинки необходимо, чтобы показания термоэлемента, измеряющего $(T_2 - T_1)$, не искажались термоэлектродвижущей силой образца, а масло улучшает контакт с образцом. Добавочное сопротивление контактов может быть определено измерением образца с хорошо известной теплопроводностью, например свинцового цилиндра. Добавочное сопротивление оказалось порядка 5 град.·сек./кал·см².

Сопротивление контакта зависит от качества шлифованных к блокам поверхностей образца, в особенности от присутствия завалов на границах. При хорошей шлифовке оно невелико. Сложив два одинаковых стержня из хорошо отполированного кристаллического кварца и смазав границу их раздела маслом, мы получили тепловое сопротивление лишь на 1 град.·сек./кал больше, чем сумма их сопротивлений.

В образцах малой теплопроводности большое значение приобретает передача тепла между блоками через воздух параллельно с передачей через образец.

В наших опытах нижний блок холоднее верхнего, поэтому воздушное пространство по линейным размерам сравнительно неве-

ливо, а температуры на одинаковых уровнях мало отличаются друг от друга, поскольку не следует ожидать заметного турбулентного конвективного теплообмена. Обмен тепла между блоками ограничивается теплопроводностью воздушного промежутка и лучеиспусканием окисленных поверхностей.

Когда приходится учитывать одновременно и тепловое сопротивление контактов, и передачу тепла через воздух, и излучение, вычисление удельной теплопроводности κ ведется в следующем порядке.

Из общего теплового потока $C_0 \frac{\Delta T_2}{\Delta t}$, переходящего в верхний блок, необходимо вычесть ту его часть Δq , которая поступает помимо образца:

$$\Delta q = \kappa_0 (T_2 - T_1) \frac{S_0 - s}{L} + K\sigma (T_2^4 - T_1^4) (S_0 - s). \quad (2)$$

Здесь κ_0 — удельная теплопроводность воздуха, равная $5.7 \cdot 10^{-5}$ кал/(град. · см · сек.); S_0 — площадь верхнего блока; s — площадь поперечного сечения образца; L — его длина; $\sigma = 1.38 \cdot 10^{-12}$ кал/(см² · сек. · град.⁴) — постоянная черного излучения; K — коэффициент лучеиспускания слабо окисленных поверхностей меди.

Приняв $(S_0 - s) = 2.5$ см², $L = 1$ см, $K = 0.3$, $T_1 = 273^\circ$ К и $T_2 = 283^\circ$ К, мы получим из формулы (2) поправку:

$$\Delta q = 1.5 \cdot 10^{-4} + 1.0 \cdot 10^{-4} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ кал/(град. · см · сек.)}$$

Учитывая, что формула (2) основана на предположениях о ламинарном потоке тепла в воздухе и на отсутствии других путей передачи тепла верхнему блоку, а также на произвольно принятом коэффициенте лучеиспускания поверхностей блоков, мы считаем, что она не может претендовать на большую достоверность. Поэтому предпочтительнее определять поправку на теплопередачу верхнему блоку непосредственно опытом. Для этого из пространства между блоками удаляется образец и наблюдается ход температуры T'_2 в верхнем блоке при некоторой разности температур $(T'_2 - T_1)$ между блоками.

Количество тепла, теряемого в этих условиях верхним блоком через воздушный промежуток за 1 сек., будет равно $C_0 \frac{\Delta T'_2}{\Delta t}$, а теплопроводность воздушного промежутка $K' = C_0 \frac{\Delta T'_2}{\Delta t} \frac{1}{T'_2 - T_1}$; при этом мы пренебрегаем тем обстоятельством, что обмен лучистой энергией пропорционален разности четвертых степеней $T_2^4 - T_1^4$. Поскольку разность температур невелика и изменяется лишь в пределах между 10 и 15° С, а вся лучистая энергия составляет лишь небольшую поправку в несколько процентов, такое допущение не вносит заметных ошибок.

Поток тепла через воздух при данной разности температур нельзя считать обратно пропорциональным расстоянию между блоками уже потому, что доля лучистой энергии не зависит от L . Поэтому измерения поправки K' производились при нескольких значениях L , и результаты наносились на график как функция L .

Площадь S_0 блока, передающая тепло в опыте без образца, отличается от площади $(S_0 - s)$, по которой происходит обмен тепла. Поэтому в присутствии образца поправку на теплопроводность воздушного промежутка следует определять как

$$K'(L) \frac{S_0 - s}{S_0}.$$

С учетом этой поправки теплопроводность образца вместе с промежуточной слюдой определится как

$$K = C_0 \frac{\Delta T_2}{\Delta t} \frac{1}{T_2 - T_1} - K'(L) \frac{S_0 - s}{S_0}. \quad (3)$$

Для того чтобы получить теплопроводность самого образца $K_{обр}$, необходимо знать тепловое сопротивление $1/K_0$ контактов и слюдяной пластинки.

С этой целью образец заменяется стерженьком из материала, удельная теплопроводность которого хорошо известна и достаточно велика, например из свинца с $\kappa_{Pb} = 0.08$ кал/(град. · см · сек.). При длине L_{Pb} и площади сечения S_{Pb} теплопроводность свинцового стержня

$$K_{Pb} = \kappa_{Pb} \frac{S_{Pb}}{L_{Pb}}.$$

Определив на опыте общую теплопроводность свинцового стержня вместе с контактами $K_{общ}$, мы можем определить тепловое сопротивление контактов $1/K$ как разность тепловых сопротивлений:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{общ}} - \frac{1}{K_{Pb}}.$$

Тепловое сопротивление обратно пропорционально площади его сечения. Поэтому при измерении образца с сечением в 1 см^2 добавочное сопротивление контактов составит:

$$\frac{1}{K_0} = S_{Pb} \frac{1}{K}.$$

При измерениях образцов с тепловым сопротивлением $1/K_{общ}$ разность температур $(T_2 - T)$ на образце составляет лишь часть общей разности температур $(T_2 - T_1)$ между блоками:

$$T_2 - T = (T_2 - T_1) \frac{\frac{1}{K_{общ}} - \frac{1}{K_{ос}}}{\frac{1}{K_{общ}}} = (T_2 - T_1) \left(\frac{K_{общ}}{K_{ос}} \right).$$

Вводя поправки как на теплоотдачу через воздушный промежуток между блоками, так и на тепловое сопротивление контактов, мы можем определить теплопроводность образца K по формуле:

$$K = \alpha \frac{s}{L} = C_0 \frac{\Delta T_2}{\Delta t} \frac{1}{(T_2 - T_1) \left(1 - \frac{K_{\text{обм}}}{K_{\text{ос}}}\right)} K' (L) \frac{S_0 - s}{S_0}. \quad (4)$$

Наконец, необходимо еще учесть неравномерное распределение температур вдоль образца, вызванное нестационарностью примененного метода. Температура T_2 верхнего блока непрерывно убывает в ходе измерения, тогда как температура нижнего блока T_1 остается практически постоянной. Поэтому часть потока тепла, проходящего между блоками, затрачивается на охлаждение образца.

Аналогично первой нашей статье [1] это обстоятельство, как показал М. А. Каганов, учитывается заменой C_0 на $(C_0 + 1/3c)$. Таким образом, для вычисления K мы получаем формулу:

$$K = \frac{\left(C_0 + \frac{1}{3}c\right) \frac{\Delta T_2}{\Delta t}}{(T_2 - T_1) \left(1 - \frac{K}{K_{\text{ос}}}\right)} - K' (L) \frac{S_0 - s}{S_0}. \quad (5)$$

Удельная теплопроводность:

$$\alpha = K \frac{L}{s}. \quad (6)$$

Формула (5) содержит основные поправки, учитывающие систематические ошибки метода. Однако неопределенность их вносит случайные ошибки.

Вычисленная величина K' теплопередачи к верхнему блоку, как оказалось, превышает измеренную. По-видимому, расчет не учитывает потока тепла к верхнему блоку, вызванного более теплой верхней частью прибора. В зависимости от внешней температуры и других неучитываемых условий в величину α может быть внесена ошибка до $1 \cdot 10^{-4}$ кал/(см. · град. · сек.).

С другой стороны, тепловое сопротивление контактов меняется в зависимости от качества пришлифованных поверхностей. И здесь следует допустить возможность ошибок в $1/K_0$ до $(0.5 \div 1)$ см · сек. · град./кал при многократном монтаже образца. Наконец, случайные погрешности вносит измерение линейных размеров образцов.

Первый источник ошибок заметно сказывается на результатах при малой теплопроводности порядка $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ кал/(град. × см · сек.), а второй — на образцах высокой теплопроводности порядка $10^{-1} \div 10^{-2}$ кал/(град. · см · сек.). Ошибка при определении размеров плохо оформленных образцов может достигать до 2—5%.

Значения ошибок в определении удельной теплопроводности χ , полученные в многочисленных измерениях на материалах с хорошо известной теплопроводностью, с соблюдением указанных выше условий показаны в таблице. Средняя ошибка измерения была меньше указанных величин. Повторяемость при измерении того же образца значительно выше порядка 2%.

χ , кал/(град. · см · сек.)	Ошибка измерения, %	χ , кал/(град. · см · сек.)	Ошибка измерения, %
$1 \cdot 10^{-3}$	<10	$2 \cdot 10^{-2}$	<5
$2 \cdot 10^{-3}$	<5	$5 \cdot 10^{-2}$	<7
$5 \cdot 10^{-3}$	<3	$1 \cdot 10^{-1}$	<10

Таким образом, в пределах $\chi=2 \cdot 10^{-3}$ и $\chi=5 \times 10^{-2}$ кал/(град. × см · сек.) применяемый нами метод и прибор оказались вполне надежными и достаточно точными средствами измерения теплопроводности; вносимые измерениями ошибки не превышали разброса в свойствах самих образцов. В случае необходимости приведенный в таблице предел ошибок может быть уменьшен.

Проверка метода производилась систематически по измерениям аморфного и кристаллического кварца и свинца.

Описанная несколько измененная конструкция прибора представлена на рисунке. Отметим новые элементы в этой конструкции прибора. Для удобства установки образцов и проверки их хорошего прилегания к обоим медным блокам, окружающим образец, медный цилиндр снабжен двумя захлопывающимися во время измерения дверцами. Открывая их, можно видеть положение образца в приборе.

Верхний блок прижимается с помощью тонкого стерженька из пластмассы с медным шаровым шарниром. Это создает возможность хорошего контакта образца с обоими блоками даже в том случае, когда плоские поверхности образца не вполне параллельны. Существенно необходима, однако, плоская поверхность без завалов у краев, так как в свободном зазоре у краев сопротивление образца изменяется за счет масла. Это обстоятельство имеет серьезное значение для образцов большой теплопроводности. Впрочем, для образцов с $\chi \leq 1 \cdot 10^{-2}$ кал/(град. · см · сек.) этот источник ошибок теряет свое значение.

Цилиндр, отделенный от нижнего блока фарфоровой прослойкой, обычно охлаждается быстрее, чем верхний блок, и его приходится подогревать, чтобы поддерживать равенство его температур с верхним блоком. Строгое соблюдение этого требования имеет значение при измерении образцов малой теплопроводности.

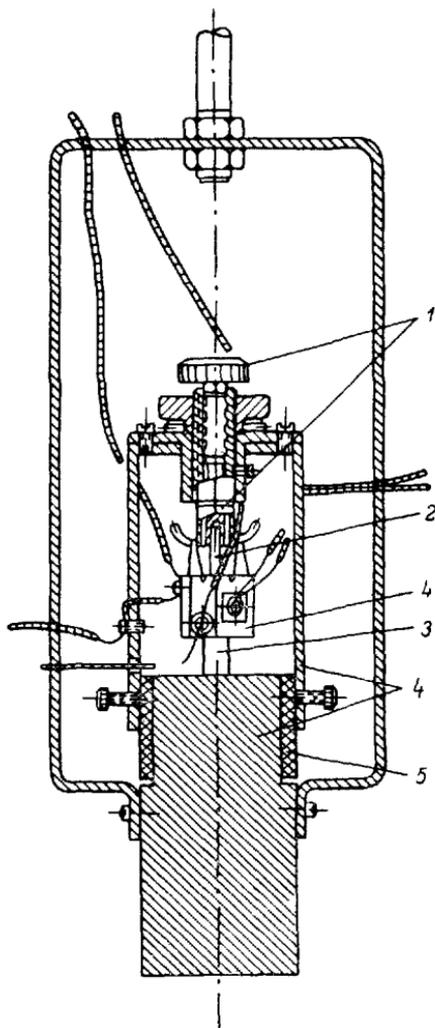
В течение рабочего дня прибор позволяет измерить значительное число образцов с полной уверенностью, что ошибки измерения не превышают приведенных выше значений.

Как уже указывалось, вычисление теплопроводности по описанному методу может производиться лишь в течение определенного промежутка времени τ . В наших измерениях правильный промежуток времени мы выбрали эмпирически, измеряя отношение $\frac{\Delta T_2}{\Delta t}$ и $(T_2 - T_1)$. Производя отсчеты через 30 сек., мы видели, что начиная с 2 мин. после погружения в лед нижнего блока в течение дальнейших $10 \div 20$ отсчетов $\frac{\Delta T_2/\Delta t}{T_2 - T_1}$ оставалось неизменным в пределах точности отсчета. Среднее из полученных значений $\frac{\Delta T_2/\Delta t}{T_2 - T_1}$ мы и брали за основу расчета теплопроводности.

Однако для обоснования метода необходимо произвести полный теплотехнический расчет. Глебов, проведя такой расчет, показал, что при определенных допущениях о потерях тепла турбулентной конвекцией и при больших значениях $(T_2 - T_1)$, получающихся при погружении нижнего блока в жидкий воздух, ошибки метода могут вырасти настолько, что делают его практически непригодным для измерений.

По нашей просьбе М. А. Каганов произвел анализ метода применительно к реальным условиям наших измерений. Этот вывод изложен в статье [2]. Здесь мы приводим основной результат этого анализа, пренебрегая тепловыми потерями в окружающую среду образца и верхнего блока.

В этих предположениях расчет Каганова требует, чтобы τ лежало в пределах:



Усовершенствованная конструкция прибора для измерения теплопроводности полупроводников.

Продольный разрез: 1 — латунь; 2 — плексиглас; 3 — образец; 4 — медь; 5 — фарфор.

$$\frac{\ln 2}{\pi^2} \frac{L^2}{K} < \tau < \frac{C_0}{c} \frac{L^2}{k},$$

где $k = \frac{\chi}{c\rho}$ — температуропроводность образца; c — теплоемкость 1 г вещества, а ρ — его плотность. Считая $L \cong 1$ см, $C_0/c \cong 10$, $k \cong \chi/0.4$, получим:

$$0.09 \frac{1}{\chi} < \tau < 4 \frac{1}{\chi}.$$

При наименьших значениях $\chi = 10^{-3}$ кал/(град. · см · сек.) 90 сек. $< \tau < 4000$ сек.

Этот вывод находится в хорошем согласии с данными наших наблюдений. Как мы уже указывали, для образцов с теплопроводностью в несколько тысячных кал/(град. · см · сек.) уже через 2 мин. после погружения в лед нижнего блока отношение $\frac{\Delta T_2/\Delta t}{(T_2 - T_1)}$ устанавливалось постоянным в пределах ошибок наблюдения на протяжении следующих 5–7 мин., в течение которых производились измерения. Среднее из значений $\frac{\Delta T_2/\Delta t}{(T_2 - T_1)}$ вносилось в формулу, определяющую χ с упомянутой поправкой на теплопотери.

Для хорошо проводящих материалов $\Delta T_2/\Delta t$ настолько велико, что приходится сокращать интервал времени Δt до 15 сек. и начинать опыт вскоре после охлаждения нижнего блока. Постоянство отношения $\frac{\Delta T_2/\Delta t}{(T_2 - T_1)}$ на протяжении всего используемого для измерений времени служит критерием для выбора пределов времени τ .

Принципиальные преимущества имеет прибор, в верхнем блоке которого заключена электрическая грелка, поддерживающая в этом блоке постоянную комнатную температуру. Ту же температуру имеют внешний цилиндр и все остальные части прибора, за исключением погруженного в тающий лед нижнего блока и образца. Вскоре после того как нижний блок принимает температуру 0°C , в приборе создаются стационарные условия. Охлаждение верхнего блока, вызываемое образцом, компенсируется ежесекундно выделяемой в нем электрической энергией $I^2 R$, где R — сопротивление обмотки печи, а I — сила тока, подбираемая с таким расчетом, чтобы температура верхнего блока не изменялась. Спустя некоторое время ток станет постоянной величиной. Тогда

$$I^2 R = 4.19\chi (T_2 - T_1) \frac{s}{L}.$$

Как и раньше, для образцов большой теплопроводности поправки следует внести на добавочное тепловое сопротивление контактов, а при образцах малой теплопроводности — на добавочную теплопроводность воздушной прослойки между блоками

и на обмен лучистой энергией между поверхностями блоков. Обе эти поправки легко устанавливаются соответствующими опытами, а окончательный результат проверяется на образцах известной теплопроводности.

Такой прибор изготовлен, но еще не испытан.

Л и т е р а т у р а

1. Иоффе А. В., Иоффе А. Ф. ЖТФ, 22, 2002, 1952.
2. Каганов М. А. ЖТФ, 28, 2364, 1958.

Работа (совместная с А. В. Иоффе) опубликована в ЖТФ, 28, 2357—2363, 1958. В ней получила дальнейшее развитие методика измерения теплопроводности, предложенная авторами ранее (см. ЖТФ, 22, 2005, 1952). Описывается усовершенствованная конструкция прибора, дан анализ погрешностей и представлена уточненная методика расчета теплопроводности.

— 1959 —

ДВА МЕХАНИЗМА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Связь теплопроводности со средней длиной свободного пробега фононов выражается формулой Дебая:

$$\kappa = \frac{1}{3} cv\bar{l},$$

где c — теплоемкость 1 см^3 ; v — скорость звука, а вместо $1/4$ принята, как в кинетической теории газов, $1/3$. Величина c не сильно отличается от $0.4 \text{ кал}/(\text{град} \cdot \text{см}^3)$, а v для полупроводников составляет обычно от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$. Таким образом, с точностью до нескольких десятков процентов $\bar{l} = 3 \cdot 10^{-5} \kappa$.

В таких полупроводниках, как Vl_2Te_3 , где $\kappa \approx 3 \times 10^{-3} \text{ кал}/(\text{град} \cdot \text{см} \cdot \text{сек})$, $\bar{l} \approx 10^{-7} \text{ см}$, а $\lambda = (0.5-2) \cdot 10^{-7}$, т. е. \bar{l} , λ и a — все одного порядка, а во многих твердых растворах длина свободного пробега \bar{l} снижается до $(1-2) a$.

Наконец, измерение теплопроводности кристаллов, аналогичных In_2Te_3 с большим числом незанятых узлов решетки, приводит к еще меньшим значениям κ . Так, А. В. Иоффе определила, что для Ga_2Se_3 и для других представителей этой группы значения κ лежат между $1 \cdot 10^{-3}$ и $1.5 \cdot 10^{-3}$. Здесь уже $\bar{l} < a$.

В отличие от спектра скоростей электронов, напоминающего распределение скоростей молекул в газе, основная масса тепловых колебаний приходится на короткие волны, и часто эти колебания группируются вокруг двух-трех максимумов. Эту часть спектра правильнее описывать несколькими размытыми частот-

тами, соответствующими этим максимумам, а не дебаевским спектром сплошной среды. Разумеется, всегда, наряду с почти дискретными колебаниями, в теле имеются и упругие волны с непрерывным спектром. Но, например, в кубической решетке число колебаний с длиной стоячей волны меньше $3a$ составляет свыше 75% всех собственных колебаний кристалла. Положение изменяется с переходом к низким температурам, когда длинноволновые фононы преобладают. Эти фононы обладают гораздо большими длинами свободных пробегов, чем преобладающие при высоких температурах колебания большой частоты. Именно эти волны взаимодействуют со свободными зарядами и рассеивают их. Вполне разумно будет разбить тепловой спектр на две части: длинноволновую с $\lambda > 2 \cdot 10^{-7}$ см и коротковолновую, которую можно заменить двумя-тремя длинами волн, соответствующими наименьшим стоячим волнам в $(5 \text{ и } 10) \cdot 10^{-8}$ см с малой групповой скоростью.

Если вычесть ту часть теплопроводности κ_{ph} , которая обязана длинноволновым фононам с $\lambda > 3na$, то для средней длины пробега \bar{l} остальных колебаний мы получим во многих полупроводниках с $\kappa < 5 \cdot 10^{-3}$ кал/(град.см.сек.) значения \bar{l} , соответствующие одной-двум постоянным решетке. Например, по измерениям А. В. Иоффе и Е. Д. Девятковой для Ga_2Se_3 и аналогичных материалов с $\kappa \simeq (1-2) \cdot 10^{-3}$, средняя длина пробега \bar{l} преобладающих в их тепловом спектре колебаний составляет лишь $(1-3) \cdot 10^{-8}$ см. Она меньше постоянной a решетки, составляющей $\sim 5 \cdot 10^{-8}$. Передачу тепла такими колебаниями придется приписать в основном обмену квантами энергии между соседними атомами. Действительно, такой механизм теплопроводности проявляется в иной зависимости от температуры. В то время как рассеяние фононов, очевидно, растет, а связанная с фононами теплопроводность убывает с ростом температуры, теплопроводность Ga_2Se_3 мало изменяется во всем интервале от 90 до 430° К, чего и следовало ожидать от передачи энергии отдельными атомами. Вспомним, что теплопроводность стекол и аморфных материалов, как давно уже известно, несколько возрастает с температурой и что в стеклах оценка средней длины пробега фононов приводит к значениям, близким к расстояниям между молекулами.

Хорошо известно, что рассеяние фононов связывается с ангармоничностью тепловых колебаний. Сквозь гармонически колеблющуюся кристаллическую систему атомов фононные волны проходили бы без сопротивления. Без ангармоничности теплопроводность была бы бесконечно большой; считается, что она тем меньше, чем сильнее выражена ангармоничность, которая вызывает связь между фононами.

Механизм влияния ангармоничности тепловых колебаний на распространение тепла особенно нагляден в тех случаях, когда теплопроводность можно приписать передаче энергии от одного атома к другому на расстоянии порядка нескольких соседних ячеек.

Ангармоничные колебания возникают тогда, когда сила упругости растет непропорционально расстоянию от положения равновесия. Тогда частота колебаний зависит от амплитуды. Соседние атомы, участвуя в статистическом тепловом движении, будут обладать в данный момент времени разными амплитудами, а следовательно, и разными частотами. Чем больше различие частот колебаний, чем дальше они от резонанса, тем меньше вероятность обмена кванта энергии между ними. Нельзя ли связать уменьшение вероятности перехода квантов и уменьшение теплопроводности с нарушением резонанса, вызванным ангармоничностью тепловых колебаний при сильной связи между соседними атомами?

Накопленный до сих пор опытный материал относится преимущественно к средним длинам пробегов фононов от 10 до 100 периодов решетки, что оправдывает применение привычной картины рассеяния фононов. Малость же длины волны основной массы фононов проявляется лишь в оценке вероятности рассеяния на мелких дефектах.

Представляла бы несомненный интерес разработка теории теплопроводности как передачи энергетических квантов от ячейки к ячейке кристалла с учетом ангармоничности колебаний и нарушения резонанса. Можно найти немало веществ и температурных условий, где такие процессы играют заметную роль в механизме распространения тепла. Небезынтересно было бы также рассмотреть влияние ангармоничности тепловых колебаний на рассеяние электронных волн.

Работа опубликована в ФТТ, 1, 160—161, 1959. Рассматриваются и сравнительно оцениваются два механизма теплопроводности: волновой (фононный) и теплопроводность за счет обмена квантами энергии между соседними атомами.

— 1960 —

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ВВЕДЕНИЕ

Качество термоэлементов тем выше, чем больше отношение подвижности зарядов к фононной теплопроводности материала. Учитывая, что рассеяние зависит от соотношения длины волны с размерами рассеивающих дефектов и что длины волн электронов на порядок больше длин волн основных фононов, мы предложили использовать твердые растворы с атомно-дисперсными центрами рассеяния [1]. Действительно, при замене полупроводниковых

материалов их твердыми растворами теплопроводность снизилась гораздо сильнее, чем подвижность.

Можно также ожидать, что при достаточной концентрации примесей, приближающейся к 50%, фононная теплопроводность упадет до весьма малых значений.

Настоящая статья посвящена выяснению на широком опытном материале основных закономерностей теплопроводности-твердых растворов полупроводников и в особенности вопросу о рассеянии фононов примесями.

ПОСТАНОВКА ОПЫТОВ

В полупроводниках следует отделять фононную часть теплопроводности $\kappa_{\text{фон}}$ от электронной $\kappa_{\text{эл}}$; $\kappa = \kappa_{\text{фон}} + \kappa_{\text{эл}}$. Нас интересовала первая из них, вторая же тесно связана с электропроводностью σ ($\kappa_{\text{эл}} = L\sigma$).

Соотношение $\kappa_{\text{эл}}/\sigma$ превышает величину L , когда появляются носители обоих знаков в связи с собственной проводимостью полупроводника. Кроме того, при низких температурах может сказываться увлечение фононов электронами, а при высоких — перенос тепла от горячего электрода к холодному путем лучеиспускания. Все эти явления неоднократно наблюдали и изучали [2]. В тех температурных условиях (вблизи 280° К), в которых производились описываемые опыты, влияние их было ничтожно мало.

Что же касается зависимости теплопроводности твердых растворов от температуры, то Е. Д. Девяткова на примере (PbTe + PbSe) показала, что теплопроводность убывает с ростом температуры тем слабее, чем больше концентрация. Относительное влияние примесей поэтому тем больше, чем ниже температура.

Ранее нами была измерена зависимость теплопроводности от концентрации в растворах, представляющих интерес для термоэлементов и обладавших соответственно значительной электропроводностью: PbTe—PbSe, HgTe—HgSe, Bi₂Te₃—Bi₂Se₃, Bi₂Te₃—Sb₂Te₃, PbTe—SnTe.

За предоставление их для наших измерений мы благодарны Т. С. Ставицкой, Л. М. Сысоевой, Г. Н. Гордяковой и Г. В. Коккош.

Вычисление электронной части теплопроводности требовало сведений о положении химического потенциала для определения степени вырождения зарядов (мы судили о ней по термоэлектродвижущей силе); кроме того, нужно было знать механизм рассеяния зарядов для получения постоянной r в законе Видемана—Франца

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{k^2}{e^2} (2 + r) T \sigma = L \sigma,$$

когда заряды не вырождены.

При всех условиях порядок величины $L = \kappa_{\text{вд}} / \sigma$ около 10^{-6} , если измерять κ в кал/(град.·см·сек.), а σ в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Поэтому в тех случаях, когда $\sigma < 100 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\kappa_{\text{вд}} < 10^{-1}$ кал/(град.·см·сек.); точность же наших измерений не превышала 10^{-4} кал/(град.·см·сек.). Поэтому в дополнение к указанным выше системам мы выбрали ряд полупроводников с большими запрещенными зонами ΔE_0 и с настолько малыми значениями σ и $\kappa_{\text{вд}}$, что измеренную теплопроводность κ можно было приравнять к интересующей нас величине $\kappa_{\text{фон}}$. Полупроводники ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe — изоморфны, обладают близкими постоянными решетки и одинаковой природой химических связей. Можно было ожидать, что они образуют между собой твердые растворы. Некоторые из них описаны в литературе [3]. П. В. Усачеву с сотрудниками удалось получить также и другие из упомянутых твердых растворов в пределах концентраций от 0 до 100%. Все они обладали кубическими решетками, теплопроводность которых не зависит от кристаллографического направления.

Подробные данные об их изготовлении будут опубликованы отдельно. Здесь мы приводим только те их свойства, которые связаны с поставленной нами задачей.

Каждое из исходных веществ растиралось в мелкий порошок, тщательно смешивалось в нужных пропорциях, спрессовывалось под давлением 2—5 т на 1 см^2 при температурах порядка 300°C , а затем многократно отжигалось при все более высоких температурах, пока не достигались устойчивые значения теплопроводности. Степень дисперсности и однофазность раствора проверялись с помощью рентгеновского анализа.

Теплопроводность образцов измерялась описанным ранее методом [4]. О пористости полученных образцов можно было судить по их плотности.

На рис. 1 показано изменение теплопроводности твердых растворов ZnTe—CdSe по мере их отжига. Кривая 1 получена после отжига в течение 10 час. при 450°C и 8 час. при 650°C . Кривая 2 — после 20 час. при 900°C и кривая 3 — после дальнейших 20 час. при 900°C . Резкие искажения в плавном ходе зависимости κ от концентрации c обыкновенно исчезали в ходе отжига. Нам ни разу не удалось обнаружить в образцах отступлений, которые

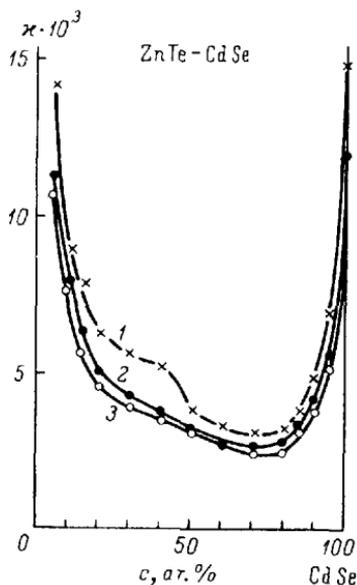


Рис. 1.

определенно указывали бы на образование химических соединений или упорядоченной структуры.

Приведенные ниже измерения теплопроводности κ относятся к однофазным твердым растворам. Некоторые отступления наблюдались лишь в системах из четырех различных атомов ZnTe—CdSe (рис. 1).

В то время как следовало ожидать, что твердые растворы, получаемые от замены 50% ZnSe на CdTe и от внесения 50% CdSe в ZnTe, окажутся одинаковыми статистическими атомно-диспергированными твердыми растворами четырех атомов Zn, Cd, Se, Te, рентгенографический анализ обнаружил в CdSe, внесенном в ZnTe, присутствие небольших включений CdTe и других групп. Возможно, что неполная атомная дисперсность несколько исказила результаты измерений этой системы.

ВЫВОДЫ ОТНОСИТЕЛЬНО МЕХАНИЗМА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Еще в 1912 г. Дебай, а позднее, в 1929 г., Пайерлс показали, что фононную часть теплопроводности можно выразить в виде:

$$\kappa_{\text{фон}} = \frac{1}{3} C v_{\text{гр}} \bar{l} = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\text{макс}}} \frac{\partial C}{\partial \omega} v_{\omega} l_{\omega} d\omega, \quad (1)$$

где C — теплоемкость 1 см^3 ; $v_{\text{гр}}$ — групповая скорость фононов; \bar{l} — длина свободного пробега фононов; ω — частота колебаний фононных волн.

Поскольку мы имели дело с температурами, превышающими температуру Дебая, даже в тех случаях, когда теплоемкость C не была непосредственно измерена, она могла быть определена с достаточной точностью по закону Дюлонга и Пти.

Гораздо сложнее оказался вопрос о групповой скорости $v_{\text{гр}}$ фононов. Не всегда очевидно, в какой степени участвуют в переносе тепла и в рассеянии фононных волн отдельные ветви спектра тепловых колебаний, в частности участвуют ли и насколько колебания оптических ветвей. Что касается продольной и двух поперечных ветвей акустического спектра, то их групповую скорость можно с уверенностью приравнять фазовой скорости ультразвука только при больших длинах волн. Вообще же нужно знать спектр тепловых колебаний $G(\omega)$ и кривую дисперсии $\omega = f(k)$, где ω — частота, а k — волновой вектор фонона; тогда

$$v_{\text{гр}} = \frac{\partial \omega}{\partial k}.$$

Для германия удалось расшифровать тепловой спектр при посредстве нейтронного анализа [5]. Оказалось, что только его продольная акустическая ветвь сохраняет значения $v_{\text{гр}}$, близкие к $v_{\text{фон}}$, до сравнительно высоких частот; групповая же скорость

поперечных акустических волн падает почти до нуля, начиная с $\omega \simeq \omega_{\text{макс}}/2$. Еще меньшее участие в переносе тепла принимают оптические ветви. Грубый подсчет приводит к выводу, что средняя групповая скорость $\bar{v}_{\text{гр}}$ для германия в 4—5 раз меньше средней фазовой скорости тепловых волн $\bar{v}_{\text{фаз}}$. В случае алюминия это отношение близко к 1.5.

Для материалов, с которыми мы имели дело, спектры и кривые дисперсии тепловых колебаний не измерены, и соотношение $\bar{v}_{\text{гр}}/\bar{v}_{\text{фаз}}$ остается неизвестным. Обозначим его коэффициентом α . Тогда удельную теплопроводность можно будет выразить через α :

$$\kappa_{\text{фон}} = \frac{1}{3} C \alpha \bar{v}_{\text{фаз}} \bar{l}. \quad (2)$$

За отсутствием каких-либо других сведений мы будем считать α не зависящим от концентрации c , но оно, вероятно, зависит от отношения атомных весов элементов, образующих полупроводник.

Примеси, внося дополнительное рассеяние фононов, прежде всего снижают величину \bar{l} . Чтобы вычислить $\bar{l}(c)$, следует, однако, знать α и учесть изменения, вносимые примесями в C и v . Их влияние на C определяется изменением числа атомов в 1 см^3 и связано с постоянной a кристаллической решетки. Зависимость C от концентрации невелика. Фазовая же скорость звука $v_{\text{фаз}}$ непосредственно измерялась для растворов разной концентрации. В качестве примера приведем для системы ZnTe—CdTe значения продольной v_{\parallel} и поперечной v_{\perp} скоростей звука в единицах 10^5 см/сек. (табл. 1).

Таблица 1

Скорость звука	с, ат. % CdTe								
	0	10	20	40	50	60	70	90	100
v_{\parallel}	3.72	3.37	3.10	3.05	3.00	2.95	2.98	3.08	3.09
v_{\perp}	2.00	1.85	1.75	1.68	1.60	1.57	1.55	1.53	1.52
$v_{\text{ср}}$	2.57	2.36	2.2	2.14	2.07	2.05	2.03	2.04	2.05

Среднее значение v (как при вычислении температуры Дебая) определялось по формуле:

$$v_{\text{ср}} = \frac{v_{\parallel} + 2v_{\perp}}{3}.$$

МАЛЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ

Рассеяние фононов в чистом веществе определяется средней длиной пробега l_0 , соответствующей числу центров рассеяния на единице пути фононов $n_0 = 1/l_0$. За один центр рассеяния мы

принимая такое нарушение прямолинейного движения фононов, которое делает направление импульса после столкновения не зависящим от его направления до столкновения. Условимся считать поперечное сечение такого центра рассеяния за единицу.

В 1 см^3 вещества вносится N атомов примеси, статистически равномерно распределенных среди N_0 атомов основного вещества; выраженное же в принятых нами единицах поперечное сечение рассеяния каждого внесенного атома примеси обозначим через s , тогда число центров рассеяния n , встречаемых фононами на единице пути, возрастает по сравнению с чистым веществом в

$$\frac{n}{n_0} = \frac{n_0 + Ns}{n_0} = 1 + \frac{Ns}{n_0} \text{ раз.}$$

Обозначим еще концентрацию раствора $N/N_0 = c$, а постоянную решетки кристалла через a так, что $N_0 a^3 = 1$. Расчет относится к кубическим решеткам с плотно упакованными атомами. Тогда

$$\frac{n}{n_0} = \frac{\bar{l}_0}{\bar{l}_c} = \frac{(\alpha \bar{v}_{\text{фаз}} C)_c}{(\alpha \bar{v}_{\text{фаз}} C)_0} \frac{x_0}{x_c}.$$

Так как α , $v_{\text{фаз}}$ и C мы можем считать слабо зависящими от концентрации c , то с достаточным приближением можно принять:

$$\frac{n}{n_0} = \frac{\bar{l}_0}{\bar{l}} = \frac{x_0}{x} = 1 + \frac{Ns}{n_0} = 1 + cN_0 s \bar{l}_0 = 1 + \frac{cs \bar{l}_0}{a^3} = 1 + c \frac{s}{a^2} \frac{\bar{l}_0}{a}. \quad (3)$$

Здесь \bar{l}_0/a выражает среднее число периодов решетки, проходимых фононом без столкновений в чистом веществе, а s/a^2 — отношение площади поперечного сечения рассеяния примесного атома к площади элементарной ячейки кристалла. При этом мы выражаем сечения рассеяния в тех же единицах, которые были приняты для рассеяния на фононах и дефектах в чистом веществе.

Поскольку \bar{l}_0 может быть определено из уравнения (2) с точностью до множителя α :

$$\alpha \bar{l}_0 = \frac{3x_0}{Cv_{\text{фаз}}}, \quad (2a)$$

уравнение (3) дает возможность измерить s/a^2 или, точнее, $\frac{s v_{\text{фаз}}}{a^2 v_{\text{гп}}}$:

$$\frac{s}{a^2} = \frac{1}{c} \left(\frac{x_0}{x} - 1 \right) \frac{Cv_{\text{фаз}} a}{3x_0}. \quad (3a)$$

БОЛЬШИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Простейшей формулой, выражающей зависимость физических свойств раствора от концентрации его компонентов, можно считать формулу, примененную Нордгеймом для описания удельного электрического сопротивления сплавов. В применении к тепловому сопротивлению ее можно написать в виде:

$$K = [K_1 + S_2(1 - c)]c + [K_2 + S_1c](1 - c), \quad (4)$$

или

$$K = K_1 c + K_2 (1 - c) + (S_1 + S_2) c (1 - c). \quad (4a)$$

Здесь K — тепловое сопротивление раствора концентрации c ; K_1 и K_2 — тепловые сопротивления компонентов; S_1 и S_2 — величины, характеризующие рассеяние, вносимое каждым из компонентов.

Как видно из (4a), величины S_1 и S_2 неразделимы и входят в формулу только в виде суммы $(S_1 + S_2)$. Механическая смесь компонентов в зависимости от их соотношения должна вызвать

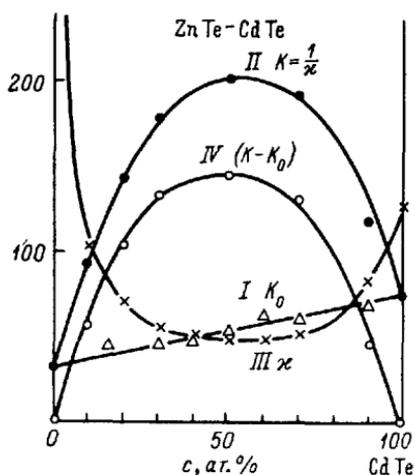


Рис. 2.

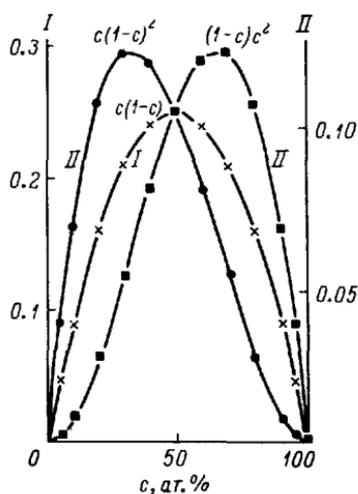


Рис. 3.

тепловое сопротивление K_0 , зависимость которого от c выражается прямой линией:

$$K_0 = K_1 c + K_2 (1 - c), \quad (5)$$

тогда как твердый раствор атомной дисперсии создает добавочное сопротивление:

$$K - K_0 = (S_1 + S_2) c (1 - c). \quad (6)$$

Рис. 2, относящийся к твердому раствору ZnTe—CdTe, подтверждает пригодность формулы (4).

Прямая I, проходящая через точки, отмеченные треугольниками, дает ход теплового сопротивления смеси различных концентраций; она соответствует величине $K_0(c)$, а кривая II — значениям $K(c)$. Кривая III представляет ход $1/K = \alpha(c)$, а нанесенные кружками значения кривой IV относятся к выражаемым формулой (6) величинам $(K - K_0)$. Именно эта разность $(K - K_0)$ и характеризует образование твердого раствора.

Как и следует из (6), кривая IV приблизительно симметрична относительно $c=0.5$. Это значит, что рассеяние, вносимое атомом Cd, заменяющим Zn, и атомом Zn, заменяющим Cd, не может

быть разделено, поскольку мы описываем ход теплового сопротивления формулой (4а), в которой рассеяние при всех концентрациях определяется одной величиной $S = S_1 + S_2$. Согласно (6) и (4а):

$$\left. \frac{\partial (K - K_0)}{\partial c} \right|_{c=0} = - \left. \frac{\partial (K - K_0)}{\partial c} \right|_{c=1} = S_1 + S_2 = S$$

и

$$K_{c=0.5} = \frac{K_1 + K_2}{2} + 0.25S, \quad K_{c=0.5} \neq K_{\text{макс}}, \quad (6a)$$

но максимум величины $(K - K_0)$ имеет место при $c=0.5$. Однако такое согласие с формулами (4) и (6а) получается не для всех

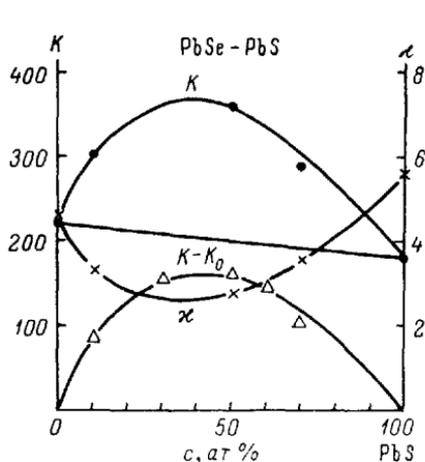


Рис. 4.

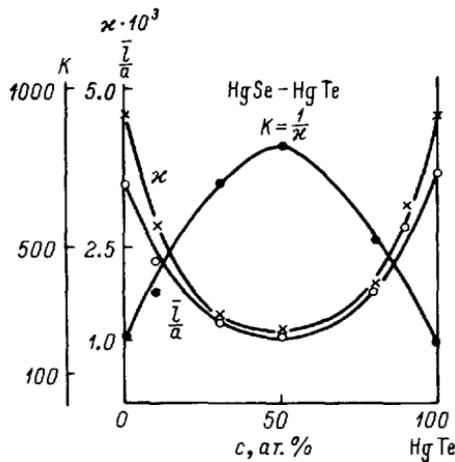


Рис. 5.

изученных растворов. В иных случаях кривая, дающая $(K - K_0)$, оказывается асимметричной.

Ближайшее усложнение формулы (4), учитывающее различие в рассеяниях, вносимых атомами двух компонентов в тепловое сопротивление раствора, можно представить следующим уравнением:

$$K = K_1c + K_2(1 - c) + S_2c^2(1 - c) + S_1c(1 - c)^2, \quad (7)$$

в котором рассеяние, вызываемое атомом примеси, растет с концентрацией.

Формула (7), в отличие от (4), приводит к следующим отношениям, различным для $c=0$ и $c=1$:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial K}{\partial c} \right)_{c=0} &= (K_1 - K_2) + S_1, & \left. \frac{\partial (K - K_0)}{\partial c} \right|_{c=0} &= S_1, \\ \left(\frac{\partial K}{\partial c} \right)_{c=1} &= (K_1 - K_2) - S_2, & \left. \frac{\partial (K - K_0)}{\partial c} \right|_{c=1} &= -S_2, \end{aligned} \right\} \quad (7a)$$

$$K_{c=0.5} = \frac{K_1 + K_2}{2} + 0.125(S_1 + S_2), \quad \text{но } K_{c=0.5} \neq K_{\text{макс}}.$$

На рис. 3 показан ход как $c(1-c)$, так и $c^2(1-c)$ и $c(1-c)^2$.

В отличие от формулы (6), где $(K-K_0)$ симметрично относительно $c=0.5$, формула (7) приводит к асимметричному положению $(K-K_0)$ вправо или влево от $c=0.5$ в зависимости от того, какое значение S_1 или S_2 больше. В частности, для твердого раствора (PbSe—PbTe) $\frac{S_1}{S_2} \cong 1.6$.

На рис. 4—7 приведены результаты измерений удельной теплопроводности κ некоторых твердых растворов в зависимости от концентрации c . Эти данные обозначены крестиками. Значения тепловых сопротивлений $K=1/\kappa$ нанесены точками, а вычисленные из этих данных и из значений скорости звука $v_{\text{фав}}$ средние

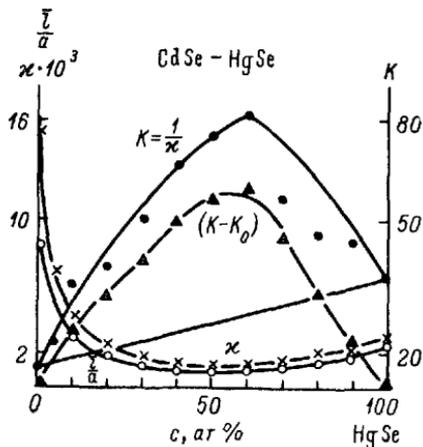


Рис. 6.

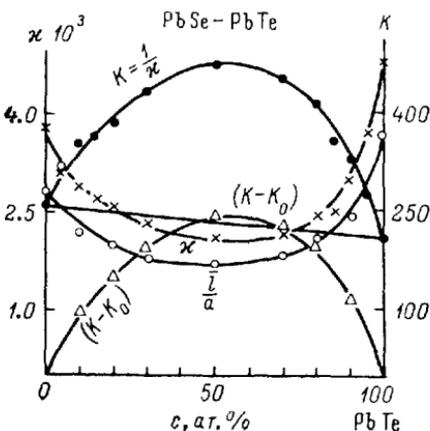


Рис. 7.

длины свободных пробегов фононов, выраженные в постоянных решетке $\alpha \frac{\bar{l}}{a}$, отмечены кружками. Треугольниками нанесены значения величины $K-K_0$.

В большей или меньшей степени симметрия кривых $(K-K_0) = f(c)$ наблюдается на рис. 2 и 5, но в системах, нанесенных на рис. 4, 6 и 7, формула (6) приводит к неправильным результатам; к ним лучше применима формула (7). Впрочем, отступление от формулы (6) в случае CdSe могло быть вызвано частичным переходом растворов из кубической в гексагональную решетку при больших концентрациях CdSe, порядка 80—100%.

Хорошей проверкой пригодности формул (6) и (7) может служить вытекающая из них количественная связь между $\frac{\partial (K-K_0)}{\partial c}$ при $c=0$ и $c=1$ и величиной $K_{c=0.5}$.

Измеряя рост теплового сопротивления при малых концентрациях, мы определяем (S_1+S_2) в формуле (6) или S_1 и S_2 в формуле (7), а по ним вычисляем $K_{c=0.5}$. В табл. 2 вычисленные значения

Т а б л и ц а 2

Твердый раствор	$S_1 + S_2$	$K_1 + K_2$	$K_{c=0,5}$		$\Delta K, \%$
			вычислен- ные	наблюден- ные	
ZnTe+CdTe	500+550	35+78	190	205	- 7
ZnTe+ZnSe	360+300	32+36	116	126	- 8
HgSe+HgTe	1600+2400	210+240	730	810	-10
PbTe+PbSe	750+1200	260+210	479	475	+ 1
PbTe+SnTe	600+1000	210+130	370	400	- 7
ZnSe+CdTe	200+1050	75+35	330	325	+ 1
ZnTe+CdSe	700+850	45+96	390	410	- 5

$K_{c=0,5}$ сопоставлены с наблюдаемыми на опыте. Расхождения между S_1 и S_2 , а также между вычисленными и наблюдаемыми значениями $K_{c=0,5}$, хотя и не велики, но носят систематический характер.

Для вычисления поперечного сечения рассеяния, вызванного различными примесями замещения, мы исходили из измерений теплопроводности чистых веществ и растворов, заключающих 10% примеси. Хотя примесь в 19% нельзя считать малой, но опыт показал, что различие величин $\frac{1}{c} \left(\frac{x_0}{x} - 1 \right)_{c=0,1}$ и $\frac{1}{c} \left(\frac{x_0}{x} - 1 \right)_{c=0,05}$ оставалось всегда в пределах ошибок наблюдения.

В табл. 3 приведены: 1) исходное вещество; 2) вводимая примесь замещения; 3) $x_0 \cdot 10^3$; 4) $x_{c=0,1} \cdot 10^3$; 5) $\frac{1}{c} \left(\frac{x_0}{x} - 1 \right)$; 6) теплоемкость 1 см³ исходного вещества C , кал·град.⁻¹·см⁻³; 7) фазовая скорость звука исходного вещества $v_{\text{фаз}} \cdot 10^{-5}$, см/сек.; 8) период кристаллической решетки исходного вещества $a \cdot 10^8$, см; 9) средняя длина пробега l_0 фононов в исходном веществе, выраженная в постоянных решетки a , умноженная на отношение средней групповой скорости фононов к их фазовой скорости $\alpha = \frac{v_{\text{гр}}}{v_{\text{фаз}}}$; 10) поперечное сечение рассеяния примесного атома замещения, выраженное в площадях элементарной ячейки a^2 и умноженное на $\frac{1}{\alpha} = \frac{v_{\text{фаз}}}{v_{\text{гр}}}$. При замене двух и более атомов соединения справа в столбце 10-м (в квадратных скобках) указаны сечения $1/\alpha \cdot s/a^2$, отнесенные к одному атому.

Рассматривая данные 10-го столбца табл. 3, нельзя не обратить внимания на то, что в том случае, когда замещается один из атомов соединения, они группируются вокруг единицы с отступлениями не более чем на 0.5.

Интересно, что там, где замещаются 2, 3, 5 атомов соединения, сечение рассеяния одного атома s , умноженное на $1/\alpha$, также близко к единице. Этой единицей является квадрат периода a

Таблица 9

Твердый раствор	Рассеивающий атом примеси	Начальная теплопроводность $\kappa_0 \cdot 10^3$	Теплопроводность $10^3/\rho$ -го раствора $\kappa_{\rho=0,1} \cdot 10^3$	$\frac{1}{\rho} \left(\frac{\kappa_0}{\kappa} - 1 \right)$	Теплоемкость $1 \text{ см}^3 \text{С.}$ кал. град. $^{-1} \text{ см}^{-3}$	Фазовая скорость $v_{\text{фаз}} \cdot 10^5$, см/сек.	Период решетки $a \cdot 10^8$, см	Начальная средняя длина пробега $\frac{l_0}{a}$	Сечение рассеяния $\frac{1}{a^2} \frac{\rho}{\rho_0}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ZnSe	Cd	30	10.4	18.8	0.34	2.6	6.08	17	1.10
CdTe	Zn	13	7.8	6.5	0.30	2.0	6.46	10	0.65
ZnTe	Se	30	15.1	10.0	0.34	2.6	6.08	17	0.6
ZnSe	Te	33	17	9.5	0.45	2.8	5.65	14	0.7
HgSe	Te	4.6	2.8	6.5	0.35	1.6	6.07	4.1	1.6
HgTe	Se	4.6	2.8	6.5	0.30	1.7	6.36	4.4	1.5
PbTe	Se	4.8	3.0	6.0	0.29	2.0	6.34	3.9	1.5
PbSe	Te	3.8	2.7	4.0	0.34	2.1	6.14	2.6	1.5
PbTe	Sn	4.9	3.4	4.5	0.29	2.0	6.34	4.0	1.1
SnTe	Pb	7.6	5.0	5.0	0.31	2.0	6.28	5.9	0.9
PbSe	S	4.5	3.2	4.0	0.34	2.1	6.14	3.1	1.3
PbS	Se	7.0	5.2	4.0	0.37	2.2	5.97	4.3	0.9
ZnSe	CdTe	27.5	7.0	29	0.45	2.8	5.65	12	2.4 [1.2]
CdTe	ZnSe	11.8	4.9	14	0.30	2.0	6.46	6.5	2.2 [1.1]
ZnTe	CdSe	22	7.1	32	0.34	2.6	6.08	13	2.5 [1.2]
CdSe	ZnTe	10.4	3.9	16	0.37	2.3	6.04	6.1	2.6 [1.3]
Bi ₂ Te ₃	Se ₃	3.8	2.8	4	0.29	2.0	7	2	2 [0.7]
Bi ₂ Se ₃	Te ₃	3.4	2.4	4	0.29	2.0	7	1.8	2.2 [0.7]
Bi ₂ Te ₃	Sb ₂	4.2	3.5	3	—	—	—	2.2	1.4 [0.7]
Sb ₂ Te ₃	Bi ₂	3.8	3.0	3	—	—	—	2	1.5 [0.7]
Sb ₂ Se ₃	Se ₃	3.8	2.2	7	—	—	—	2	3.5 [1.2]
Sb ₂ Te ₃	Te ₃	2.3	1.8	3	—	—	—	1.2	2.5 [0.8]
Bi ₂ Se ₃	Sb ₂ Te ₃	4.4	2.5	8	—	—	—	2.3	3.5 [0.7]
Sb ₂ Te ₃	Bi ₂ Se ₃	4.8	2.6	8.5	—	—	—	2.5	3.4 [0.7]
Ge	Si	{ 140	{ 45 (30)	{ 21 (36)	{ 0.36	{ 3.6	{ 5.65	{ 57	{ 0.13 [0.22]*
		—	—	—	—	—	2.44	—	0.7 [1.18]

кристаллической решетки. Рис. 8 позволяет сравнить результат замещения одного и двух атомов в соединении ZnSe.

Если бы α было близко к единице, то можно было бы сделать заключение, что рассеяние, вызываемое атомом замещения, охватывает элементарную ячейку кристалла a^2 . Однако такое допущение о значении величины α маловероятно. В тех немногих случаях, когда удалось измерить не только спектр тепловых колебаний $G(\omega)$, но и их дисперсию $\omega(k)$ (где ω — частота колебаний, k — волновой вектор фонона, а dG — число колебаний, лежащих в интервале $d\omega$), оказалось, что средняя групповая скорость фононов в несколько раз меньше их средней фазовой скорости: для Ge примерно в 4 раза. По сообщению Б. Я. Мойжеса, к такому же результату приводит расчет теплового спектра PbTe — вещества того же типа, что и изученные нами материалы.

Если в связи с отсутствием непосредственных измерений для изученных твердых растворов принять $1/\alpha \cong 4$, то окажется, что площадь рассеяния атомов замещения определяется расстоянием $a_{ср}$ до ближайшего соседа в решетке, равным $a_{ср} = a/2$, а площадь рассеяния $a^2/4$.

Мог бы возникнуть вопрос о том, нельзя ли считать площадь рассеяния равной поперечному сечению самого рассеивающего иона. Элементарный подсчет показывает отсутствие какой-либо корреляции между измеренными поперечными сечениями s/a^2 и размерами иона. Гораздо ближе подходят площади сечения нейтральных атомов при $1/\alpha \cong 5$.

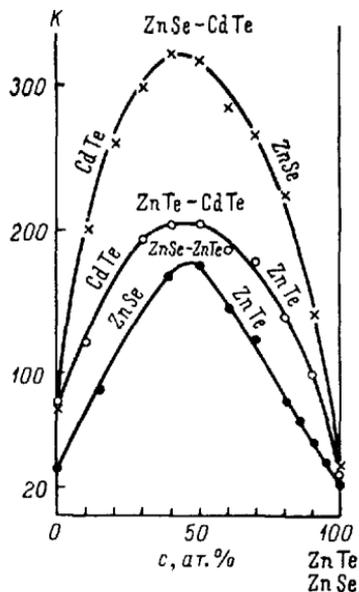


Рис. 8.

в табл. 3 звездочкой. Для $1/\alpha \cdot s/a^2$ получается значение 0.5, а для s/a^2 0.13. Если же принять за единицу не элементарную площадку $a^2 = (5.65 \cdot 10^{-8})^2 \text{ см}^2$, а площадь, ограниченную ближайшими атомами решетки, отстоящими от расстояния $a_M = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, то в этих единицах площадь поперечного сечения рассеяния примесного атома составила бы $0.7 a_M^2$. Результаты наших измерений теплопроводности растворов Ge—Si привели бы в этом случае к $1.18 a_M^2$ (они заключены в скобки).

Если принять для $1/\alpha$ значение порядка 4, то это приводит к заключению, что наименьшая средняя длина свободного пробега фононов в растворах, близких к 50%-ным, достигает от 3 до 5 периодов решетки для всех 13 систем, которые мы изучали. Следует отметить, что такая оценка $(l/a)_{c=0.5}$ хорошо согласуется по порядку величины с площадью s поперечного сечения рассеяния примесного атома $s \cong a^2/4$, которая вытекает из того же значения $1/\alpha = 4$.

С этой точки зрения представляет интерес твердый раствор кремния в германии, так как значение α для Ge может быть оценено. Приблизительно $\alpha \cong 1/4$. Мы измеряли ранее [6] теплопроводность твердых растворов Si в Ge и показали, что она убывает во много раз с ростом концентрации. К сожалению, в представленных нам образцах концентрация и равномерность распределения примеси не были точно установлены. Поэтому нашим кривым нельзя придавать количественного значения. Недавно опубликованы измерения [7]; в них одновременно с теплопроводностью измерялась и постоянная решетки, по которой можно было судить о концентрации.

Данные этой работы положены в основу расчета, помеченного

В конце табл. 3 и на рис. 9 и 10 приведены данные наших измерений более сложных систем. Резкая анизотропия не позволяет применять к ним те же формулы (4) и (7), так как мы измеряли лишь среднее значение теплопроводности спрессованных порошков вместо величин, зависящих от кристаллографического направления. Кроме того, в этих случаях понятия средней постоянной решетки a и средней скорости звука $v_{\text{фаз}}$ лишены ясного содержания.

Тем не менее мы приводим ориентировочные подсчеты величин $\alpha l_0/a$ и $1/\alpha \cdot s/a^2$, приняв среднее значение $a=7 \text{ \AA}$. Оказалось, что и для более сложных соединений эти величины имеют тот же порядок величины, что и для двухатомных соединений с кубической решеткой. На рис. 10 приведены дополнительно

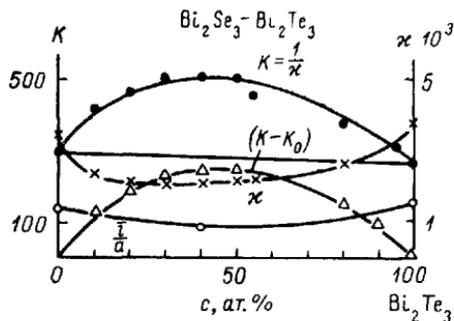


Рис. 9.

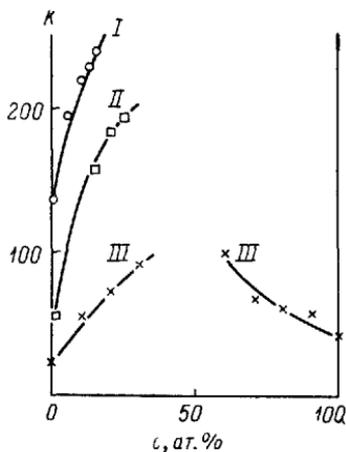


Рис. 10.

некоторые измерения для твердых растворов: *I* — $\text{Ba}_2\text{TiO}_3 - \text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$; *II* — $\text{SrTiO}_3 - \text{Bi}_{1/3}\text{TiO}_3$, полученных от Г. А. Смоленского, и *III* — $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

Как указывалось, числа, приведенные в последнем столбце табл. 3, близки к единице. Это позволяет высказать следующее правило.

Каждый процент примеси замещения вызывает снижение удельной теплопроводности на число процентов, приблизительно равное (независимо от значения α) числу, указанному в 9-м столбце:

$$\frac{1}{c} \left(\frac{x_0}{x} - 1 \right) \cong \alpha \frac{l_0 n}{a} = \frac{3x_0 n}{c v_{\text{фаз}} a},$$

где n — число замещенных атомов в молекуле вещества, а остальные обозначения сохраняют прежнее значение.

Выражаем благодарность П. В. Усачеву, А. В. Голубкову и Н. С. Волосатовой за изготовление серий твердых растворов, А. И. Заславскому за тщательный рентгеновский анализ,

Ю. В. Илизавскому и А. Г. Остроумову за измерения скорости ультразвука. П. И. Михайловой мы весьма обязаны за ее систематическое участие в измерениях теплопроводности.

Литература

1. Иоффе А. Ф., Айрапетянц С. В., Иоффе А. В., Коломоец Н. В., Стыльбанс Л. С. ДАН СССР, **106**, 981, 1956.
2. Joffe A. F. Nuovo Cimento, **3**, 702, 1956; Девяткова Е. Д. ЖТФ, **27**, 461, 1957; Goldsmid H. J. Proc. Phys. Soc., **69**, 203, 1956; **72**, 17, 1958; Satherthwaite C. V., Ure R. W., Phys. Rev., **108**, 1164, 1957; Девяткова Е. Д., Мойжес Б. Я., Смирнов И. А. ФТТ, **1**, 613, 1959; Kanai Y., Nii R., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 388, 1959.
3. Горюнова Н. А., Федорова Н. А. ДАН СССР, **90**, 1039, 1953; Lagach S., Shradeg R., Stocker C., Phys. Rev., **108**, 587, 1957.
4. Иоффе А. В., Иоффе А. Ф. ЖТФ, **28**, 2357, 1958.
5. Broghouse B. N., Igegar R. K. Phys. Rev., **111**, 747, 1958.
6. Rost F. J. Appl. Phys., **28**, 1517, 1958.
7. Steele M., Rost F. J. Appl. Phys., **28**, 1517, 1958.

Работа (совместная с А. В. Иоффе) опубликована в ФТТ, **2**, 781—792, 1960. В ней приводятся результаты измерения теплопроводности широкого круга твердых растворов полупроводниковых материалов и дается теоретический анализ полученных данных.

— 1950 —

I. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Еще 20 лет назад, рассматривая перспективы, открывающиеся перед социалистической техникой, я отметил возможность использования полупроводников для прямого превращения тепловой энергии в электрическую и подсчитал, что порядок величины коэффициента полезного действия таких термоэлементов может достигать 4%; это было встречено с недоверием.

С тех пор изучение электрических и тепловых свойств полупроводников и опыт осуществления термобатарей не только подтвердили мои предположения, но и позволили рассматривать этот вопрос как серьезную народнохозяйственную проблему. Поэтому своевременно будет изложить здесь основные положения и вытекающие из них выводы, идущие, впрочем, значительно дальше того, что ожидалось ранее.

При рассмотрении проблемы превращения тепловой энергии в электрическую при помощи термоэлементов следует различать два типа явлений в цепи термоэлемента: 1) обратимое выделение и поглощение тепла в месте стыка двух полупроводников (явление Пельтье) и в массе полупроводника (явление Томсона), пропорциональные первой степени силы тока и дающие термодинамический коэффициент превращения тепловой энергии, и 2) необратимые процессы теплопроводности и джоулевой теплоты, которую, кстати сказать, с таким же правом можно было бы называть теплотой Ленца.

Явление Томсона связано с изученной Авенариусом зависимостью термоэлектродвижущей силы от температуры. С уменьшением этой зависимости оно снижается до нуля.

Для невырожденных электронов (или дырок) одного знака в полупроводнике термоэлектродвижущая сила α может быть выражена через универсальные постоянные: k , e и h , эффективную массу электронов m , их концентрацию ν и абсолютную температуру T :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi k)^{3/2} m^{3/2}}{h^3} - \ln \frac{\nu}{T^{3/2}} \right]. \quad (1)$$

Чтобы получить α в вольтах на градус, постоянная k перед скобкой должна быть выражена в джоулях на градус, а e — в кулонах; выражение в скобках — безразмерная величина.

В зависимости от того, растет ли концентрация электронов быстрее или медленнее, чем $T^{3/2}$, величина $d\alpha/dT$ получает отрицательный или положительный знак.

Требование решительного преобладания одного определенного знака носителей легче всего осуществимо тогда, когда источником их служат локальные уровни, близкие к границе одной из энергетических зон. Чем дальше они от этой границы, тем меньшая часть их используется при данной температуре, тем быстрее возрастает с температурой концентрация ν и тем выше температура, при которой все уровни окажутся исчерпанными и концентрация ν в определенном интервале температур практически не будет зависеть от температуры.

При еще более высоких температурах вступают в строй основные зоны и появляются носители тока противоположного знака, что делает формулу (1) неприменимой. Вычисленное по этой формуле значение α окажется завышенным, если только нет резкого различия в подвижности и в эффективных массах электронов и дырок. В последнем случае знак α определяют заряды, имеющие бóльшую подвижность.

В изучаемых обычно полупроводниках большого удельного сопротивления ($\rho=10^3\div 10^8$ ом·см) экспоненциальный рост ν с температурой T далеко обгоняет возрастание $T^{3/2}$, и поэтому $d\alpha/dT$ всегда отрицательно.

Наоборот, полупроводники хорошей проводимости ($\sigma > 100$ ом⁻¹·см⁻¹) при не слишком большом процентном содержании примеси обладают локальными уровнями, отстоящими от границы соответствующей зоны на расстояние ϵ не больше $0.2\div 0.3$ эв. Поэтому рост ν с температурой, определяемый мно-

жителем $e^{-\frac{\epsilon}{2kT}}$, по порядку величины часто оказывается таким же или даже более медленным, чем $T^{3/2}$. Зависимость α от температуры в таких полупроводниках выражена слабо, а иногда в значительном интервале температур $d\alpha/dT$ близка к нулю.

Как мы увидим, условие наивысшего кид термоэлектрической батареи приводит к такому построению материала положительной и отрицательной ветвей, при котором α сохраняет постоянное значение и теплота Томсона весьма мала.

В балансе тепла, отдаваемого источником более высокой температуры, теплота Томсона, как и теплота, переносимая к холодному спаю теплопроводностью, пропорциональна градиенту температуры вблизи горячего спаю. Теплоту Томсона можно присоединить к отводу тепла теплопроводностью, представив коэффициент теплопроводности как сумму члена, зависящего только

от температуры, и члена, пропорционального силе тока и коэффициенту Томсона; знак последнего для полупроводников еще никем не определен, но может быть предсказан теоретически.

В интересующем нас случае термобатареи с наивысшим кпд термоэлектродвижущая сила не зависит от температуры и эффект Томсона не играет существенной роли. Поэтому мы с самого начала будем учитывать только теплоту Пельтье.

Как известно, по знаку термоэлектродвижущей силы, возникающей между горячим и холодным концами, полупроводники в зависимости от механизма проводимости делятся на два класса: дырочные и электронные. В первых горячий конец заряжается отрицательно, во вторых — положительно.

Для составления термобатареи следует сочетать дырочный и электронный полупроводники с наилучшими электрическими тепловыми свойствами. Так как один от другого отличается только знаком носителей тока, то требования к остальным их свойствам будут одинаковы.

Поэтому для нахождения оптимальных условий мы рассмотрим цепь, состоящую из двух полупроводников с равными, но противоположными значениями $\pm \alpha$ термоэлектродвижущей силы, с одинаковыми поперечными сечениями s и длинами l , электропроводностью σ и теплопроводностью κ . Кроме того, в цепь (рис. 1) включено приемное сопротивление R , отношение которого к внутреннему сопротивлению r термоэлемента обозначим через n . Тогда

$$n = \frac{R}{r}, \text{ а } r = \frac{1}{\sigma} \frac{2l}{s}.$$

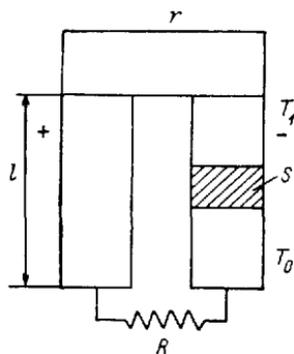


Рис. 1.

Термоэлектродвижущая сила в цепи при сделанных предположениях и при α , не зависящем от температуры:

$$E = 2\alpha (T_1 - T_0),$$

где T_1 и T_0 — абсолютные температуры горячего и холодного спая.

Теплота Пельтье Q_{II} , отнимаемая термобатареей в одну секунду от источника тепла, будет равна:

$$Q_{II} = 2\alpha T_1 I = 2\alpha \frac{T_1 (T_1 - T_0)}{R + r} T_1, \quad (2)$$

где

$$R + r = r(n + 1) = \frac{n + 1}{\sigma} \frac{2l}{s}.$$

Теплоту, уходящую из источника тепла путем теплопроводности, можно выразить в ваттах таким образом:

$$Q_m \approx 4\kappa \frac{2s}{l} (T_1 - T_0). \quad (3)$$

Здесь под κ следует понимать эффективный коэффициент теплопроводности, который при постоянном температурном градиенте

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_1 - T_0}{l}$$

перенес бы такое же количество тепла.

В действительности удельная теплопроводность убывает с температурой. Поэтому у горячего спая при одинаковом сечении полупроводника градиент больше, но поток тепла, если исключить теплоту Томсона, разумеется, тот же. Перенос тепла электронами до некоторой степени выравнивает температурный градиент.

Входящее в выражение (3) κ представляет собою некоторое среднее значение удельной теплопроводности в интервале температур от T_0 до T_1 .

Выделяемая в приемном сопротивлении R полезная мощность будет:

$$W = I^2 R = \left[\frac{2\alpha (T_1 - T_0)}{R + r} \right]^2 R.$$

Подставив сюда значения R и $R+r$, получим:

$$W = 4\alpha^2 s \frac{s}{2l} (T_1 - T_0)^2 \frac{n}{(n+1)^2}. \quad (4)$$

Для коэффициента полезного действия η получим:

$$\eta = \frac{W}{Q_{II} + Q_m} = \frac{n}{n+1} \frac{T_1 - T_0}{T_1 + (n+1) \frac{4\kappa}{\alpha^2 s}}. \quad (5)$$

Таким образом, КПД определяется, кроме температур T_1 и T_0 , еще величиной $\frac{4\kappa}{\alpha^2 s}$, которую мы обозначим через z , где

$$z = \frac{\alpha^2 s}{4\kappa}. \quad (6)$$

и, кроме того, отношением n внешнего сопротивления R к внутреннему r .

Последним отношением мы распорядимся так, чтобы при данном z , определяющем свойства материала полупроводника, и при заданных температурах T_1 и T_0 получить наибольший возможный КПД.

Для этого продифференцируем выражение (5) для η по n и приравняем первую производную нулю.

Легко убедиться, какое из полученных экстремальных значений η соответствует его максимуму:

$$\frac{d\eta}{dn} = (T_1 - T_0) \frac{1}{\left[(n+1) \left(T_1 + \frac{n+1}{z} \right) \right]^2} \frac{T_1 z + (1-n^2)}{z}.$$

Знаменатель в этом выражении не может сделаться бесконечным при конечном n и z , отличном от нуля ($n \rightarrow \infty$ приводит к $R = \infty$ и нулевому термотоку, а для реального тела всегда $x > 0$).

Случай $T_1 - T_0 = 0$ также не представляет интереса.

Поэтому для определения значения $n = n_0$, соответствующего максимуму η , имеем:

$$T_1 z + 1 - n_0^2 = 0; \quad n_0 = (1 + T_1 z)^{1/2}. \quad (7)$$

Здесь n_0 является тем значением R/r , при котором кдд принимает наибольшее значение при заданных z , T_1 и T_0 .

Подставив полученное нами оптимальное значение n_0 из выражения (7) в выражение (5), получим соответственный оптимальный кдд η :

$$\eta = \frac{z}{(n_0 + 1)^2} (T_1 - T_0), \quad (5a)$$

или

$$\eta = \frac{n_0 - 1}{n_0 + 1} \frac{T_1 - T_0}{T_1}, \quad (5b)$$

или, наконец,

$$\eta = \frac{T_1 - T_0}{T_1 + \frac{2}{z} [1 + (1 + T_1 z)^{1/2}]}. \quad (5в)$$

Формула (5в) определяет кдд непосредственно через температуры T_1 и T_0 и характеристику материала $z = \frac{a^2 \sigma}{4x}$.

Формула (5б) особенно наглядно выражает снижение термодинамического кдд, которое тем больше, чем меньше n_0 ; при $n_0 = 1$ $\eta = 0$.

Определяя n_0 по формуле (7), мы учитываем снижение кдд как от теплопроводности, так и от электроэнергии, выделяемой внутри полупроводника. Чем больше n_0 , тем ближе кдд термобатареи к термодинамическому кдд. Так, по формулам (5) при $z = 0.75 \cdot 10^{-3}$, $T_0 = 300^\circ$ и $T_1 = 1000^\circ$ $n_0 = 1.33$ и $\eta = 9.8\%$ ($1/7$ термодинамического кдд); при $z = 3 \cdot 10^{-3}$ и $T_1 = 1000^\circ$ $n_0 = 2$ и $\eta = 23.3\%$, достигая $1/3$ термодинамического кдд, который в этом случае равен 70%. При $z = 8 \cdot 10^{-3}$ $n_0 = 3$ и $\eta = 35\%$, т. е. половине термодинамического кдд.

Зависимость η от z , выражаемая формулой (5в) при $T_0 = 300^\circ \text{K}$, и зависимость n_0 от z при значениях $T_1 = 700, 1000$ и 1300°K приведены в табл. 1 и показаны на рис. 2 и 3.

Три величины α , σ и κ , входящие в выражение для z , не независимы друг от друга. Для металлов, как известно, связь между переносом тепла и электрического тока дается законом Видемана—Франца. Для vaporized газа теоретически связь эта выражается формулой:

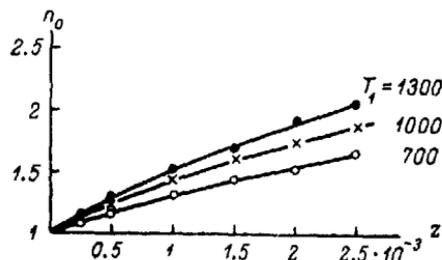


Рис. 2.

$$\frac{\kappa}{\sigma} = 3.28 \left(\frac{k}{e}\right)^2 T, \quad (8)$$

где k — постоянная Больцмана, а e — заряд электрона. Передачей тепла ионной решеткой в случае металлов не слишком малого атомного веса можно пренебречь.

В случае полупроводников тепло переносится не столько электронами, сколько тепловым движением (упругими волнами) материала полупроводника. Теплопроводность κ может быть выражена как сумма двух членов. Первый из них κ_1 не связан непосредственно с величиной электропроводности. Второй κ_2 да-

Таблица 1

Значения η_0 (%) и наивыгоднейшей величины n_0 — отношения внешнего сопротивления R к внутреннему r в зависимости от $z = \frac{\alpha^2 \sigma}{4\kappa}$ при $T_0 = 300^\circ \text{K}$

$z \cdot 10^3$	$T_1, ^\circ \text{K}$					
	700		1000		1300	
	n_0	η_0	n_0	η_0	n_0	η_0
0.25	1.09	2.3	1.12	3.9	1.17	5.4
0.50	1.15	4.3	1.23	7.1	1.29	9.2
0.75	1.24	6.0	1.33	9.8	1.41	12.9
1.0	1.32	7.6	1.42	12.0	1.52	15.9
1.5	1.44	10.2	1.58	15.9	1.70	20.3
2.0	1.53	12.3	1.73	18.7	1.90	23.0
2.5	1.65	14.8	1.87	21.5	2.12	26.7
3.0	1.76	15.7	2.00	23.4	2.22	29.0
4.0	1.95	18.3	2.24	26.4	2.49	33.0
5.0	2.12	20.5	2.45	29.5	2.74	35.6
6.0	2.28	22.0	2.65	31.6	2.97	38.0
8.0	2.57	25.2	3.0	35.0	3.34	42.0
10.0	2.83	27.2	3.32	37.6	3.75	44.6

ется следующей формулой, аналогичной формуле (8) для невырожденного газа:

$$\frac{\kappa_2}{\sigma} = 2 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (8a)$$

Удельная теплопроводность полупроводника $\kappa = \kappa_1 + \kappa_2$.

При небольшой проводимости σ , не превышающей $500 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, величина κ_2 мала по сравнению с величиной κ_1 и может рассматриваться как небольшая поправка. Поскольку κ входит в выражение для z в виде σ/κ , наимыгоднейшее значение κ/σ то, которое целиком определяется уравнением (8a) и при котором $\kappa_1 = \kappa_2$.

В следующих подсчетах мы сначала примем, что $\kappa_2 \ll \kappa_1$ и что, таким образом, κ имеет значение, не связанное с σ , а затем учтем влияние κ_2 .

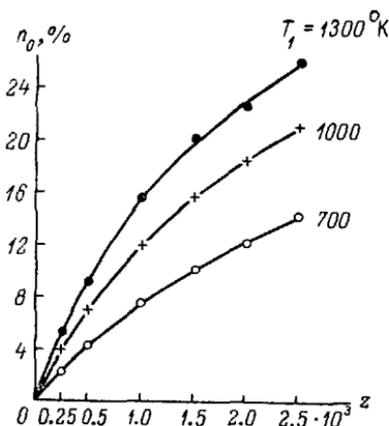


Рис. 3.

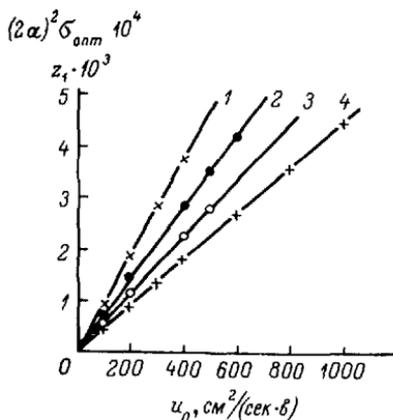


Рис. 4.

1 — $z_1 (z = 3 \cdot 10^{-3})$; 2 — $z_1 (z = 4 \cdot 10^{-3})$;
3 — $z_1 (z = 5 \cdot 10^{-3})$; 4 — $(4\alpha^2 \sigma_1)$.

При этом предположении и при не зависимом от электрических характеристик выборе условий, дающих минимальное значение κ (тяжелые атомы со слабой связью и, следовательно, низкая температура Дебая), максимальное значение z будет определяться максимумом величины $\alpha^2 \sigma$.

Теория полупроводников устанавливает определенную связь между величинами α и σ через концентрацию свободных электронов ν , а именно:

$$\sigma = \nu e u, \quad (9)$$

где e — заряд электрона, а u — подвижность; α же определяется по формуле (1).

Для рассматриваемых далее полупроводников часто оправдывается следующая зависимость подвижности u от температуры T :

$$uT^{3/2} = u_0 T_0^{3/2}, \quad (10)$$

где u_0 — подвижность при комнатной температуре $T_0 = 300^\circ \text{K}$. Подставив это выражение в (9), имеем:

$$\sigma = eu_0 T_0^{3/2} \left(\frac{\nu}{T^{3/2}} \right).$$

Входящее в (1) выражение

$$\nu/T^{3/2} = \frac{\sigma}{eu_0 T_0^{3/2}}.$$

Формулу (1) для α можно поэтому переписать в виде:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} eu_0 T_0^{3/2} - \ln \sigma \right]. \quad (1a)$$

В тех случаях, когда выражаемая уравнением (10) зависимость не имеет места, можно написать:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi mk)^{3/2} e}{h^3} + \ln uT^{3/2} - \ln \sigma \right]. \quad (16)$$

Здесь u — некоторая функция температуры:

$$u = u_0 f \left(\frac{T}{T_0} \right). \quad (10a)$$

Обозначим не зависящее от температуры выражение

$$2 + \ln \frac{2(2\pi mk)^{3/2} e}{h^3} = A,$$

а зависящую от T , но не зависящую от σ часть в (16) $\ln uT^{3/2} = B$, тогда

$$\alpha = \frac{k}{e} (A + B - \ln \sigma)$$

и

$$\alpha^2 \sigma = \left(\frac{k}{e} \right)^2 \sigma [(A + B)^2 - 2(A + B) \ln \sigma + (\ln \sigma)^2].$$

Производная $\alpha^2 \sigma$ по σ равна:

$$\frac{\partial (\alpha^2 \sigma)}{\partial \sigma} \Big|_{T=\text{const}} = \left(\frac{k}{e} \right)^2 [(\ln \sigma)^2 - 2(A + B - 1) \ln \sigma + (A + B)(A + B - 2)].$$

Приравняв нулю эту производную, получим то значение σ , при котором $\alpha^2 \sigma$ достигает максимума или минимума;

$$\ln \sigma_{\text{макс}} = A + B - 1 \pm 1.$$

Максимальное значение $\alpha^2\sigma$ достигается при

$$\begin{aligned} \ln \sigma_{\text{макс}} &= A + B - 2, \\ \ln \sigma_{\text{макс}} &= \ln \frac{2(2\pi mk)^{3/2} e}{h^3} + \ln u T^{3/2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Минимальному значению соответствует:

$$\begin{aligned} \ln \sigma_{\text{мин}} &= A + B, \\ \ln \sigma_{\text{мин}} &= 2 + \ln \frac{2(2\pi mk)^{3/2} eu T^{3/2}}{h^3}. \end{aligned} \quad (11a)$$

Максимальное значение $\alpha^2\sigma$ получается при

$$\sigma_1 = \frac{2(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} eu T^{3/2} = 3.93u \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (12)$$

В том случае, когда

$$\begin{aligned} u T^{3/2} &= u_0 T_0^{3/2}, \\ \sigma_1 &= 3.93u_0. \end{aligned} \quad (12a)$$

Минимальное $\alpha^2\sigma = 0$ получается при

$$\sigma_2 = 28.9u \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \quad (13)$$

а в частном случае (10)

$$\sigma_2 = 28.9u_0. \quad (13a)$$

Значению $\ln \sigma_2 = A + B$, как легко видеть, соответствует $\alpha = 0$.
Значению $\ln \sigma_1 = A + B - 2$ соответствует

$$\alpha_1 = 2 \frac{k}{e} = 1.72 \cdot 10^{-4} = 172 \cdot 10^{-6} \text{ в/град.} \quad (14)$$

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= \frac{\alpha_1^2 \sigma_1}{4\kappa} \approx 3 \cdot 10^{-8} \frac{u_0}{\kappa}, \\ \eta &= \frac{T_1 - T_0}{T_1 + \frac{7 \cdot 10^{-7} \kappa}{u_0} \left[1 + \left(1 + 3 \cdot 10^{-8} \frac{u_0}{\kappa} T_1 \right)^{1/2} \right]}, \\ v_1 &= 2.45 \cdot 10^{19} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Значения z_1 как функции u_0 и κ приведены в табл. 2. Зависимости $\alpha^2\sigma$, z и η_0 от u_0 показаны на рис. 4 и 5. Так, при $u_0 = 100$ и $\kappa = 4 \cdot 10^{-8}$ получаем $z_1 = 0.75 \cdot 10^{-8}$, что приводит при $T_1 = 1000^\circ \text{K}$ к $\eta = 9.8\%$. При $u_0 = 400$ и $\kappa = 5 \cdot 10^{-8}$ $z_1 = 2.4 \cdot 10^{-8}$, что при $T_1 = 1000^\circ \text{K}$ дает $\eta = 20\%$.

Не следует забывать, что возрастание электропроводности σ влечет за собою и рост той части κ_2 теплопроводности, которая обязана переносу тепла носителями заряда.

Таблица 2

Значения $\alpha_1 \cdot 10^3$ в зависимости от u_0 и α

u_0 , см ² /(сек. · в)	$\alpha \cdot 10^{-3}$			
	6	5	4	3
100	0.47	0.51	0.7	0.94
200	0.94	1.02	1.4	1.88
300	1.4	1.58	2.1	2.8
400	1.88	2.05	2.8	3.75
500	2.35	2.8	3.5	4.7
600	2.8	3.35	4.2	5.6
700	3.3	3.9	4.9	6.55
800	3.75	4.5	5.6	7.5
900	4.2	5.0	6.3	8.5
1000	4.7	5.6	7.0	9.4

Оптимальные значения концентрации электронов заходят уже в область вырождения. Поэтому коэффициент в формуле Видемана—Франца будет приближаться к значениям, присущим большинству металлов. Мы примем:

$$\frac{\alpha_2}{\sigma} = 2.5 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T = 1.85 \cdot 10^{-8} T$$

или, измеряя теплопроводность α_2 в калориях:

$$\frac{\alpha_2}{\sigma} = 4.5 \cdot 10^{-8} T, \quad \frac{\sigma}{\alpha_2} = 2.2 \cdot 10^8 \frac{1}{T}. \quad (16)$$

Для $\sigma = 1000$ и $T_0 = 300^\circ \text{K}$ $\alpha_2 = 1.35 \cdot 10^{-8}$,

$\sigma = 1000$ и $T_0 = 700^\circ \text{K}$ $\alpha_2 = 3.2 \cdot 10^{-8}$,

$\sigma = 1000$ и $T_0 = 1000^\circ \text{K}$ $\alpha_2 = 4.5 \cdot 10^{-8}$.

В то же время теплопроводность α_1 для решеток с тяжелыми атомами составляет обычно $(3 \div 6) \cdot 10^{-3}$ при $T_0 = 300^\circ \text{K}$ и падает до $(2 \div 3) \cdot 10^{-3}$ при $T = 700^\circ \text{K}$ и до $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ при $T = 1000^\circ \text{K}$.

Таким образом, уже при $\sigma = 1000$ суммарная теплопроводность принимает значения:

$$(4 \div 7) \cdot 10^{-8} \text{ при } 300^\circ \text{K, а } \frac{\alpha_2}{\alpha} = 0.3,$$

$$(5 \div 8) \cdot 10^{-8} \text{ при } 700^\circ \text{K, а } \frac{\alpha_2}{\alpha} = 1,$$

$$(5 \div 6) \cdot 10^{-8} \text{ при } 1000^\circ \text{K, а } \frac{\alpha_2}{\alpha} = 3.$$

Среднее значение теплопроводности κ при $\sigma=1000$ следует, принять равным $6 \cdot 10^{-3}$, что дает:

$$z = \frac{3 \cdot 10^{-8} \cdot 1000}{4.6 \cdot 10^{-3}} = 1.25 \cdot 10^{-3}, \quad \eta = 13.5\%.$$

Соответствующее $\sigma_1=1000$ значение $u_0=250$ см²/(сек.·в).

Учитывая рост теплопроводности κ_2 с увеличением электропроводности σ , нельзя всегда считать оптимальным для термобатареи значение $\sigma_1=3.93 u_0$, приводящее к максимальному $\alpha^2 \sigma$ и, следовательно, к максимальному кпд при постоянной теплопро-

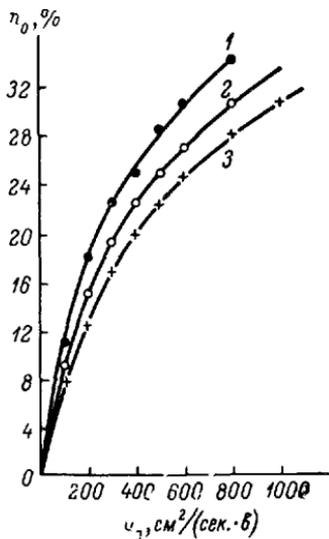


Рис. 5.

1 — $\kappa=3 \cdot 10^{-3}$; 2 — $\kappa=4 \times 10^{-3}$; 3 — $\kappa=5 \cdot 10^{-3}$.

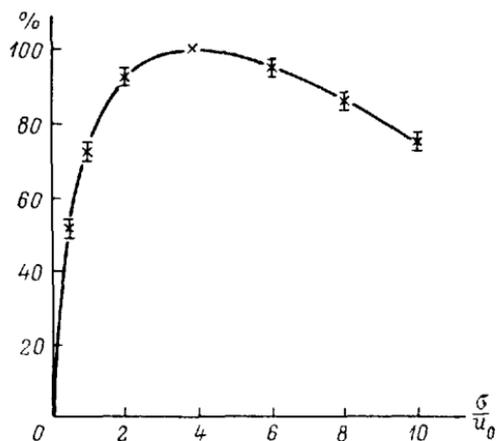


Рис. 6.

водности κ . Несколько снижая σ , мы понижаем κ и в то же время не очень сильно уменьшаем $\alpha^2 \sigma$.

Чтобы оценить предел, до которого выгодно снижать σ по сравнению с σ_1 , нужно знать, как $\alpha^2 \sigma$ убывает в зависимости от σ_1/σ .

Хотя $\alpha^2 \sigma$ не может быть однозначно выражено как функция одной переменной σ/u_0 , однако зависимости $\alpha^2 \sigma$ от σ_1/σ мало различаются при интересующих нас значениях u_0 (от 100 до 600), как это видно из кривой на рис. 6, где вертикальными черточками показаны пределы отступлений отдельных значений от среднего.

На рис. 7 показано процентное снижение $\alpha^2 \sigma$ в зависимости от σ_1/σ . При $\frac{\sigma_1}{\sigma} = 2$ $\alpha^2 \sigma$ убывает всего на 5—8%; при $\frac{\sigma_1}{\sigma} = 3$ снижение

$\alpha^2 \sigma$ достигает 20%; при $\frac{\sigma_1}{\sigma} = 4$ $\alpha^2 \sigma$ убывает на 27% и при $\frac{\sigma_1}{\sigma} = 10$ — до 50%.

Из приведенных численных данных можно заключить, что отношение σ/σ_1 следует брать тем меньше, чем больше u_0 .

Так, для $u_0 = 400$ максимальное $\alpha^2 \sigma$ получится при $\sigma = 1600$. Однако соответствующее этому значению x_2 составит $2.15 \cdot 10^{-3}$ при 300° К; $5.1 \cdot 10^{-3}$ при 700° К и $7.2 \cdot 10^{-3}$ при 1000° К. Если x_1 при этих температурах принять равным только $4 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$, то для x получим среднее значение: $x = 7 \cdot 10^{-3}$, а для z :

$$Z = \frac{3 \cdot 10^{-8} \cdot 400}{7 \cdot 10^{-3}} = 1.7 \cdot 10^{-3}, \text{ что при } T_1 = 1000^\circ \text{ К даст } \eta = 17\%.$$

Если же при $u_0 = 400$ принять $\sigma = 700$, то значение $\alpha^2 \sigma$ снизится на 10%, а для x мы получим при $T = 300^\circ \text{ К}$ $x_2 = 0.95 \cdot 10^{-3}$; при $T = 700^\circ \text{ К}$ $x_2 = 2.2 \cdot 10^{-3}$ и при $T = 1000^\circ \text{ К}$ $x_2 = 3.1 \cdot 10^{-3}$. Это даст, сохраняя те же значения x_1 , для $T = 300, 700$ и 1000° К $x = 5 \cdot 10^{-3}$, $4.2 \cdot 10^{-3}$ и $4.1 \cdot 10^{-3}$.

Среднее значение x в интервале 300—1000° К можно принять здесь равным $4.5 \cdot 10^{-3}$, что приводит к повышению кпд

$$z = \frac{0.9 \cdot 3 \cdot 10^{-8} \cdot 400}{4.5 \cdot 10^{-3}} = 2.4 \cdot 10^{-3}$$

и $\eta = 20\%$.

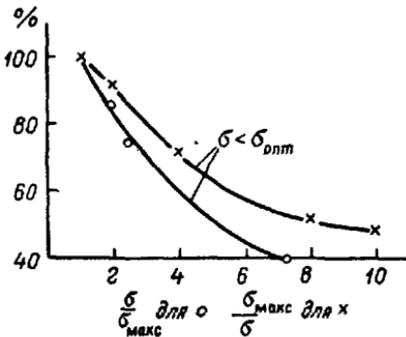


Рис. 7.

Еще больший кпд, близкий к максимальному при условно принятых допущениях относительно x_1 , получается при $\sigma = 400$. Здесь $x_2 = (0.54, 1.3 \text{ и } 1.8) \cdot 10^{-3}$, а $x = 4.5 \cdot 10^{-3}$, $3.3 \cdot 10^{-3}$ и $2.8 \cdot 10^{-3}$, т. е. в среднем $3.5 \cdot 10^{-3}$. При этом $z = 2.5 \cdot 10^{-3}$ и $\eta = 21.5\%$.

При $\sigma = 400$ и $u_0 = 400$ v будет равно $6 \cdot 10^{18}$. При такой концентрации электронов их можно еще считать мало вырожденными, и расчеты, основанные на теории полупроводников, с достаточным приближением оправданными. С переходом к концентрациям, вызывающим вырождение, термоэлектродвижущая сила отстает от величин, даваемых формулой (1) в сторону увеличения, что должно повысить и кпд по сравнению с тем, что дают формулы (5), (5а) и (5б).

Формулы (12) и (12а) для σ_1 вместе с выражением (9) приводят к практически важному выводу:

$$v_1 = \frac{\sigma_1}{ue} \approx \frac{4u_0}{eu} = \frac{4}{e} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = 2.5 \cdot 10^{19} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (17)$$

Численные значения, даваемые формулой (17), как и те, которые определяются выражениями (14) и (15), справедливы для любых полупроводников. Концентрация носителей тока должна возрастать от холодного конца к горячему, как $T^{3/2}$. При значениях σ_1 , удовлетворяющих уравнениям (12) или (12а), при 300°K $\nu = 2.5 \cdot 10^{19}$; при 600°K $\nu = 7 \cdot 10^{19}$ и при 1000°K $\nu = 1.5 \cdot 10^{20}$.

Так как именно такой рост концентрации далеко не всегда и не автоматически осуществляется в хорошо проводящих полупроводниках, то это требование заставляет прибегать к составным материалам термобатареи. Высокотемпературная ее часть должна отличаться по составу от низкотемпературной. Вообще говоря, состав термоэлектрической цепи должен изменяться в зависимости от температуры данного участка.

Воспользовавшись формулами (16) и (12), z_1 , соответствующее σ_1 , можно выразить через u и T :

$$z_1 = \frac{\alpha_1^2 \sigma_1}{4x} = \frac{2.9 \cdot 10^{-8}}{x} u \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad (18)$$

а для полупроводников, удовлетворяющих условию формулы (10):

$$z_1 = \frac{2.9 \cdot 10^{-8}}{x} u_0. \quad (18a)$$

Результаты, следующие из приведенных выше формул, сведены в табл. 3, где кнд η_0 вычислен в зависимости от u_0 для $T_0 = 300^\circ \text{K}$; u_0 изменяется в пределах от 100 до $1000 \text{ см}^2/(\text{сек} \cdot \text{в})$.

Таблица 3

Значения кнд η_0 (%) при $T_0 = 300^\circ \text{K}$ и при $u = u_0 (T/T_0)^{3/2}$

$u_0,$ $\text{см}^2/(\text{сек} \cdot \text{в})$	$T_1, ^\circ \text{K}$								
	700			1000			1300		
	$x \cdot 10^9$								
	5	4	3	6	5	4	6	5	4
100	4.8	5.7	7.2	6.8	8.0	9.2	8.6	10.2	12.3
200	8.3	9.7	11.8	9.0	12.8	15.3	15.0	17.0	19.4
300	11.0	12.8	15.3	15.2	17.0	19.4	19.4	21.2	23.7
400	13.4	15.3	17.5	17.6	20.0	22.6	22.5	24.6	28.0
500	15.2	17.0	19.8	20.0	22.5	25.0	25.0	28.0	31.0
600	16.7	18.8	21.3	22.7	24.6	27.1	28.0	30.5	33.6
700	18.2	20.4	22.8	24.2	26.3	29.0	30.0	32.7	35.4
800	19.4	21.3	23.6	25.7	28.0	30.6	32.0	34.3	37.0
900	20.6	22.6	25.6	27.2	29.4	32.0	33.7	35.7	38.7
1000	21.3	23.6	26.4	28.6	30.7	33.4	34.8	36.9	40.0
$\eta_r = \frac{T_1 - T_0}{T_1}$	57			70			77		

Вычисления сделаны для трех значений T_1 (700, 1000 и 1300° К) и трех разных значений средней теплопроводности.

Зависимость z от u_0 показана на рис. 4, а связь η_0 с u_0 при различных значениях теплопроводности κ — на рис. 5.

Коэффициенты полезного действия η_0 , приведенные в таблицах, имеют условный характер.

При их вычислении не были учтены потери тепла наружу, зависящие от устройства топки, и они выражают лишь отношение электрической энергии, выделяемой на нагрузочном сопротивлении R , к теплоте, переданной горячему концу термобатареи.

Данные табл. 1 и 3 относятся к заданным постоянным значениям T_1 , тогда как в реальных условиях передача тепла в термобатарею может происходить при переменных температурах охлаждающихся газов.

Легко оценить влияние этих неучтенных ранее факторов. Для этого вычислим кпд для следующего схематического примера.

Горячие газы в топке передают свое тепло термобатарее при температурах от 1800 до 500° К при постоянной их теплоемкости; остальная часть энергии, выделяющаяся между 500 и 300° К, теряется. Тогда взамен данных табл. 3 мы получим следующие данные (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Значения кпд η_0 (%) при $T_0=300^\circ\text{К}$ и при T_1 , убывающей от 1800 до 500° К с учетом потери тепла уходящими газами

u_0 , см ² /(сек. · в)	$\kappa \cdot 10^3$			
	6	5	4	3
100	6	7.5	9	10
200	10	12	14	16
300	13	15	17	20
400	16	18	20	23
500	19	21	22.5	25
1000	24	27	30	32

С другой стороны, возможны условия, когда теплота поступает при постоянной весьма высокой температуре, например при нагреве концентрированным солнечным светом. Здесь при хорошей тепловой изоляции удастся достичь температур около 1500—2000° С. Примем для этого случая $T_1=1800^\circ\text{К}$. Соответственные значения кпд η приведены в табл. 5.

Наконец, можно рассмотреть условия использования термoeлементами источников тепла низких температур — примерно 100° С, которые могут быть получены при непосредственном нагреве солнцем или отработанным паром.

Таблица 5

Значения кпд η (%) при $T_0=300^\circ\text{K}$ и $T_1=1800^\circ\text{K}$

u_0 , см ² /(сек. · в)	$\chi \cdot 10^3$			
	6	5	4	3
100	12.5	14.2	16.7	20.2
200	20.2	21.5	25.3	29.5
300	25.3	27	31	35
400	29.5	30.5	35	39
500	32.8	35	38	42.6
600	35	37.5	41	45
700	37	39.5	42.5	46.5
800	39	41.7	45	48.5
900	40.5	43.5	46.5	50
1000	42.5	45	47.5	51.5

Помимо низкого термодинамического кпд $\eta_r = \frac{T_1 - T_0}{T_1}$, в этом случае термоэлементы оказываются тем менее выгодными, чем ниже T_1 ; в этом легко убедиться, сопоставляя выражения (5б) и (7).

В табл. 6 для частного случая $T_0 = 300^\circ\text{K}$, $u_0 = 500$ см²/(сек · в) и $\chi = 4 \cdot 10^{-3}$ приведены значения η_0 и η_0/η_r как для температуры $T_1 = 373^\circ\text{K}$, так и для более высоких температур.

В предыдущих расчетах мы считали эффективную массу m носителей тока равной массе m_0 свободных электронов. Хотя эффективные массы и не определялись непосредственно опытным путем, но установленный в отдельных случаях факт различия подвижностей электронов и дырок свидетельствует о различии их эффективных масс. Это подтверждается также теоретическими соображениями. Так, для каменной соли значения m/m_0 по одним расчетам достигают 5, по другим 0.25.

Таблица 6

Значения кпд η_0 и $\frac{\eta_0}{\eta_r}$ при $T_0 = 300^\circ\text{K}$ для различных T_1

	$T_1, ^\circ\text{K}$				
	373	700	1000	1300	1800
$\eta, \%$	4	17	25	31	38
$\frac{\eta_0}{\eta_r}$	0.205	0.30	0.36	0.40	0.45

Рассмотрим, какое значение имеет это не учтенное ранее обстоятельство для термобатарей: при $m=m_0$ термоэлектродвижущая сила α является линейной функцией $\ln \nu$, изображенной на рис. 8.

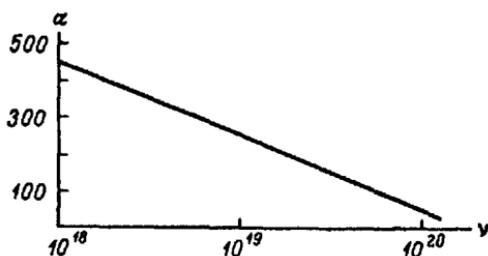


Рис. 8.

Из уравнения (1) следует, что при $\frac{m}{m_0} > 1$ величина α повышается на величину:

$$\Delta\alpha = \frac{3}{2} \frac{k}{e} \ln \frac{m}{m_0} \quad (19)$$

при любых температурах T и концентрациях ν носителей тока. Это дает добавочную термоэлектродвижущую силу $\nabla\alpha$, представленную на рис. 9 как функция m/m_0 .

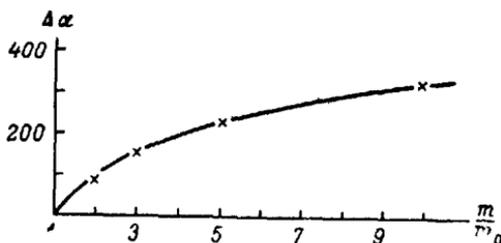


Рис. 9.

При	$(m/m_0) = 1.5$	$\Delta\alpha = 56 \cdot 10^{-6}$ в,
	$(m/m_0) = 2.0$	$\Delta\alpha = 96 \cdot 10^{-6}$ в,
	$(m/m_0) = 3.0$	$\Delta\alpha = 152 \cdot 10^{-6}$ в,
	$(m/m_0) = 5.0$	$\Delta\alpha = 222 \cdot 10^{-6}$ в,
	$(m/m_0) = 10.0$	$\Delta\alpha = 320 \cdot 10^{-6}$ в.

Однако увеличение эффективной массы m влечет снижение подвижности u , которое для ионных кристаллических решеток может быть выражено следующим соотношением:

$$\frac{u}{u_0} = \left(\frac{m_0}{m}\right)^{3/2}, \quad (20)$$

Ионные решетки; $\alpha \cdot 10^6$; $\alpha^2 \nu_{\text{ш}} \cdot 10^{-12}$; $u_0 = 100$

y	m/m ₀													
	1		1.5		2		3		1/1.5		1/2		1/3	
	α	$\alpha^2 \nu_{\text{ш}}$	α	$\alpha^2 \nu_{\text{ш}}$	α	$\alpha^2 \nu_{\text{ш}}$	α	$\alpha^2 \nu_{\text{ш}}$	α	$\alpha^2 \nu_{\text{ш}}$	α	$\alpha^2 \nu_{\text{ш}}$	α	$\alpha^2 \nu_{\text{ш}}$
$1 \cdot 10^{18}$	450	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$2 \cdot 10^{18}$	395	31	451	22	491	17	547	42	340	300	50	243	62	62
$5 \cdot 10^{18}$	345	50	370	38	441	30	467	62	260	219	67	163	70	70
$1 \cdot 10^{19}$	250	62	306	51	346	43	402	70	195	154	66	100	53	53
$1.5 \cdot 10^{19}$	220	74	278	62	—	—	—	76	166	—	—	—	—	—
$2 \cdot 10^{19}$	200	80	256	72	296	63	352	78	145	104	61	50	26	26
$3 \cdot 10^{19}$	163	79	219	79	256	71	315	63	107	64	35	—	—	—
$4 \cdot 10^{19}$	138	76	194	82	—	—	—	50	82	—	—	—	—	—
$5 \cdot 10^{19}$	118	69	174	83	216	83	270	35	62	24	8	—	—	—
$7 \cdot 10^{19}$	85	45	141	76	176	78	237	11	30	—	—	—	—	—
$1 \cdot 10^{20}$	50	25	106	48	146	76	202	—	—	—	—	—	—	—

для атомных решеток:

$$\frac{u}{u_0} = \left(\frac{m_0}{m}\right)^{5/2}. \quad (20a)$$

Мы видели, что кпд термобатареи определяется величиной $\alpha^2\sigma/\chi$, в которой мы считали χ не зависящей от электрических характеристик материала.

В нашем случае мы можем характеризовать кпд величиной $\alpha^2\nu u$. Здесь α — функция ν и m , определяемая формулами (1) и (19); u — функция m , выраженная формулами (20) и (20a).

В табл. 7 и на рис. 10 приведены данные для величины $\alpha^2\nu u$ по формуле (20) в зависимости от ν для разных значений m/m_0 в интересующих нас пределах ν от 10^{18} до 10^{20} ; u_0 принято равным 100, $\alpha^2\nu u$ выражено в единицах CGS.

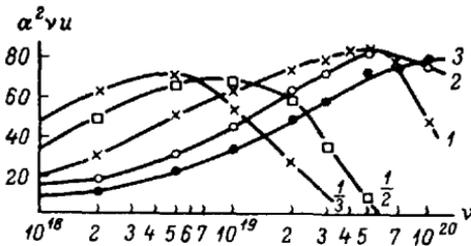


Рис. 10.

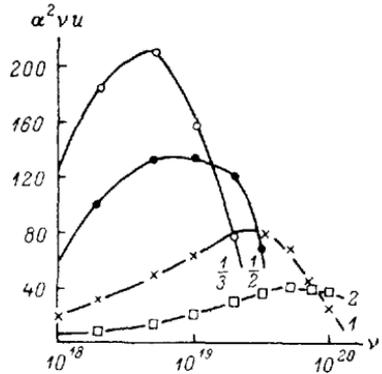


Рис. 11.

В табл. 8 и на рис. 11 указаны значения α и $\alpha^2\nu u$ для атомных решеток по формуле (20a) для носителей тока, масса m которых меньше m_0 .

Табл. 7 и 8 и кривые на рис. 10 и 11 показывают, что для ионных решеток изменение эффективной массы не меняет существенно максимального значения $\alpha^2\nu u$, а следовательно, и кпд термобатареи. Чем больше m , тем больше концентрация ν_0 , при которой достигается максимальное значение кпд и тем более размытым по концентрациям оказывается этот максимум.

Для атомных решеток уменьшение эффективной массы ведет к значительному повышению максимального кпд, к уменьшению концентрации ν_0 и к сужению интервала концентраций, при которых достигается значительный кпд.

Максимальное значение $\alpha^2\nu u$ и величина ν_0 , соответствующая максимуму, изменяются в зависимости от m/m_0 следующим образом:

m/m_0	$\alpha^2\nu u$	ν_0
$\frac{1}{3}$	210	$5 \cdot 10^{18}$
$\frac{1}{2}$	135	$7 \cdot 10^{18}$

$\frac{1}{1.5}$	85	$1.5 \cdot 10^{19}$
1	81	$2.5 \cdot 10^{19}$
2	41	$5 \cdot 10^{19}$

Данные табл. 3 и 4 вместе с приведенными выше соображениями о связи χ с σ при больших значениях σ приводят нас к следующим выводам.

Известно немало тугоплавких полупроводников с подвижностью u_0 около 400—1000 см²/(сек. · в) и в то же время со средними значениями теплопроводности χ_1 примерно $(3 \div 4) \cdot 10^{-3}$. Поэтому следует считать осуществимыми термобатареи с кпд в 10% и более. Нельзя также исключать возможность достижения кпд до 20%.

Изложенные соображения, основанные на применимости к полупроводникам формулы (1), позволяют сформулировать те требования, которым должна удовлетворять полупроводниковая термобатарея, чтобы достигнуть высокого кпд.

1. Теплопроводность материала полупроводника должна быть возможно меньшей. Для этого следует выбирать полупроводники с наиболее низкой температурой Дебая, состоящие из тяжелых и слабо связанных молекул. Кроме того, значение χ_1 может быть снижено введением примесей, но таких, которые одновременно не снижают значительно подвижность u .

2. Важнейшим условием нужно считать высокое значение подвижности. Для этого следует выбирать полупроводники, в тепловом спектре которых отсутствует оптическая ветвь (атомные и молекулярные решетки). Нужно также стремиться к устранению дефектов в решетке путем отжига или введения небольшого количества примесей, способных заместить недостающие узлы решетки.

Таблица 8

Атомные решетки $\alpha \cdot 10^6$; $\alpha^2 \nu u \cdot 10^{-12}$; $u_0 = 100$

ν	m/m_0									
	1		1/1.5		1/2		1/3		2	
	α	$\alpha^2 \nu u$	α	$\alpha^2 \nu u$	α	$\alpha^2 \nu u$	α	$\alpha^2 \nu u$	α	$\alpha^2 \nu u$
$1 \cdot 10^{18}$	450	20	—	—	—	—	—	—	—	—
$2 \cdot 10^{18}$	395	31	340	48	300	100	243	186	491	9
$5 \cdot 10^{18}$	315	50	260	70	219	134	163	210	411	15
$1 \cdot 10^{19}$	250	62	195	79	154	132	100	158	346	21
$2 \cdot 10^{19}$	200	80	145	88	104	122	50	78	296	31
$3 \cdot 10^{19}$	163	79	107	71	64	70	—	—	256	36
$5 \cdot 10^{19}$	118	69	62	40	—	—	—	—	214	41
$7 \cdot 10^{19}$	85	45	30	13	—	—	—	—	181	40
$1 \cdot 10^{20}$	50	25	—	—	—	—	—	—	146	38

3. Каждая ветвь термоэлемента должна быть составлена из двух и более частей, подобранных так, чтобы концентрация носителей тока составляла у холодного края при $T_0=300^\circ\text{K}$ $\nu=(1\div 3)\cdot 10^{19}$ и повышалась к горячему концу при $T_1=1000^\circ\text{K}$ до $\nu=(4\div 5)\cdot 10^{19}$; при этом необходимо, чтобы средняя суммарная теплопроводность $\kappa=\kappa_1+\kappa_2$ совместно с величиной $\alpha^2\sigma$ обеспечили наибольшее z и КПД η .

4. При подборе нужной концентрации ν следует обеспечить условие, чтобы все составляющие одной ветви термоэлемента обладали в основном дырочной проводимостью, а другой ветви — электронной.

Для этого следует подбирать такие полупроводники или полупроводниковые сплавы металлов, в которых свободные заряды создаются в основном локальными уровнями примесей, лежащими близко к границе одной из зон при большой ширине запрещенной зоны, тем большей, чем выше температуры, при которых используется полупроводник.

Полупроводниками и сплавами с узкой запрещенной зоной можно пользоваться при резком различии подвижностей дырок и электронов.

5. Чем выше температура горячего спая T_1 , тем выше КПД. Поэтому высокотемпературная часть термоэлемента должна состоять из возможно тугоплавкого материала.

6. При выборе материалов для термоэлектрической батареи в первую очередь следует обращать внимание на малое значение теплопроводности и на возможно высокую подвижность (см. п. 1 и 2).

Вводя то или иное количество примесей (к которым мы относим и отступления от стехиометрического состава), можно в широких пределах изменять электропроводность σ и концентрацию ν носителей тока, которые изменяются также с температурой; для низкотемпературной области ($T < 600^\circ\text{K}$) ν должно лежать в пределах $(1\div 3)\cdot 10^{19}$ зарядов в 1 см^3 , для высокотемпературной ($T > 600^\circ\text{K}$) $\nu \approx (2\div 5)\cdot 10^{19}$.

Эти требования вместе с химической и механической устойчивостью соединения определяют область применения данного материала.

В заключение рассмотрим еще четыре типа термоэлектрических батарей, основанных на применимости выражения (1) для термоэлектродвижущей силы α к электролитам, к полупроводникам с двумя видами носителей, к материалам с чрезвычайно высокой подвижностью и, наконец, термобатареям, основанным на термоэлектронной эмиссии.

1. В формулу (1) входит эффективная масса m носителей тока. Чем больше при данном σ эффективная масса m и чем меньше концентрация ν , или, точнее, чем больше величина $m^{3/2}/\nu$, тем больше α .

С этой точки зрения интересно рассмотреть условия в твердых или расплавленных электролитах, которые не связаны условиями (20) и (20а) для подвижностей. Концентрация ионов N не может превышать общего числа частиц (в случае полной диссоциации), и, следовательно, $N < 4 \cdot 10^{22}$ вместо $\nu = (1-10) \cdot 10^{19}$, которые мы имеем в электронных полупроводниках термобатареи. С другой стороны, масса M иона с молекулярным весом 60 больше массы m электрона в $60 \cdot 1840 \approx 10^5$ раз, а следовательно, $M^{3/2}$ в $(3 \div 5) \cdot 10^7$ больше, чем $m^{3/2}$.

Таким образом:

$$\frac{M^{3/2}}{N} \approx 3 \cdot 10^4 \frac{m^{3/2}}{\nu}.$$

Следовательно, термоэлектродвижущая сила A для электролита больше, чем α для электронного полупроводника, на величину, равную

$$A - \alpha = \frac{k}{e} [\ln(M^{3/2}/N) - \ln(m^{3/2}/\nu)] \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ в.}$$

Так как в оптимальных условиях для электронного проводника $\alpha_1 = 1.7 \cdot 10^{-4}$, то A окажется равным $10.7 \cdot 10^{-4}$ в, т. е. в 6.3 раза больше, чем α_1 .

При этом расчете предполагалось, что проводимость Σ электролита обеспечивается преимущественно одним видом ионов.

Для того чтобы $z = A^2 \Sigma / 4k$ (где k — теплопроводность, Σ — электропроводность) достигла таких же значений, как для электронного полупроводника, необходимо, чтобы величина Σ/k составляла не менее $1/10$ того значения, которое дают полупроводники. Приняв, что k электролита в два раза меньше, чем κ полупроводника, мы должны сделать так, чтобы Σ составила не менее 1% проводимости α_1 полупроводника для того, чтобы сохранить то же значение КПД.

По сравнению с полупроводником, обладающим подвижностью $100 \text{ см}^2/(\text{сек.} \cdot \text{в})$, электролит окажется более выгодным, если его проводимость превышает $\Sigma > 4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для полностью диссоциированных электролитов такие и большие значения наблюдаются часто. Если диссоциирован всего 1% молекул, то требование к Σ снижается: A оказывается равным $16 \cdot 10^{-3}$, т. е. в 9.5 раза больше α_1 :

$$(A/\alpha_1)^2 \approx 90, \quad \Sigma > 2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Подвижность ионов в таких электролитах при $\Sigma = 4$:

$$u = \frac{4}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 4 \cdot 10^{22}} \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{сек.} \cdot \text{в})$$

Таким образом, электролит окажется пригодным для термобатареи, если ток переносится ионами одного знака с подвижностью около $10^{-3} \text{ см}^2/(\text{сек.} \cdot \text{в})$.

2. Значительные термоэлектродвижущие силы могут возникать не только в полупроводниках с резким преобладанием одного знака носителей, но и при равенстве числа электронов и дырок в тех случаях, когда различны их эффективные массы и связанные с ними уравнения (20) или (20а) подвижности.

Таковы условия в беспримесных полупроводниках или при достаточно высоких температурах, когда проводимость определяется электронами, перешедшими из заполненной в свободную зону, и равным числом дырок в заполненной зоне.

В общем случае при любом числе электронов и дырок взамен уравнения (1) мы имеем:

$$\alpha = \frac{k}{e} \frac{1}{n_- u_- + n_+ u_+} \left\{ n_- u_- \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_- kT)^{3/2}}{h^3 n_-} \right] - n_+ u_+ \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_+ kT)^{3/2}}{h^3 n_+} \right] \right\}. \quad (1в)$$

Положив в этом выражении $n_- = n_+ = \nu$ и приняв, что один вид носителей тока обладает массой m , превышающей массу m_0 другого заряда, мы должны будем еще отдельно рассмотреть случаи ионных и атомных решеток.

Уравнение (1в) сведется в этом случае к следующему виду:

$$\alpha = \frac{k}{e} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_0} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3 \nu} \right] - \frac{3}{2} \frac{k}{e} \frac{u_+}{u_- + u_+} \ln \frac{m_+}{m_0}.$$

В табл. 9 приведены значения множителя $(u_- - u_+)/ (u_- + u_+)$ при первой части выражения для α , а также численная величина второго слагаемого.

Для оценки кпд термоэлектродвижущую силу следует относить не к данной концентрации ν , а к определенной электропроводности σ .

Концентрация дырок и электронов при той же подвижности и той же электропроводности будет вдвое меньше в случае присутствия обоих знаков носителей тока в равных количествах.

Т а б л и ц а 9

m_0/m	u_0/u		$\frac{u_0 - u}{u_0 + u}$		$\frac{k}{e} \frac{u_0 - u}{u_0 + u} \ln 2 \cdot 10^4$		$\frac{3}{2} \frac{k}{e} \frac{u}{u + u_0} \ln \frac{m}{m_0} \cdot 10^4$	
	ионная	атомная	ионная	атомная	ионная	атомная	ионная	атомная
1.5	1.83	2.06	0.29	0.35	0.17	0.21	0.36	0.38
2.0	2.8	5.6	0.48	0.70	0.28	0.42	0.71	0.82
3.0	5.25	16	0.68	0.88	0.41	0.52	1.36	1.43
5.0	11.2	56	0.84	0.97	0.50	0.57	2.05	2.2
10.0	70	700	0.98	0.99	0.58	0.59	3.15	3.2

Поэтому для сравнения случая, когда присутствуют два типа заряда, с тем, когда имеется один, необходимо к α в первом случае добавить

$$\Delta\alpha = \frac{k}{e} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} \ln 2.$$

Когда масса m одного из носителей тока значительно меньше нормальной массы m_0 другого, и α и σ приобретают большие значения, а следовательно, достигим и высокий кпд, в особенности в атомных решетках.

Так, например, если масса дырок равна m_0 , а масса электронов $m = m_0/5$, то в атомной решетке мы имели бы:

$$u_- = 56u_+, \quad \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} = 0.97,$$

$$\frac{k}{e} \frac{u_- + u_+}{u_- + u_+} \ln 2 = 0.57 \cdot 10^{-4} \text{ в},$$

$$\frac{3}{2} \frac{k}{e} \frac{u_-}{u_- + u_+} \ln \frac{m_0}{m} = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ в}.$$

Таким образом:

$$\alpha = 0.97\alpha_0 + 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ в},$$

где α_0 — термоэлектродвижущая сила при том же σ и u_0 , но при одном знаке подвижных зарядов.

Сравнивая это значение с тем α_1 , которое отвечает максимальному кпд в полупроводнике с одним знаком носителей, мы имеем в рассматриваемом случае при той же электропроводности σ термоэлектродвижущую силу $\alpha = 0.97 \cdot 1.7 \cdot 10^{-4} + 2.8 \cdot 10^{-4} = 4.4 \times 10^{-4}$ в вместо $\alpha_1 = 1.7 \cdot 10^{-4}$.

Следовательно, значение величины $z = \alpha^2 \sigma / 4k$, определяющей кпд термобатареи, могло бы оказаться в $(4.4/1.6)^2 = 6.7$ раза больше.

Случай полупроводника с одинаковым числом подвижных зарядов обоих знаков имеет то преимущество, что электрические свойства полупроводника не зависят от примесей или отступлений от точного стехиометрического соотношения составляющих его элементов. Такие материалы отличаются гораздо большей устойчивостью.

3. Для электронного полупроводника кпд термобатареи тем больше, чем выше подвижность электронов и чем меньше теплопроводность.

Поэтому можно поставить вопрос о замене высокотемпературной части термобатареи пустотой, где термоэлектронный ток создается между более горячим и более холодным электродами. Современные эмиттеры дают мощные токи уже при температурах порядка 600°C , а объемный заряд может быть ослаблен. Эмиссия так быстро убывает с понижением температуры, что даже при несколько меньшей работе выхода из холодного электрода доста-

точно разности температур в 200—300°, чтобы практически исключить эмиссию из него, сохраняя ускоряющее поле для электронов.

Если длина свободного пробега электронов превышает расстояние между электродами, то движение электронов можно рассматривать как свободное. Теплопередача сводится к переносу энергии электронами и к лучеиспусканию.

В этих условиях возможно превращение тепловой энергии в электрическую со значительным кпд.

4. Условия работы термоэлектрических батарей видоизменяются с переходом к материалам, в которых носители тока обладают высокой подвижностью, превосходящей 1000 см·в/сек². Значительное число таких полупроводников нам уже известно и частично описано в литературе. Поэтому соответствующие расчеты в этой области могут представить практический интерес.

Новые черты вносит в этом случае неразрывная связь электронной проводимости с теплопроводностью. В предыдущем мы либо пренебрегали этой теплопроводностью κ_2 по сравнению с теплопроводностью κ_1 , вызываемой тепловыми волнами кристаллической решетки, либо учитывали электронную теплопроводность лишь как поправку при высоких температурах.

Высокая подвижность приводит к иному соотношению двух возможных механизмов теплопроводности. Действительно, следуя вышеприведенным данным, основанным на предположении, что $\kappa_2 \ll \kappa_1$, мы потребовали бы от материала с подвижностью $u=1000$ электропроводность $\tau=4000$ ом⁻¹·см⁻¹. Но при этом электронная часть теплопроводности κ_2 при комнатной температуре оказалась бы равной $\kappa_2=2.5 \cdot 10^{-6} \sigma = 10 \cdot 10^{-3}$ кал/(см·град.), что значительно превышает теплопроводность решетки κ_1 , не превосходящей обычно $5 \cdot 10^{-2}$. Величина κ_2 получит еще больший перевес над κ_1 при более высоких температурах, так как κ_2 растет с температурой, а κ_1 убывает.

Имея в виду полупроводники, для которых $u > 1000$ см²/сек., рассмотрим теперь другой предельный случай, когда $\kappa_1 \ll \kappa_2$.

Величина $z = \alpha^2 \sigma / 4\kappa$, которая определяет кпд термобатареи, может быть представлена в этом предельном случае следующим образом:

$$z = \left(\frac{\sigma}{\kappa}\right) \alpha^2 \simeq 5 \cdot 10^5 \alpha^2.$$

Так как α убывает логарифмически с ростом концентрации зарядов, а следовательно, при неизменной подвижности и с ростом электропроводности σ , то вместо $\sigma=4\kappa$ мы приходим к условию наименьшего σ , совместимого с допущением $\kappa_2 > \kappa_1$.

При уменьшении вдвое концентрации v , а вместе с ней и электропроводности σ , термоэлектродвижущая сила α возрастает на $60 \cdot 10^{-6}$ в. При небольших значениях α порядка $(100 \div 140) \cdot 10^{-6}$

оказывается выгодным понижать σ дальше того предела, при котором $x_2 \gg x_1$, вплоть до $x_2 = x_1$. В этом случае уменьшение множителя σ/x вдвое компенсируется возрастанием множителя α^2 больше чем в два раза.

С повышением температуры x_1 всегда убывает; x_2 растет или убывает в зависимости от того, убывает ли σ быстрее или медленнее, чем абсолютная температура T . Обычно x_2 растет с повышением температуры. Поэтому при выборе наиболее выгодных значений σ следует учитывать соотношение x_1 и x_2 во всем предполагаемом интервале температур.

Исходя из перечисленных соображений, можно составить табл. 10 значений концентрации v , термоэлектродвижущих сил α , величин z и, наконец, кпд η для абсолютных температур T_1 источника тепла в 700, 1000, 1300° К.

Т а б л и ц а 10

Полупроводники с подвижностью $u \geq 1000$, $x_1 \leq x_2$; $T_0 = 300^\circ \text{K}$

u	v	$\alpha \cdot 10^9$	z · 10 ³	T ₁ , °K		
				700	1000	1300
				η, %		
1000	1.2 · 10 ¹⁹	240	3.5	18	25	30
2000	6 · 10 ¹⁸	300	5.4	23	30	36
5000	2.4 · 10 ¹⁸	380	8.7	28	35	42
10000	1.2 · 10 ¹⁸	420	10.6	30	37	44
20000	6 · 10 ¹⁷	480	13.8	32	41	48

II. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛА И ХОЛОДА ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ

ХОЛОДИЛЬНИК

Теплота Пельтье, поглощаемая при прохождении тока в одном спае и выделяемая в другом, позволяет поставить вопрос об использовании полупроводниковых термоэлектрических батарей как для получения холода, так и для нагрева при небольших разностях температур.

Примем обозначения T_1 и T_2 для абсолютных температур спаев, I — для силы тока; обозначим через l длину, а через s — площадь поперечного сечения двух ветвей термоэлемента. Свойства полупроводника будем по-прежнему характеризовать его средней термоэлектродвижущей силой α по отношению к металлу (свинцу), средним удельным сопротивлением ρ в ом·см и теплопроводностью k в кал/(сек.·см·град.) или $4k$ в вт/(см·град.). Примем также, что

обе ветви термоэлемента обладают одинаковыми ρ и k и равными, но противоположными по знаку значениями α .

Теплоту Пельтье Q_{Π} , поглощаемую в секунду холодным спаем, можно выразить:

$$Q_{\Pi} = 2\alpha I T_2, \text{ вт.}$$

где I — сила тока в амперах.

Теплота, выделяемая током в обеих ветвях термоэлемента, будет равна:

$$Q_{\text{Дж}} = 2I^2 \frac{\rho}{s} l, \text{ вт.}$$

Половина теплоты переходит в холодный спай, другая половина — в теплый.

Кроме того, на преодоление разности потенциалов, создаваемой прохождением тока I через спай термоэлемента, приходится затрачивать энергию:

$$Q_p = 2\alpha (T_1 - T_2) I, \text{ вт.}$$

Наконец, теплопроводность обеих ветвей термоэлемента переносит от теплого спая к холодному мощность Q_{τ} (вт):

$$Q_{\tau} = 4k (T_1 - T_2) \frac{2s}{l}.$$

Понижение температуры холодного спая заканчивается стационарным равновесием при разности температур $(T_1 - T_2)_p$, которая может быть вычислена из уравнения:

$$Q_{\Pi} - \frac{1}{2} Q_{\text{Дж}} - Q_{\tau} = 0, \quad (1)$$

$$(T_1 - T_2)_p = \frac{2\alpha T_2}{8k} I \frac{l}{s} - \frac{I^2 \rho (l/s)^2}{8k}. \quad (1a)$$

Обозначим разность потенциалов, создаваемую током I на термоэлементе с сопротивлением $2\rho (l/s)$, через V :

$$V = 2I\rho \frac{l}{s}, \quad (2)$$

$$(T_1 - T_2)_p = \frac{\alpha T_2}{8k\rho} V - \frac{V^2}{32k\rho}.$$

Наибольшего значения $(T_1 - T_2)$ достигает при таком V , которое удовлетворяет условию:

$$\frac{\partial (T_1 - T_2)_p}{\partial V} = 0,$$

откуда получаем:

$$V_p = 2\alpha T_2. \quad (3)$$

При этом значении V_p разность температур достигает наибольшего значения, совместимого с данными значениями α , ρ и k :

$$(T_1 - T_2)_{\max} = \frac{T_2^2 \alpha^2}{2 \cdot 4k\rho} = \frac{T_2^2}{2} z, \quad (4)$$

где z , как и раньше, — единственная характеристика свойств полупроводника.

Наименьшее значение z , при котором температура может быть снижена на 20°C при $T_1 = 290^\circ\text{K}$:

$$z_{\min} = 0.55 \cdot 10^{-3}. \quad (5)$$

При $z > 0.55 \cdot 10^{-3}$ стационарное снижение температуры больше 20°C .

В формулах (3) и (4) разность потенциалов V (а также определяемая величиной V сила тока I) и наибольшее охлаждение $(T_1 - T_2)_{\max}$ выражены через T_2 , тогда как заданной можно считать температуру T_1 внешних стенок холодильника.

При помощи уравнения (4) можно выразить T_2 через T_1 :

$$T_2 = \frac{1}{z} [(1 + 2T_1 z)^{1/2} - 1], \quad (4a)$$

$$V_p = \frac{2\alpha}{z} [(1 + 2T_1 z)^{1/2} - 1], \quad (3a)$$

$$(T_1 - T_2)_{\max} = \frac{1}{z} [1 + T_1 z - (1 + 2T_1 z)^{1/2}]. \quad (4b)$$

Полагая в уравнении (4b) $T_1 = 290^\circ\text{K}$, получим для разных значений z соответственно возможные снижения температур $(T_1 - T_2)_{\max}$, принимая z независимым от температуры:

$z \cdot 10^3$	0.5	1	2	3	5	10	
$(T_1 - T_2)_{\max}$	20	30	52	70	95	130°.	(5a)

Холодильники можно характеризовать отношением K мощности Q_x , отнимаемой в холодильнике, к затрачиваемой электроэнергии Q_s :

$$K = \frac{Q_x}{Q_s} = \frac{Q_{II} - \frac{1}{2} Q_{Дж} - Q_r}{Q_{Дж} + Q_p}. \quad (6)$$

Пренебрежем сначала Q_p по сравнению с $Q_{Дж}$. Приближенное значение K обозначим через K' :

$$K \simeq K' = \frac{2\alpha I T_2 - I^2 \rho \frac{l}{s} - 8k(T_1 - T_2) s/l}{2I^2 \rho \frac{l}{s}} = \frac{2\alpha T_2}{2I\rho \frac{l}{s}} - \frac{1}{2} - \frac{4 \cdot 4k\rho (T_1 - T_2) \alpha^2}{\alpha^2 4I^2 \rho^2 (l/s)^2}. \quad (7)$$

Обозначим снова:

$$2I\rho \frac{l}{s} = V, \quad \frac{\alpha^2}{3k\rho} = z,$$

$$K' = \frac{2\alpha T_2}{V} - \frac{1}{2} - \frac{4\alpha^2(T_1 - T_2)}{zV^2}.$$

Наибольшего значения K' достигнет при значении V , удовлетворяющем условию:

$$\frac{\partial K'}{\partial V} = -\frac{2\alpha T_2}{V^2} + \frac{8\alpha^2(T_1 - T_2)}{zV^3} = 0,$$

т. е. при

$$V = \frac{4(T_1 - T_2)}{T_2} \frac{\alpha}{z}. \quad (8)$$

При таком V K' приобретает значение:

$$K'_{\text{макс}} = \frac{T_2^2}{4(T_1 - T_2)} z - \frac{1}{2}. \quad (9)$$

Приняв здесь $T_2 = 270^\circ \text{K}$, $T_1 - T_2 = 20^\circ$, получим:

$$K'_{\text{макс}} = 9.1 \cdot 10^2 z - \frac{1}{2}. \quad (9a)$$

Отметим, что значения V , а следовательно, и величины токов I , при которых достигается наибольшая разность температур (3) и наилучшее использование электроэнергии (8), различны: I во втором случае в $5.5 \cdot 10^{-4} \cdot 1/z$ раз меньше, чем в первом.

Как и следует, при $z = 5.5 \cdot 10^{-4}$ оба значения I совпадают, так как $(T_1 - T_2)$ в обоих случаях равно 20°C .

Введем теперь поправку на мощность, связанную с преодолением термоэлектродвижущей силы термоэлемента. Знаменатель $Q_{\text{Дж}}$ в выражении для K' нужно увеличить на величину Q_p , что уменьшит K по отношению к вычисленному K' :

$$K = \frac{Q_{\text{Дж}}}{Q_{\text{Дж}} + Q_p} K'. \quad (10)$$

Оставляя то же значение $V = \frac{4(T_1 - T_2)}{T_2}$, которое давало максимальное K' без учета Q_p , получим:

$$K = \frac{1}{1 + \frac{T_2}{2} z} K' = \frac{1}{1 + \frac{T_2}{2} z} \left[\frac{T_2^2}{4(T_2 - T_1)} z - \frac{1}{2} \right], \quad (11)$$

$$K = \frac{1}{1 + 135z} (9.1 \cdot 10^2 z - 0.5). \quad (11a)$$

Для различных значений z мы получим следующие величины коэффициента использования электроэнергии при охлаждении на 20° ниже комнатной температуры:

$$\begin{array}{cccccccc} z \cdot 10^3 & 0.55 & 1.0 & 2.0 & 3.0 & 5.0 & 10.0 & \\ K & 0 & 0.36 & 0.63 & 1.03 & 2.4 & 3.65. & (12) \end{array}$$

Эти данные показывают, что полупроводниковые термобатареи могут быть с успехом использованы для получения холода.

В качестве примера рассмотрим холодильный шкаф размером $50 \times 50 \times 50$ см и объемом в 125 л, охлаждаемый термоэлектрической батареей из полупроводников, обладающих следующими данными:

$$\begin{aligned} \alpha &= 2 \cdot 10^{-4} \text{ в/град.}, \quad \rho = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ ом} \cdot \text{см}, \\ k &= 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ кал/(см} \cdot \text{сек.} \cdot \text{град.)}, \quad z = 1.2 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Максимальное снижение температур, достигаемое при помощи таких термоэлементов, согласно формуле (46), $(T_1 - T_2)_{\text{макс}} = 39^\circ$.

Весь избыток холода, развиваемого термобатареей при разности температур всего в 20° , будет использован на покрытие тепла, передаваемого теплопроводностью материала, заполняющего пространство между наружной стенкой с температурой 290° К. Расстояние между стенками примем равным $L = 5$ см, теплопроводность изолирующего материала $k' = 2 \cdot 10^{-4}$ кал/(см \cdot град. \cdot сек.).

При общей поверхности стенок шкафа $S = 1.5 \cdot 10^4$ см² внутренние стенки будут получать в секунду:

$$q = 4k' (T_1 - T_2) \frac{S}{L} = 4.2 \cdot 10^{-4} \cdot 20 \frac{1.5 \cdot 10^4}{5} = 48 \text{ вт.}$$

Соотношение K между количеством выделяемого термобатареей холода Q_x и затрачиваемой энергией Q_3 составит для $z = 1.2 \cdot 10^{-3}$ $K = 0.51$.

Таким образом, затрачиваемая холодильником электроэнергия Q_3 должна быть равна:

$$Q_3 = \frac{48}{0.51} = 94 \text{ вт.}$$

Каждый термоэлемент доставляет:

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{1 + 135z} \left(2\alpha I T_2 - I^2 \rho \frac{l}{s} - 4k (T_1 - T_2) \frac{2s}{l} \right) = \\ &= 0.86 \left(0.108 I - 1.3 \cdot 10^{-3} I^2 \frac{l}{s} - 5.2 \cdot 10^{-1} \frac{2s}{l} \right), \text{ вт.} \end{aligned}$$

Ток I и величина l/s определяются из условия (8):

$$2I\rho \frac{l}{s} = V = \frac{4(T_1 - T_2)}{T_2} \frac{\alpha}{z} = 4.9 \cdot 10^{-2} \text{ в.}$$

Примем $l/s = 10$; $l = 5$ см; $s = 0.5$ см², откуда

$$I = \frac{4.9 \cdot 10^{-2}}{2.1 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot 10} = 1.9 \text{ а.}$$

Джоулева теплота, выделяемая в одном термоэлементе:

$$4.9 \cdot 10^{-2} \cdot 1.9 = 9.4 \cdot 10^{-2} \text{ вт,}$$

$$W = 0.86 (2.06 \cdot 10^{-1} - 4.7 \cdot 10^{-2} - 1.04 \cdot 10^{-1}) = 4.7 \cdot 10^{-2} \text{ вт.}$$

Для покрытия 48 вт, получаемых внутренней стенкой теплопроводности, потребуется около 1000 термоэлементов. Площадь, занимаемая термоэлементами, 1000 см²; тепловая изоляция занимает площадь 14 000 см². Среднее расстояние между двумя соседними термоэлементами ≈ 4 см.

ПОДОГРЕВ

По аналогии с получением холода можно рассмотреть и задачу об использовании теплоты Пельтье для нагрева при помощи термоэлектрической батареи.

При прохождении тока I через термоэлемент холодный спай поглощает мощность αIT_2 из окружающей среды, а на теплом спае температуры T_1 выделяется $Q_{\Pi} = 2\alpha IT_1$, вт. Из джоулевой теплоты $Q_{Дж} = 2I^2\rho l/s$ половина также переходит к теплomu спаю.

Путем теплопроводности теплый спай теряет

$$Q_{\tau} = 2k(T_1 - T_2) \frac{2s}{l}, \text{ вт.}$$

Наконец, против разности электродвижущих сил, возникающих на обоих спаях, затрачивается:

$$Q_p = 2\alpha(T_1 - T_2)I, \text{ вт.}$$

Коэффициент K использования затраченной электроэнергии определится как

$$K = \frac{Q_{\Pi} + \frac{1}{2}Q_{Дж} - Q_{\tau}}{Q_{Дж} + Q_p}. \quad (6a)$$

Отбросим временно Q_p как величину, малую по сравнению с $Q_{Дж}$. Тогда

$$K = \frac{2\alpha T_1}{2I\rho \frac{l}{s}} + \frac{1}{2} - \frac{4 \cdot 4k\rho(T_1 - T_2)\alpha^2}{\alpha^2 4I^2\rho^2 \frac{l^2}{s^2}} = \frac{2\alpha T_1}{V} + \frac{1}{2} - \frac{4(T_1 - T_2)\alpha^2}{zV^2}. \quad (7a)$$

Положим

$$\frac{\partial K}{\partial V} = -\frac{2\alpha T_1}{V^2} + \frac{8(T_1 - T_2)\alpha^2}{zV^3} = 0, \quad (8a)$$

откуда

$$V_{\tau} = \frac{4(T_1 - T_2)\alpha}{T_1 z}, \quad K_{\tau} = \frac{T_1^2 z}{4(T_1 - T_2)} + \frac{1}{2}. \quad (96)$$

Поправка, которую необходимо внести при учете мощности Q_p , составит:

$$\text{при } V = \frac{4(T_1 - T_2)\alpha}{T_1 z}$$

$$\frac{K}{k} = \frac{Q_{Дж}}{Q_{Дж} + Q_p} = \frac{1}{1 + \frac{T_1}{2} z}. \quad (10a)$$

Таким образом, коэффициент использования электроэнергии при помощи термоэлементов из полупроводников, характеризующихся данной величиной z , составит:

$$K_{\text{макс}} = \frac{1}{1 + \frac{T_1}{2} z} \left[\frac{T_1^2 z}{4(T_1 - T_2)} + \frac{1}{2} \right]. \quad (116)$$

Положив в этом выражении $T_1 = 290^\circ \text{ К}$ и $T_2 = 260^\circ \text{ К}$, получим:

$$K_{\text{макс}} = \frac{1}{1 + 145z} (7.10^2 + 0.5). \quad (11b)$$

В зависимости от значения z получаем следующие величины $K_{\text{макс}}$:

$z \cdot 10^3$	1	2	3	4	10	
$K_{\text{макс}}$	1.02	1.48	1.81	2.3	3.1	(12a)

Таким образом, только при $z \gg 1 \cdot 10^{-3}$ подогрев за счет теплоты Пельтье оказывается значительно выгоднее, чем непосредственный электроподогрев. При $z > 5 \cdot 10^{-3}$ термоэлементы станут экономичнее печного отопления, а при $z > 10 \cdot 10^{-3}$ выгоднее центрального.

В дополнение к рассмотренному ранее примеру холодильного шкафа вычислим температуру внутри шкафа, которая будет достигнута при изменении направления тока I в термобатарее, но при сохранении тех же значений как тока, так и других параметров.

Температуру внешних, теперь более холодных, спаев примем равной $T_2 = 290^\circ \text{ К}$.

Условие стационарного равновесия внутри шкафа можно записать в прежних обозначениях:

$$Q_{\Pi} + \frac{1}{2} Q_{Дж} - Q_{\tau} - q = 0,$$

где q — мощность, теряемая внутренними стенками путем теплопроводности.

Поперечное сечение S изоляции в 14 раз больше сечения $2s$ одного термоэлемента, а $L=l$:

$$q = 4k'(T_1 - T_2) \frac{S}{L} = 4k'(T_1 - T_2) 14 \frac{2s}{l},$$

где $k' = 2 \cdot 10^{-4}$ кал/(град. · сек. · см).

Это приводит к $T_1 = 330^\circ \text{K}$ и $T_1 - T_2 = 40^\circ$, тогда как при первоначальном направлении такого же тока $I = 1.9$ а, и при той же температуре 290°K внешних стенок в шкафу устанавливалась температура $T_2 = 270^\circ \text{K}$ при $T_1 - T_2 = 20^\circ$.

Приведенный выше расчет холодильного шкафа требует еще существенного дополнения: учета охлаждения наружных его стенок окружающим воздухом.

От условий охлаждения зависит температура наружных стенок, которую мы условно приняли равной температуре воздуха $T_1 = 290^\circ \text{K}$.

В нашем примере внешние стенки холодильного шкафа будут получать в секунду:

$$Q_{\text{вн}} = N \left[2\alpha l T_1 + I^2 \rho \frac{l}{s} - 4k(T_1 - T_2) \frac{2s}{l} \right] - 4k'(T_1 - T_2) \frac{S_{\text{вн}}}{L},$$

где $N = 1000$ — число термоэлементов.

Таким образом:

$$Q_{\text{вн}} = 115 \text{ вт.}$$

Для поддержания температуры T_1 необходимо снимать с наружных стенок шкафа размером $55 \times 55 \times 55$ см по $\frac{Q_{\text{вн}}}{S_{\text{вн}}} = \frac{115}{1.8 \cdot 10^4} = 6.4 \cdot 10^{-3}$ вт с 1 см^2 поверхности.

На деле температура наружных стенок окажется выше $T_1 = 290^\circ \text{K}$ на такую величину ΔT , которая необходима для снятия $6.4 \cdot 10^{-3}$ вт с 1 см^2 .

Если принять $\Delta T = 5^\circ \text{C}$, то при том же токе $I = 1.9$ а и мощности $Q_s = 94$ вт температура внутри шкафа окажется на 5°C выше вычисленной, т. е. равной $275^\circ \text{K} = +2^\circ \text{C}$.

Чтобы сохранить прежнюю температуру $T_2 = 270^\circ \text{K}$ внутри шкафа при его наружной температуре T_1 в $295^\circ \text{K} = 22^\circ \text{C}$, т. е. при превышении температуры наружных стенок над комнатной приблизительно на 5°C , потребуется ток $I = 2.4$ а и общая затраченная мощность $Q_s = 170$ вт. Коэффициент K снизится до $K = 0.33$. Те же данные дадут $T_1 = 300^\circ \text{K}$, $T_2 = 275^\circ \text{K}$. При $T_1 = 300^\circ \text{K}$ и $T_2 = 270^\circ \text{K}$ или при $T_1 = 305^\circ \text{K}$ и $T_2 = 275^\circ \text{K}$ $I = 2.8$ а, $Q_s = 350$ вт и $K = 0.20$.

Таким образом, для сохранения Q_s и K в желательных пределах, например $Q_s < 200$ вт и $K > 0.25$, необходимо повышать требования к z по мере того, как растет $(T_1 - T_2)$, что можно видеть, впрочем, и из формул (46), (5а) и (11).

Работа опубликована отдельной брошюрой в Изд-ве АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 51. В ней впервые излагается теория энергетических применений полупроводниковых термобатарей, разработанная А. Ф. Иоффе в окончательной форме в 1949 г.

Эта работа, впоследствии вошедшая в книги: «Полупроводниковые термоэлементы». Л., 1956 и «Термоэлектрическое охлаждение». Л., 1956, является теоретической основой термоэлектрического преобразования энергии и широко известна во всем мире.

— 1953 —

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

20-е годы прошлого столетия были эпохой великих открытий в области электромагнетизма.

Вслед за обнаружением в 1820 г. Эрстедом влияния электрического тока на магнитную стрелку последовала серия работ Ампера, Френеля, Био, Савара, Лапласа, Араго и других, установивших взаимосвязь электричества и магнетизма. Амперовы молекулярные токи свели наконец магнетизм целиком к электрическому току. В центре движения стояла Парижская Академия наук, заседания которой от понедельника к понедельнику обозначали вехи этого развития, в котором сотрудничали физики, математики и химики. Завершением эпохи было открытие Фарадеем электромагнитной индукции и законов электролиза в 30-х годах.

К этой же эпохе относится открытие Зеебеком в 1821 г. термоэлектричества, т. е. появления электрического тока в замкнутой цепи, составленной из различных проводников при условии, что соединяющие их контакты имеют разную температуру.

Зеебек, который перед этим воспроизводил опыты Ампера и докладывал о них Прусской Академии наук, упорно настаивал на том, что открытое им в указанных условиях отклонение магнитной стрелки вызвано не током и не имеет ничего общего с влиянием токов на магнитную стрелку в опытах Эрстеда.

Приводя совершенно правильную, с нашей точки зрения, гипотезу происхождения термоэлектрического тока, Зеебек вслед за этим категорически отвергает ее и пытается доказать, что изучаемое им явление не ток, а намагничивание, или, как он выражался, «появление свободного магнетизма». Он считает, что и Земля намагничена разностью температур, создаваемой вулканами.

Более того, в своих опытах Зеебек видит опровержение самой идеи об электрическом токе как источнике магнетизма и даже, вообще, прямой связи между током и магнитным полем, считая все это направление временным увлечением, вызванным опытами Эрстеда.

Но, как бы ни думал Зеебек, появление магнитного поля и притом в точности такого, как в любой замкнутой цепи с током (а это Зеебек добросовестно проверил и установил), служит для нас синонимом прохождения термоэлектрического тока. Весь полемический задор Зеебека имеет значение исторического анекдота. В его работе ценно другое.

В расхождении между термоэлектрическим рядом и рядом Вольты Зеебек видел главное доказательство отсутствия внутренней связи между магнетизмом и электричеством. Поэтому борьба против электромагнетизма заставила Зеебека в поисках доказательств распространить свои опыты на все известные металлы, их сплавы, руды, минералы и полупроводники.

В статье Зеебека можно найти много данных, не потерявших своего значения и сейчас. Если перевести его количественные результаты на современный язык, то они определяются произведением $\alpha\sigma$ — термоэлектродвижущей силы на электропроводность — величиной, как мы увидим, близкой к современной характеристике термоэлемента. В частности, ряд Зеебека приводит к тем же термобатарейкам из сплава цинк—сурьма и сернистый свинец, которые оказались наилучшими в опытах М. Телкеса в 1947 г. А это уже не только исторический курьез. Скорее, курьезом можно назвать пренебрежение работой Зеебека в течение 130 лет.

В конце эпохи электромагнитных открытий, в 1834 г., появилось описание эффекта Пельтье — обратимого нагревания или охлаждения (в зависимости от направления тока) контакта между двумя различными проводниками.

Явление Пельтье представляется нам как обращение термоэлектричества. Разность температур в замкнутой цепи создает ток, а ток вызывает разность температур.

Но не таков был ход мыслей Пельтье. Его идеей было опровержение закона Джоуля—Ленца. Ему казалось невероятным, чтобы ток производил одинаковые тепловые эффекты во всех проводниках. Пельтье подозревал, что такой результат справедлив лишь для сильных токов, когда индивидуальные особенности проводника стираются. Он ожидал, что слабые токи проявят более тонкие черты явления, и с этой целью воспользовался слабыми термоэлектрическими токами. Таким образом, связь с термоэлектричеством обуславливалась у Пельтье только техникой получения слабых токов. Да и выводы Пельтье не совпадают с тем, что мы называем явлением Пельтье. Он подтвердил только свои ожидания: нагревание вблизи контактов двух проводников различно в зависимости от их химической природы, от направления и силы тока.

Тепловые явления на контактах Пельтье связывал не с их термоэлектрическими свойствами, не с положением в ряду Зеебека, а с хрупкостью или пластичностью металла, с величиной его электропроводности. В эти рамки никак не укладывался вис-

мут, дававший особо резкие эффекты и в то же время обладавший большим удельным сопротивлением.

Пельтье пытался приписать противоречие ошибкам в измерениях электропроводности висмута и в поисках источников ошибок вспоминал об особых термоэлектрических свойствах висмута.

В 1838 г. петербургский академик Ленц придал явлению Пельтье его истинный смысл — обратимого выделения тепла на контактах. Ему удалось с помощью этого явления заморозить воду, на что, как известно, требуется по 80 кал. на 1 г.

Тот же Ленц установил количественный закон нагревания током — закон Джоуля—Ленца. Он же углубил значение открытия электромагнитной индукции правилом Ленца, показав, что все проявления индукции сводятся к противодействию всякому изменению магнитного поля, в какую бы сторону ни были направлены эти изменения.

★ Мы знаем еще 3-й член группы термоэлектрических явлений — эффект Томсона — обратимый перенос тепла током в проводнике, где существует градиент температур. Это явление было наблюде-
дено и подробно изучено Зеебеком на обширном материале, затем забыто и вповь открыто Томсоном.

Все три явления тесно связаны между собою и могут быть количественно оценены одной величиной — коэффициентом термоэлектродвижущей силы.

Среди больших открытий Эрстеда, Ампера и Фарадея термоэлектричество привлекало мало внимания. А в дальнейшем применение его к измерению температур померкло по сравнению с электромагнитами, электрическими машинами и трансформаторами. Так оно и оставалось на задворках физики, рядом с флюоресценцией, пьезоэлектричеством и другими мелкими фактами, украшающими курс физики эффектными лекционными опытами.

Статья Зеебека в Известиях Прусской Академии наук оставалась в библиотеке Академии наук не разрезанной и, следовательно, не прочитанной 130 лет.

На наших глазах положение дела меняется: люминесценция, сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество начинают входить в большую технику и вместе с тем выдвигаются в первые ряды среди современных проблем физики.

Показательно, что это возрождение, этот выход на широкий простор техники происходит в нашей Советской стране. Открытия советской науки закономерно вытекают из великих задач, поставленных нашей великой эпохой.

В 30-х годах нашего столетия Курчатов и Коберо открывают явление сегнетоэлектричества, в 40-х — Вул открывает особые свойства титаната бария, показывает их связь с сегнетоэлектричеством и вводит в производство, в 50-х годах Смоленский еще дальше расширяет круг сегнетоэлектриков. Вул обнаруживает в них пьезоэлектричество, и его пьезоэлектрики из керамики находят новые применения в электроакустике.

Так же хорошо известна роль, которую сыграла школа С. И. Вавилова в учении о люминесценции и в ее многочисленных применениях в практике — флюоресцентные лампы, фосфоры и другие специальные задачи.

Я хочу рассказать здесь о вновь возросшем в связи с изучением полупроводников интересе к термоэлектричеству, о перспективах развития еще одного заброшенного участка физики.

До начала 30-х годов нашего столетия применялись только металлические проводники электричества. Их термоэлектрические свойства изучались в различных условиях рядом исследователей. Наиболее важным результатом этого периода были опыты киевского профессора Авенариуса, показавшего, что для многих металлических пар ход термоэлектрического тока с температурой обнаруживает максимум, после которого ток вновь убывает с повышением разности температур.

Требования повышения чувствительности термоэлементов привлекли внимание к сплавам металлов. Наиболее удачные из них позволили получить от термоэлектрических батарей значительные токи.

Термобатареи Гюльхера, например, применялись для зарядки аккумуляторов и обладали кпд около 0.5%.

Лорд Рэлей в 1885 г. развил первую термодинамическую теорию термоэлектрических цепей; наряду с правильными выводами, Рэлей пришел к неверному заключению о независимости кпд от разности температур. Среди других авторов в период 1909—1912 гг. Альтенкирх подробно исследовал вопрос о кпд термоэлектрических батарей и о получении с их помощью тепла и холода, но не нашел путей технического использования, оставаясь в рамках металлических материалов.

Теория термоэлектрических явлений развивалась на базе классической теории металлов и сохранила в этом виде свое значение для полупроводников. Особый интерес представляет для нас термодинамическое рассмотрение Эренфестом энтропии потока электронов при прохождении им границы двух проводников.

Квантовая теория металлов отодвинула термоэлектричество в ряды вторичных явлений в полном соответствии с малостью наблюдаемых на опыте термоэлектродвижущих сил металлов.

Новый подъем связан с появлением на горизонте физики и техники полупроводников; термоэлектродвижущие силы в них на 1—2 порядка больше, чем у металлов. Несмотря на меньшую их электропроводность, полупроводники открывают новые возможности для проблемы прямого получения электроэнергии из тепловых запасов.

Основываясь на предварительных подсчетах, я еще в 1929—1930 гг. высказал убеждение в осуществимости термобатарей с кпд от 2½ до 4%. Это утверждение подверглось уничтожающей, хотя и неубедительной критике в газете «За индустриализацию», но оно было доказано на опыте. В 1940 г. на 6-й конференции по

полупроводникам Ю. П. Маслаковец сообщил о термоэлементах из серпистого свинца с кпд порядка 3%.

В послевоенные годы в зарубежной литературе появилась серия статей на эти темы.

В «Electrical Engineering» сообщалось о широком использовании армией США металлических термоэлементов с кпд 0.2%; здесь же давалась техническая оценка возможным применениям термоэлектричества. Автор приходит к выводу, что появление термоэлементов с кпд в 8% полностью революционизировало бы «малую энергетику» — энергетические проблемы в пределах 100 квт.

В декабрьском номере 1947 г. «J. Appl. Phys.» напечатана статья Телкеса об опытах с полупроводниковыми термоэлементами, дающими будто бы кпд 7—10%, видимо, однако, неустойчиво. Любопытно, что лучшая пара Телкеса: цинк—сурьма и сернистый свинец повторяет данные ряда Зеебека.

В статье Телкеса содержится неверное утверждение, что максимальный кпд получается при равенстве внешнего и внутреннего сопротивления термобатареи.

В последующих статьях, опубликованных в США, заключено такое количество ошибок и такое наивное понимание действия термоэлектрических батарей, что только диву даешься.

Здесь и кпд в 90%, и применение закона Видемана—Франца к полупроводникам с малой электропроводностью, и т. п.

Рассмотрим цикл термоэлектрической батареи, состоящей из двух ветвей с возможно большей суммой термоэлектродвижущих сил $\alpha_1 + \alpha_2$, замкнутых на внешнюю сеть с сопротивлением R . Удельные сопротивления и удельные теплопроводности ветвей термопары обозначим, соответственно, через ρ_1, ρ_2 и κ_1, κ_2 .

Элементарный расчет, который я не стану приводить, показывает, что максимальный кпд такой термопары определяется, кроме температур T_1 и T_2 горячего и холодного спаев, одной только характеристикой материалов термопары — величиной z :

$$z = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)^2}{(\rho_1 + \rho_2)(\kappa_1 + \kappa_2)}.$$

Вспомним, что у Зеебека действие на магнитную стрелку определялось силой тока, т. е. величиной $\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\rho_1 + \rho_2}$. Если обозначить через A произведение z на ту температуру T_1 , при которой данные материалы еще достаточно устойчивы ($A = zT_1$), то максимальный кпд η выражается формулой:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{1}{1 + \frac{2}{A} [1 + (1 + A)^{1/2}]}$$

Первый множитель — термодинамический кпд обратимой машины, а второй — его снижение под влиянием необратимых про-

цессов теплопроводности и выделения джоулевой теплоты. Чем больше A , тем ближе η к идеальному КПД.

Сравним типичный металл с полупроводником. Для металла можно принять: $\alpha_1 + \alpha_2 = 20$ мкВ/град., $\rho_1 + \rho_2 = 2 \cdot 10^{-5}$, $\kappa_1 + \kappa_2 = 2$ Вт/град.·см, тогда $z = 10^{-5}$ и при $T_1 = 1000^\circ\text{K}$ $A = 1 \cdot 10^{-2}$; для полупроводника: $\alpha_1 + \alpha_2 = 300$ мкВ/град., $\rho_1 + \rho_2 = 2 \cdot 10^{-3}$, $\kappa_1 + \kappa_2 = 4 \cdot 10^{-2}$, $z = 1 \cdot 10^{-3}$; при той же температуре $T_1 = 1000^\circ$ абс. $A = 1$.

В первом случае $\eta = 0.2\%$, во втором $\eta = 12.5\%$.

Этот пример показывает преимущество полупроводников и обращает нас к вопросу о том, что же мы знаем о величине z , т. е. о термоэлектродвижущей силе α , об удельном сопротивлении ρ и теплопроводности κ полупроводников или об отношении электропроводности к теплопроводности, которое входит в формулу:

$$z = \alpha^2 \frac{\sigma}{\kappa}.$$

И здесь придется признать, что наши знания явно недостаточны.

Какова природа термоэлектрических явлений в полупроводниках? Термоэлектродвижущие силы появляются в результате диффузии свободных зарядов из горячих участков в холодные как процесс, восстанавливающий статистическое равновесие.

Можно указать две причины, вызывающие диффузию, и, следовательно, два источника термоэлектричества: изменение концентрации электронов с температурой и изменение их скорости. Какое из этих явлений следует считать основным и в каких случаях?

Нередко приходится иметь дело с полупроводниками, обладающими независимой от температуры концентрацией свободных зарядов, например таков примесный сернистый свинец. Концентрация электронов здесь еще настолько мала, что среди них господствует максвелловское распределение скоростей со средней энергией, пропорциональной температуре. Термоэлектродвижущие силы хорошо выражаются теоретической формулой Н. Л. Писаренко, а по величине они не уступают другим полупроводникам, в которых концентрация экспоненциально растет с температурой. Значит, дело не в градиенте концентраций.

Как вообще протекает диффузия при одном знаке носителей тока? Параллельно с изменением концентрации изменяется и контактный потенциал, а следовательно, и компенсирующие его заряды в приконтактных слоях полупроводника. Контактный потенциал полупроводника и положение химического потенциала, в отличие от металла, зависят от температуры. Какова роль приконтактных зарядов при разности температур в замкнутой цепи? Когда полупроводниковый ход $\alpha \sim 1/T$ переходит в металлический $\alpha \sim T$?

На эти вопросы можно было бы ответить: все это уже охватывается кинетическим уравнением. Но такой ответ плохо устраивает экспериментатора; нам хотелось бы расчленить явление, понять его физический смысл и найти те рычаги, которые следует нажать, чтобы подчинить его своей воле. Поэтому поставленные вопросы имеют существенное практическое значение и следует считать, что они не нашли еще ответа в теории.

Я думаю, что вопросы эти можно и должно разрешить и что положительное их решение не исключается ограничениями, накладываемыми квантово-механическими законами.

Теория полупроводников выросла из теории металлов и развивалась в направлении, диктуемом первыми применениями: фотоэффектом, выпрямляющими эффектами, температурной зависимостью электропроводности. Термоэлектричество оставалось в стороне от большой дороги.

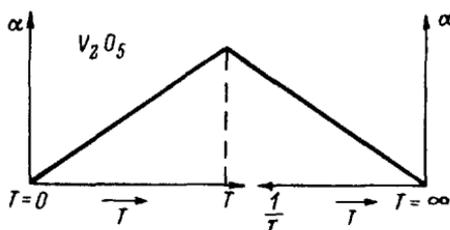


Рис. 1.

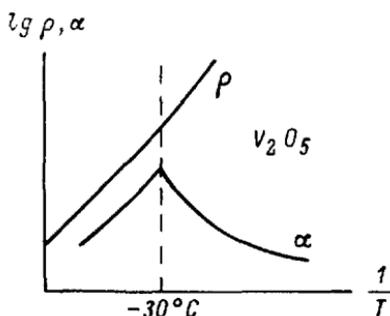


Рис. 2.

Наиболее полное изучение α и его хода с температурой провели Б. М. Гохберг и М. С. Соминский.

Первое впечатление от этих и других результатов — отсутствие общих закономерностей; однако произведенная в последнее время Т. А. Конторовой, по моей просьбе, систематизация и анализ литературных данных выявили в этом хаосе и некоторые общие черты.

При приближении к абсолютному нулю температур α должно, по теореме Нернста, идти к нулю. Действительно, в области достаточно низких температур α часто убывает пропорционально температуре T , как это имеет место у металлов.

При достаточно высоких температурах и в области собственной проводимости полупроводников α удовлетворяет теоретической формуле, выведенной Н. Л. Писаренко, убывая с ростом температуры, как $1/T$.

При средних температурах наблюдается тот или иной переход от первой формулы ко второй.

Изобразим ход $\alpha(T)$ при низких температурах в диаграмме $\alpha-T$, а при высоких $\alpha-1/T$. В обоих случаях получим прямые (рис. 1).

В случае V_2O_5 опыт дает просто сумму двух прямых, смыкающихся при $-30^\circ C$. Эта температура, впрочем, ничем не отмечена на кривой температурного хода удельного сопротивления (рис. 2).

Имеются вещества, где, наоборот, наблюдается явная корреляция хода термоэлектродвижущей силы с ходом сопротивления, но эта связь не соответствует теоретической. Например, для

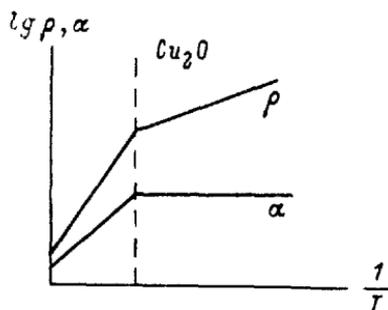


Рис. 3.

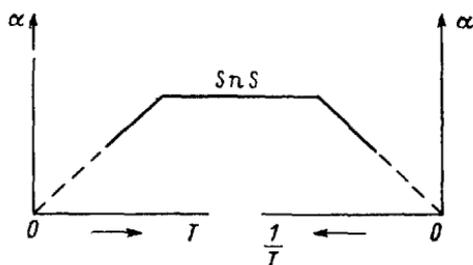


Рис. 4.

классического полупроводника — закиси меди — тщательные измерения Андерсена дали кривые типа кривых рис. 3

При той же температуре $355^\circ C$ происходят изломы прямых $\ln \rho$ и α . В области собственной проводимости (от 355 до $1030^\circ C$) α следует формуле Писаренко для одного знака носителей (а их два и в одинаковом числе). Ниже $355^\circ C$, как это раньше было показано Гохбергом и Сомирским, α строго постоянна (а здесь-то именно и должна быть применима формула Писаренко $\alpha \sim 1/T$).

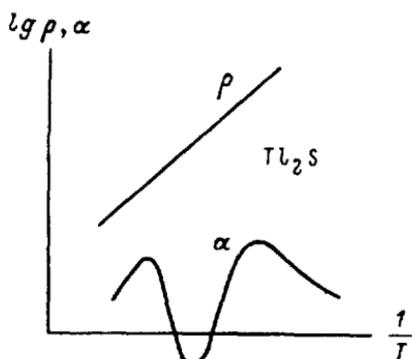


Рис. 5.

В сернистом олове как бы сочетаются данные V_2O_5 и Cu_2O (рис. 4). Наконец, сернистый таллий дает сложную картину для α при нормальном ходе $\ln \rho$ (рис. 5). Если типичным считать пример пятиокиси ванадия, то можно сделать вывод: полупроводниковые термоэлементы практически непригодны ни при очень высоких, ни при очень низких температурах.

Перейдем к другой характеристике — теплопроводности. В 1938 г. Поуэл — представитель Английской физической лаборатории (Метрологический институт Англии) — дал такую характеристику состоянию вопроса: «Теория существует только для металлов; методы измерения пригодны только для металлов.

Мы ничего достоверного не знаем о величине теплопроводности других материалов и их температурном ходе и не умеем их измерять».

Такая пессимистическая оценка преувеличивает трудности, но, поскольку она исходит от крупного специалиста, заставляет задуматься.

В недавно опубликованных двух статьях я попытался изложить основные представления и методы измерения, на которых можно основываться при систематическом изучении проблемы теплопроводности полупроводников, и привел первые результаты.

1. Теплопроводность κ можно разложить на два слагаемых $\kappa = \kappa_1 + \kappa_2$, из которых электронная часть κ_2 определяется законом Видемана—Франца:

$$\kappa_2/\sigma = A (k/e)^2 T,$$

где $A=2$ для невырожденных электронов и $A=3.3$ в области вырождения.

2. Первая составляющая κ_1 — теплопроводность самого вещества — определяется длиной свободного пробега фононов как для аморфных, так и для кристаллических тел. Она тем больше, чем меньше атомный вес и чем больше силы сцепления.

3. Переход из кристаллического в аморфное состояние сопровождается резким падением теплопроводности и длины пробега фононов.

4. Пластическая деформация, переход через точку Кюри и искажения решетки, наоборот, не влияют заметным образом на теплопроводность.

Возникает интересный вопрос о соотношении длины свободного пробега фононов и электронов, и в особенности поляронов.

Третья величина, входящая в κ — электропроводность, распадается на два множителя: концентрацию электронов и их подвижность. Только первый из них не приводит к противоречиям с теорией, хотя и не может быть ею правильно предсказан.

Вопрос концентрации — это прежде всего вопрос о системе энергетических уровней и о положении среди них химического потенциала. Можно ли сказать, что хотя бы в этой области все ясно?

Нет! Все еще слышатся возражения против поляронных уровней и их роли в электрическом токе. Только начинает вскрываться значение экситонных уровней. Только намечается проблема проводимости системы примесных уровней при таких концентрациях, когда волновые функции примесных электронов перекрываются. Что же касается подвижности, то удовлетворительное согласие имеется только для чисто валентных соединений. Для изучения веществ, в которых предполагается участие ионных связей, существующие представления, по-видимому, непригодны: 1) длина свободного пробега электронов оказывается меньше межатомных расстояний, что лишает смысла понятие свободного пробега, исходящее из усредненного движения в периодическом поле;

2) неопределенность в величине кинетической энергии на порядок величины превышает ее значение, что делает бессмысленным утверждение, что длина пробега пропорциональна квадрату скорости электрона, и т. п.

Экспериментальные данные о подвижности электронов в кристаллах с ионной связью резко расходятся с требованиями теории. Так, например, вместо медленного падения подвижности с температурой обратно пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры опыт дает зависимость, выражаемую обратным кубом температуры.

Мало известно об эффективных массах носителей тока. Какие свойства решетки и зонной структуры уровней определяют величину этой массы и каковы пределы применимости самого понятия эффективной массы?

Вытекающая из квантовой теории полупроводников связь подвижности с эффективной массой носителей тока на опыте не проверена. Численные значения эффективной массы, полученные различными авторами, расходятся во много раз.

Еще хуже обстоит дело с оценкой абсолютного значения ρ и χ . Теория не дает возможности предсказать для них хотя бы порядок величины. Связь интересующих нас величин с кристаллохимическими свойствами вещества еще так мало изучена, что выбор вещества подвержен большим случайностям. Ясно, что такое состояние теории не удовлетворяет требованиям, предъявляемым разработкой технических термобатарей.

Изучение полупроводников показывает, что перспективы их применения для прямого извлечения электроэнергии из топлива без помощи машин и для частично обратимого получения тепла и холода реальны и чрезвычайно заманчивы.

На пути их осуществления, помимо преодоления технических и технологических трудностей, стоит еще недостаточное развитие теории и эксперимента. Прямой долг физиков устранить эти последние препятствия, а физики вместе с химиками, теплотехниками и инженерами должны реализовать имеющиеся возможности, и не вообще физики и инженеры, а именно советские ученые должны разрешить проблему полупроводниковых термобатарей, поставив их на службу народному хозяйству и культуре нашей родины.

Работа опубликована в ЖТФ, 23, 1452—1459, 1953. В ней дается краткий обзор истории открытия исследований и применений термоэлектрических явлений в полупроводниках.

О ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТЕРМОПАР

Из теории энергетических применений полупроводниковых термопар А. Ф. Иоффе следует, что эффективность термопар при использовании их в термоэлектрогенераторах и термоэлектрических холодильниках пропорциональна отношению подвижности носителей электричества к теплопроводности кристаллической решетки ветвей термопары. Эффективность пары достигает максимального значения при определенной концентрации носителей, при которой термоэлектродвижущая сила каждой из ветвей составляет приблизительно ± 200 мкв/град.

Таким образом, повышение эффективности термоэлектрических устройств сводится к решению трех основных задач:

- 1) отысканию материалов с максимальным отношением подвижности носителей электричества к теплопроводности решетки;
- 2) созданию в этих материалах концентрации носителей, обеспечивающей оптимальную термоэлектродвижущую силу ± 200 мкв/град.;
- 3) разработке методов дальнейшего увеличения отношения подвижности носителей к теплопроводности решетки в этих материалах.

Последняя задача может быть решена следующим путем. В кристаллическую решетку материала термопары вводится другое вещество, кристаллизующееся в подобной решетке и имеющее приблизительно такую же постоянную решетки. Такие бинарные (или псевдобинарные, если исходными компонентами являются химические соединения) системы обычно образуют систему непрерывных твердых растворов или, по крайней мере, допускают растворение исходных компонентов друг в друге в широких пределах.

При этом искажения основной решетки, вызываемые введением примеси, относительно невелики (благодаря изоморфизму исходных материалов) и ограничиваются областями кристалла, непосредственно граничащими с примесными атомами. Такие искажения оказываются достаточно эффективными для рассеяния тепловых колебаний, длины волн которых при обычных температурах не на много превышают постоянную решетки. В результате этого теплопроводность решетки значительно уменьшается.

В то же время такие примеси, в среднем мало нарушающие периодичность решетки, не эффективны для рассеяния более длинноволновых электронных волн и поэтому лишь незначительно снижают подвижность носителей тока.

Таким образом удается добиться значительного увеличения отношения подвижности носителей к теплопроводности кристаллической решетки.

Этот метод был испытан практически на ряде твердых полупроводников, используемых в качестве материалов для ветвей термопары, и во всех случаях дал значительное повышение эффективности термопар.

Работа выполнена в соавторстве с А. В. Айрапетянцем, А. В. Иоффе, Н. В. Коломойцем и Л. С. Стильбансом и опубликована в ДАН СССР, 106, 981, 1956. В ней впервые предложен метод повышения эффективности термоэлектрических материалов за счет образования твердых растворов, ставший в дальнейшем основой для повышения термоэлектрической эффективности.

— 1956 —

ДВА НОВЫХ ПРИМЕНЕНИЯ ЯВЛЕНИЯ ПЕЛЬТЬЕ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

На границе твердой и жидкой фаз одного и того же проводника, как и на границе двух разных материалов, выделяется или поглощается теплота Пельтье $Q = \alpha IT$ при прохождении тока I . Здесь α — разность термоэлектродвижущих сил твердой и жидкой фаз по отношению к любому металлу. Теплота, выделяющаяся при кристаллизации, может отводиться не только как обычно, путем теплопроводности, но и при посредстве теплоты Пельтье потоком электронов.

Рассмотрим условия кристаллизации на границе площадью 1 см^2 при температуре плавления T_0 . Положим, что ток плотностью $I \text{ а/см}^2$ подводится хорошо проводящими металлическими блоками, температура которых также поддерживается равной T_0 .

Обозначим далее удельную теплоту плавления через Q кал/г, плотность твердой фазы через d , г/см³; термоэлектродвижущую силу между твердой и жидкой фазами через α , в/град.; удельное сопротивление жидкости через ρ_1 , ом·см; удельное сопротивление твердой фазы через ρ_2 , ом·см; толщину слоя жидкости через L_1 , см; толщину слоя твердой фазы через L_2 , см; скорость роста твердой фазы через $\frac{\Delta L}{\Delta t}$, $\frac{\text{см}}{\text{сек}}$.

На границе выделяется или поглощается мощность

$$W = \alpha IT_0 - \frac{1}{2} I^2 (\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2).$$

Поскольку температуры на границе двух фаз и на электродах равны, не возникает сомнения, что джоулева теплота в равных долях переходит к электродам и к границе. Второй член выражает мощность, получаемую границей со стороны жидкой и твердой фаз; первый член — мощность теплоты Пельтье, отводимой током I .

Мощность W определяет скорость кристаллизации

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{W}{Qd} = \frac{\alpha I T_0 - \frac{1}{2} I^2 (\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2)}{Qd}.$$

Наибольшую скорость кристаллизации вызовет плотность тока $I_{\text{опт}}$, удовлетворяющая уравнению:

$$d \frac{\Delta L}{\Delta t} / dI = 0 \quad \text{или} \quad I_{\text{опт}} = \frac{\alpha I_0}{\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2}.$$

При таком значении $I = I_{\text{опт}}$:

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\alpha T_0^2}{Qd (\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2)}.$$

Если $I \ll I_{\text{опт}}$, то второй член в выражении для W становится малым по сравнению с первым и с достаточным приближением можно принять: $\frac{\Delta L}{\Delta t} \approx \frac{\alpha I T_0}{Qd}$. Скорость кристаллизации становится пропорциональной плотности тока.

Элемент	q	d	$\alpha \cdot 10^6$	T_0	$\rho_2 \cdot 10^{-6}$	$I_{\text{опт}}$	$\frac{\Delta L}{\Delta t} I = I_{\text{опт}}$	$\left(\frac{\Delta L}{\Delta t}\right)_{I=100a}$
Zn	26	7.1	8	693	20	280	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.63 \cdot 10^{-3}$ (2.3 см/час.)
Bi	14	9.8	29-62	544	240	110	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$ (9 см/час.)
Cs	4	1.9	10	300	19	150	$1 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$ (23 см/час.)
Ge	120	5.5	15	1250	1300	15	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.4 \cdot 10^{-3}$ (1.5 см/час.)

Приведем данные для некоторых металлов и полупроводников. Примем для L_1 и L_2 такие значения:

$$(\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2) = \rho_2, \quad \text{а для Ge} \quad (\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2) = 0.1 \rho_2.$$

Теплота Пельтье безынерционно поглощается или выделяется в том самом месте, где происходит процесс кристаллизации или плавления, а приток теплоты Пельтье превышает приток джоулевой теплоты вплоть до плотностей тока в сотни ампер на квадратный сантиметр. Поэтому пропускание тока в этих условиях определяет весь ход кристаллизации по всей плоскости, пересекаемой током.

Для тщательной очистки вещества от примесей применяют так называемую зонную плавку, при которой передвигаемая вдоль цилиндрического образца печь создает узкую расплавленную зону, медленно перемещающуюся вместе с печью вдоль стержня.

Пропускание тока может заменить движущуюся печь. Ток будет непрерывно расплавлять твердый стержень с одной стороны зоны и кристаллизовать с такой же скоростью расплав с другой.

Некоторую поправку вносит лишь приток джоулевой теплоты, который может различаться, если не обеспечить условия: $\rho_1 L_1 = \rho_2 L_2$. Впрочем, при токах I , далеких от $I_{\text{онт}}$, это условие не играет существенной роли.

Не изменяя своей ширины, расплавленная зона будет перемещаться вдоль стержня со скоростью $\Delta l / \Delta t$, которая при $I \ll I_{\text{онт}}$ может быть выражена формулой:

$$\frac{\Delta l}{\Delta t} \approx \frac{\alpha T_0}{Qd} I.$$

То обстоятельство, что явление Пельтье отводит теплоту кристаллизации в том самом месте, где она выделяется, а также что кристаллизация может происходить в изотермических условиях равновесия между жидкой и твердой фазами (если пренебречь джоулевой теплотой) при отсутствии термических напряжений в растущем кристалле — оба эти обстоятельства открывают новые возможности влияния на процесс кристаллизации в особо благоприятных условиях для роста монокристалла.

Условия роста становятся менее благоприятными по мере увеличения длины L_2 кристалла. Чтобы не возрастала роль джоулевой теплоты, можно постепенно снижать плотность тока и замедлять процесс кристаллизации так, чтобы $L_1 \rho_2 I \ll 2\alpha T_0$. Что касается жидкой фазы, то $L_1 \rho_1$ легко сохранять малым, несмотря на перемещение границы. Важно, однако, что площадь, по которой происходит кристаллизация, ничем не ограничена и находится в одинаковых условиях, когда вся энергетика процесса определяется теплотой Пельтье.

Предлагаемый метод особенно благоприятен для получения тонких пластинок монокристаллов и поликристаллов для периодического изменения скорости или направления кристаллизации по заданному закону, для устранения посторонних центров кристаллизации и для ряда других задач, возникающих при кристаллизации металлов или хорошо проводящих полупроводников.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ

При прохождении электрического тока I через пластинку полупроводника, зажатую между двумя электродами, на одной поверхности выделяется теплота αIT , на другой — такая же теплота поглощается. В результате в пластинке устанавливается градиент температур и соответствующий поток тепла.

Если пропускать переменный ток частоты N гц, то выделение и поглощение тепла на обеих гранях чередуются периодически со сдвигом фаз π . Как в хорошо известной задаче о периодическом нагреве поверхности Земли, затухающие волна тепла и волна холода распространяются от противоположных поверхностей со скоростью:

$$v = 2 \left(\pi N \frac{k}{c} \right)^{1/2},$$

где k — коэффициент теплопроводности полупроводника; c — теплоемкость 1 см^3 . Длина волны тепловых волн:

$$\lambda = \frac{v}{N} = 2 \left(\frac{\pi k}{Nc} \right)^{1/2}.$$

Если, далее, подобрать толщину L пластинки так, чтобы $L = \lambda$, то в пластинке образуется стоячая волна с узловой плоскостью в середине ее толщины.

За полпериода на одной поверхности выделится, а на другой поглотится количество тепла:

$$q = \pm \frac{1}{2} \alpha I_0 T \frac{S}{2N},$$

где α — термоэлектродвижущая сила, в/град.; I_0 — амплитуда переменного тока, а/см²; T — абсолютная температура; S — площадь, занимаемая пластинкой.

При линейном распределении температур на толщине пластинки и теплоемкости каждой ее половины $C = c \frac{L}{2} S$ (пренебрегая джоулевой теплотой и потерей тепла путем теплопроводности) для максимального изменения температуры на внешних поверхностях получим:

$$\Delta T_{\text{макс}} = \pm \frac{\alpha I_0 T}{cLN}.$$

Соответствующее такому изменению температур изменение линейных размеров d пластины составит: $\Delta d = \beta \Delta T_{\text{макс}} d$, где β — коэффициент линейного расширения полупроводника.

В результате периодически изменяющегося градиента температур пластинка придет в периодические колебания, изгибаясь по сфере с амплитудой $a = S^2/4R_0$, где R_0 — минимальный радиус шара;

$$R_0 = \frac{cL^2N}{2\alpha\beta I_0 T}; \quad a = \frac{S^2\alpha\beta I_0 T}{2cL^2N}.$$

Для оценки величин R и a примем следующие значения: $c = 2 \text{ дж/см}^3$; $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ в/град.}$; $\beta = 3 \cdot 10^{-5}$; $N = 50$; $L = 0.017 \text{ см}$; $I_0 = 50 \text{ а}$; $S = 20 \text{ см}^2$. Тогда $R_0 = 155 \text{ см}$; $a = 0.8 \text{ см}$.

При увеличении частоты переменного тока в n раз толщина пластинки должна быть уменьшена в \sqrt{n} раз для того, чтобы сохранить те же значения R_0 и a . При амплитуде в 0.2 см и толщине мембраны в 10 мк частота вынужденных колебаний составит в нашем примере $50\,000 \text{ гц}$, если принять, что мембрана не нагружена. Таким образом, с помощью явления Пельтье можно генерировать звуковые колебания. Разумеется, можно подобрать такие соотношения размеров мембраны и частоты переменного тока, при которых наступит резонанс.

В приведенном грубом расчете мы не рассматривали вопроса о механической прочности мембраны и совместимых с нею термических напряжениях в материале так же, как и участия электродов.

Поскольку в термоэлектрическом генераторе неизбежны значительные градиенты температур, при конструировании термоэлектрической батареи необходимо учитывать ее изгиб, вызывающий часто большие деформации и напряжения в материале. Так, при градиенте в 100 град./мм радиус кривизны батареи составляет всего около 35 см.

Работа опубликована в ЖТФ, 26, 478—482, 1956. В ней впервые предлагаются два новых применения теплоты Пельтье: для управления процессом кристаллизации и для генерации колсбаний. Она явилась основой целого цикла исследований советских и иностранных ученых. В настоящее время управление процессом кристаллизации с помощью теплоты Пельтье широко применяется на практике.

— 1959 —

ЗНАЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ И ПОДВИЖНОСТИ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ

Эффективная масса носителя тока играет немаловажную роль для получения максимальных параметров термоэлемента, однако до настоящего времени нет ясных указаний о том, к какой величине эффективной массы нужно стремиться, чтобы получить наилучшие результаты.

Будем оценивать материал термоэлемента по величине $\alpha^2\sigma$ в том предположении, что в полупроводнике отсутствует вырождение электронного газа и величина фононной теплопроводности явно не связана со значением m^* .

Формулу Писаренко можно записать следующим образом:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left[r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m_0 k T_0)^{3/2}}{n_0 \hbar^3} + \ln (T/T_0)^{3/2} - \ln (n/n_0) \right],$$

где α — термоэлектродвижущая сила на 1°C , m^* — эффективная масса, T — абсолютная температура, n — концентрация носителей, $T_0 = 300^\circ\text{K}$, $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-28}$ г (масса свободного электрона), $n_0 = 2.5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$.

При любом механизме рассеяния $\alpha_{\text{онт}} = \pm 2k/e$, так как

$$\mu_{\text{онт}}^* = \ln \frac{2(2\pi m^* k T)^{3/2}}{n \hbar^3} = r, \quad \alpha_{\text{онт}}^2 = 4 \frac{k^2}{e^2}, \quad [\alpha^2\sigma]_{\text{онт}} = 4 \frac{k^2}{e} n_{\text{онт}} u.$$

Значение $n_{\text{онт}}$, соответствующее $\mu_{\text{онт}} = r$, можно определить из выражения:

$$\ln(n/n_0) = \ln \frac{2(2\pi m_0 k T_0)^{3/2}}{h^3 n_0} + \ln(m^*/m_0)^{3/2} + \\ + \ln(T/T_0)^{3/2} + r = \ln C_0 + \frac{3}{2} \ln(m^*/m_0) + \frac{3}{2} \ln(T/T_0) + r,$$

где

$$C_0 = \frac{2(2\pi m_0 k T_0)^{3/2}}{h^3 n_0},$$

откуда

$$n_{\text{онт}} = n_0 C_0 (m^*/m_0)^{3/2} (T/T_0)^{3/2} e^r.$$

Зависимость подвижности u от m^* и T обычно выражают как

$$u = A (m^*/m_0)^{-s} (T/T_0)^{-p}.$$

Подставив значения $n_{\text{онт}}$ и u в выражение для $(\alpha^2 \sigma)_{\text{онт}}$, мы получим:

$$(\alpha^2 \sigma)_{\text{онт}} = 4 \frac{k^2}{e} n_0 C_0 \left[A \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2-s} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2-p} \right] e^r. \quad \text{гл. } \frac{y}{A}$$

Введем обозначение:

$$y = A (m^*/m_0)^{\frac{3}{2}-s} (T/T_0)^{\frac{3}{2}-p},$$

тогда

$$\ln(\alpha^2 \sigma)_{\text{онт}} = \text{const} + \ln y.$$

Если имеется возможность выбора или изменения эффективной массы m^* , то при неизменном x и при заданной температуре T $(\alpha^2 \sigma)_{\text{онт}}$ окажется тем выше, чем больше y/A или $\ln(y/A)$.

Зависимость $\ln(y/A)$ от (m^*/m_0) при различных значениях показателя степени s приведена в таблице и на графике (см. рисунок). Такова же зависимость $\alpha^2 \sigma$ и $\ln(y/A)$ от T при постоянном m^* .

Однако в значение κ и величины z входит в явном виде значение теплопроводности χ , которая зависит от температуры.

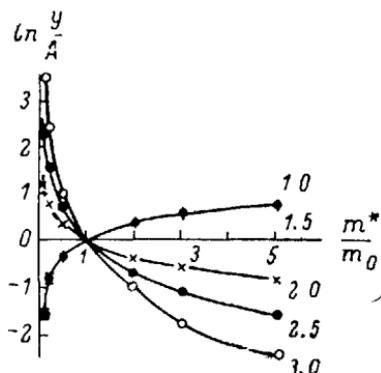
Когда электронная часть $\chi_{\text{эл}}$ мала по сравнению с $\chi_{\text{фон}}$, а температуры T превышают температуру Дебая θ , то можно принять, что

$$\chi \sim T^{-1}, \quad \chi = \frac{B}{T}.$$

Тогда

$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi} = \frac{4 \frac{k^2}{e} n_0}{B T^{-1}} y = 4 \frac{k^2 n_0}{e B} y T.$$

Таким образом, при данной температуре T значение $(\alpha^2 \sigma)$ и



Цифры около кривых — значения s .

m^*/m_0	$\ln(y/A)$				
	s				
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
0.1	-1.15	0	1.15	2.3	3.5
0.2	-0.8	0	0.8	1.6	2.4
0.5	-0.35	0	0.35	0.7	1.0
1.0	0	0	0	0	0
2.0	0.35	0	0.35	-0.7	-1.0
3.0	0.55	0	0.55	-1.1	-1.7
5.0	0.80	0	0.8	-1.6	-2.4

величина z окажутся тем больше, чем больше m^* , для таких материалов, где $s < \frac{3}{2}$, и чем меньше m^* , если $s > \frac{3}{2}$. При $s = \frac{3}{2}$ ($\alpha^2 \tau$)_{онт} не зависит от m^* . Что касается зависимости z от температуры, то требования к T зависят от того, каково $\chi = f(T)$.

В этой статье, опубликованной в ФТТ, 1, 1627—1629, 1959, проводится анализ влияния эффективной массы и механизма рассеяния носителей на эффективность термоэлектрических материалов.

— 1959 —

ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Интерес к термоэлектрическим явлениям и их практическим применениям привел к изучению полупроводников с высокими значениями электропроводности σ и низкими значениями теплопроводности k . Требование возможно более высокого значения отношения σ к k сосредоточило наше внимание на твердых растворах. Величину k удалось уменьшить до значений, соответствующих свободному пробегу фононов, равному нескольким межатомным расстояниям.

Замена положительных ионов в соединении аналогичными ионами (например, Bi на Sb в Bi_2Te_3 или Pb на Sn в PbTe) во много раз уменьшает подвижность электронов, в то время как подвижность дырок не меняется. Искажение подрешетки отрицательных ионов приводит к уменьшению подвижности дырок.

Влияние примесей на длину свободного пробега фононов и свободных носителей заряда проявляется через поперечное сечение рассеяния дефектов. Кристаллические решетки, часть узлов которых не занята, характеризуются исключительно короткими длинами свободных пробегов. Вычисленные обычным путем последние оказываются меньше, чем постоянные соответствующих решеток. Аналогично подвижность увеличивается с ростом температуры. Использование вырожденных систем свободных зарядов позволяет разделить, с одной стороны, влияние скорости электронов, а с другой стороны, влияние теплового движения решетки на механизм рассеяния.

С наступлением собственной проводимости появляется дополнительная теплопроводность, обусловленная диффузией электронно-дырочных пар. Экситоны с малой энергией возбуждения характеризуются аналогичным эффектом.

Высокая прозрачность чистых полупроводников по отношению к излучению с $h\nu < E_0$ вводит в действие дополнительный механизм теплопроводности, обусловленный передачей инфракрасного излучения, если только этот механизм не будет подавлен поглощением этого излучения примесями или свободными зарядами.

Увлечение фононов и электронов увеличивает при низких температурах как теплопроводность, так и термоэдс.

В работе детально исследовались материалы, выбранные для термоэлектрических приборов.

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Широко известны значительные открытия, сделанные за последние десять лет в полупроводниковой электронике и в физических процессах, лежащих в ее основе.

В связи с этим в последние годы подавляющее большинство исследований полупроводников было связано с такими процессами и материалами, которые имели отношение к работе транзисторов. Главными объектами изучения были элементы четвертой группы, а также некоторые соединения типа $A_{III}B_V$. Основными темами исследований были энергетические уровни, время жизни, подвижность носителей и некоторые гальваномагнитные эффекты.

Одним из основных достоинств этих работ является их строгая направленность. В результате был обнаружен очень широкий класс полупроводниковых материалов, а также была описана природа многих важных физических процессов, происходящих в них.

С этой точки зрения полезным вкладом являются исследования по изучению материалов для полупроводниковых термоэлементов, проводимые в последние годы в Институте полупроводников АН СССР.

Работа в значительной степени носит поисковый характер и охватывает широкий круг материалов. Она дает нам возможность установить ряд законов, которые характеризуют зависимость между механическими, электрическими и тепловыми свойствами различных веществ и их кристаллографической и химической структурами. Практическое применение термоэлектричества потребовало более детального изучения механизмов движения и рассеяния электронов и фононов в различных веществах при различных внешних условиях.

Целью настоящей статьи является обсуждение постановки задач, которые возникают при исследовании в этой области, и результатов, которые мы получили.

§ 2. КПД ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ, ХОЛОДИЛЬНИКОВ И НАГРЕВАТЕЛЕЙ

Эффект Зеебека, который был открыт в 1821 г., делает возможным прямое частичное преобразование тепловой энергии в электрическую без использования промежуточных механизмов.

Интересно, что среди материалов, изученных Зеебеком, имелись и такие, которые могли бы довести кпд термоэлектрических генераторов до 3%, т. е. до значения, равного кпд паровых машин того времени. Трудно сказать, как развивались бы работы в области электричества, если бы были усовершенствованы термоэлектрические машины Зеебека, построенные за пятьдесят лет до того, как получил признание индукционный двигатель Фарадея. Но этого не случилось, и сейчас термоэлектрические генераторы во много раз менее эффективны, чем магнитные генераторы, и только чрезмерная простота термоэлементов гарантирует возможность их практического применения в малой энергетике. В равной степени со стоимостью и технологией изготовления важную роль играют размеры и вес термоэлементов. Однако наиболее важным является их кпд, определяемый как температурами T_1 и T_2 , при которых работает термобатарея, так и физическими свойствами материала термоэлемента.

С помощью элементарных вычислений можно показать, что свойства материалов в обеих ветвях термоэлемента могут быть включены в одну величину Z , которая определяет эффективность термобатареи:

$$Z = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{[(k_1\rho_1)^{1/2} + (k_2\rho_2)^{1/2}]^2}, \text{ град.}^{-1}. \quad (I)$$

Здесь α_1 и α_2 — коэффициенты термоэдс ветвей, k_1 и k_2 — их удельные теплопроводности, а ρ_1 и ρ_2 — удельные сопротивления.

Максимальное значение кпд батареи может быть записано как функция от Z , T_1 , T_2 :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\left[1 + \frac{1}{2}(T_1 + T_2)Z\right]^{1/2} - 1}{\left[1 + \frac{1}{2}(T_1 + T_2)Z\right]^{1/2} + T_2/T_1}. \quad (II)$$

Рассмотрение термоэлектрического охлаждения приводит к требованию, чтобы отношение количества передаваемой теплоты к затратам электрической энергии было максимальным. Это отношение ϵ называется холодильным коэффициентом.

Вычисления показывают, что

$$\epsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \frac{\left[1 + \frac{1}{2}(T_1 + T_2)Z\right]^{1/2} - T_1/T_2}{\left[1 + \frac{1}{2}(T_1 + T_2)Z\right]^{1/2} + 1}, \quad (III)$$

где Z — та же самая величина, что и в формуле (I).

Наконец, проблема подогрева приводит к следующему выражению для отопительного коэффициента, который определяется как отношение полученного тепла к электрической энергии, необходимой для ее получения:

$$K = \epsilon + 1. \quad (IV)$$

Таким образом, КПД всех термоэлектрических приборов полностью определяется величиной Z . Ниже мы рассмотрим, какие условия приводят к максимальному значению Z .

Заметим, что в формулах (II), (III) и (IV) величина Z всегда входит в качестве множителя $(T_1 + T_2)/2 = T_{cp}$, т. е. средней абсолютной температуры термоэлемента. Поскольку Z выражается в град.⁻¹, то произведение ZT_{cp} является безразмерным коэффициентом, не зависящим от системы единиц измерений. Только это произведение входит в выражения (II), (III) и (IV), которые характеризуют эффективность, получаемую от термобатареи при использовании полупроводников с данной Z и в данном интервале температур.

Если записать уравнение (II) в виде:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \frac{(1 + ZT_{cp})^{1/2} - 1}{(1 + ZT_{cp})^{1/2} + T_2/T_1}, \quad (\text{IIa})$$

то видно, что η есть функция двух безразмерных величин ZT_{cp} и T_2/T_1 .

Формула (III) может быть записана в такой же форме:

$$\epsilon = \frac{1}{T_1/T_2 - 1} \frac{(1 - ZT_{cp})^{1/2} - T_1/T_2}{(1 + ZT_{cp})^{1/2} + 1}. \quad (\text{IIIa})$$

Таким образом, для оценки термоэлектрического прибора предпочтительнее использовать величину ZT_{cp} . Для термоэлементов, сконструированных нами в настоящее время, $ZT_{cp} \approx 1$. В английской литературе свойство материалов, называемое добротностью, определяется как $Z^{1/2}$.

§ 3. УСЛОВИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ ДОБРОТНОСТИ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ

В дальнейших рассуждениях предположим для простоты, что $|\alpha_1| = |\alpha_2|$, $k_1 = k_2$ и $\rho_1 = \rho_2 = 1/\sigma$, где σ — удельная электропроводность. Тогда для каждой ветви

$$Z = \alpha^2 \sigma / k. \quad (1)$$

Величина Z выражает ценность данного вещества как материала для термоэлементов.

Мы рассмотрим условия, при которых Z достигает своего максимального значения. Значения величин, которые входят в выражение для Z (коэффициент термоэдс α , удельная теплопроводность k и удельная электропроводность σ) не являются независимыми, т. к. все они есть функции концентрации свободных носителей заряда, или положения уровня химического потенциала μ , что то же самое, или приведенного химического потенциала $\mu^* = \mu/kT$, где k — постоянная Больцмана:

$$a = \frac{k}{e} \left(\frac{r+1}{r+2} \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \mu^* \right), \quad (2)$$

$$n = \frac{4\pi (2mkT)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}(\mu^*), \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 m l_0(T) (kT)^{r+1}}{3h^3} F_r(\mu^*), \quad (4)$$

$$k_e = \left(\frac{k}{e} \right)^2 A T \sigma, \quad (5)$$

где $A = 1/3 \pi^2$ для вырожденного случая и $r+2$ для невырожденного случая, m — эффективная масса.

Сейчас мы введем следующие обозначения:

1) l есть средняя длина свободного пробега электрона как функция энергии и температуры; в общем случае эта зависимость выражается как

$$l = l_0(T) \epsilon^r,$$

где показатель степени r при ϵ определяется механизмом рассеяния электронов (для атомной решетки $r=0$, для ионной решетки ниже температуры Дебая вычисления дают $r=1/2$, а выше температуры Дебая $r=1$, при рассеянии на ионах примеси $r=2$ и т. д.).

2) $F_{1/2}(\mu^*)$, $F_1(\mu^*)$ и т. д. являются интегралами Ферми

$$F_r(\mu^*) = \int_0^{\infty} x^r \Phi dx, \quad (6)$$

где $x = \epsilon/kT$ — приведенная кинетическая энергия, а Φ — функция распределения Ферми:

$$\Phi = \frac{1}{\exp(x - \mu^*) + 1}.$$

Интегралы Ферми протабулированы, и задача определения Z как функции μ^* и других параметров, которые определяют σ и $k(T, m, r)$, может быть решена графически.

Однако такой подход не дает ответа на следующий интересный вопрос: каким условиям должны удовлетворять параметры материала ветвей, чтобы Z была бы максимальной?

Чтобы ответить на это, мы должны найти аналитическое решение, а для его получения нам необходимо сделать ряд предположений, которые будут упрощать решение задачи.* Можно показать, что Z , рассматриваемая как функция μ^* (или n), всегда имеет максимум.

1) Предположим, что этому максимуму соответствует такая концентрация носителей, что все еще применима классическая

* Мы объясним ниже, насколько эти предположения оправдываются.

статистика. Тогда функция распределения Ферми может быть заменена распределением Максвелла:

$$\Phi \simeq \exp [(\mu - \varepsilon)/kT], \quad (7)$$

а выражения для термоэдс, электропроводности, концентрации носителей и константы A в законе Видемана—Франца значительно упрощаются; μ^* , α , σ и k могут быть представлены в виде элементарных функций от n :

$$\begin{aligned} \mu^* &= \ln \frac{\hbar^3 n}{2 (2\pi m k T)^{3/2}}, \\ \alpha &= \pm \frac{k}{e} (r + 2 - \mu^*) = \pm \frac{k}{e} \left[r + 2 + \ln \frac{2 (2\pi m k T)^{3/2}}{\hbar^3 n} \right], \\ \sigma &= enu, \quad A = r + 2. \end{aligned}$$

2) Кроме того, предположим, что при концентрации носителей, соответствующей максимальному значению Z , электронная составляющая теплопроводности k_e мала по сравнению с теплопроводностью решетки k_{ph} . Тогда

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{k_e + k_{ph}} \simeq \frac{\alpha^2 \sigma}{k_{ph}}. \quad (8)$$

3) Предположим далее, что теплопроводность кристаллической решетки k_{ph} и подвижность u носителей не зависят от концентрации. С помощью этих упрощенных предположений мы можем легко определить концентрацию носителей n_0 , которая соответствует $Z_{\text{макс}}$. В этом случае мы имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial n} &= \frac{\partial (\alpha^2 \sigma)}{\partial n}, \\ \alpha^2 \sigma &= \frac{k^3}{e^3} \left[r + 2 + \ln \frac{2 (2\pi m k T)^{3/2}}{\hbar^3 n} \right]^2 enu, \end{aligned} \quad (9)$$

а условие $\partial (\alpha^2 \sigma) / \partial n = 0$ дает оптимальную концентрацию носителей и соответствующую электропроводность:

$$n_0 = \frac{2 (2\pi m k T)^{3/2}}{\hbar^3} e^r, \quad \sigma = enu_0, \quad (10)$$

а также оптимальную термоэдс:

$$\alpha = 2 \frac{k}{e} = 172 \text{ мкв/град}. \quad (11)$$

Следовательно, выражение для $\alpha^2 \sigma$ принимает вид:

$$\alpha^2 \sigma \simeq 1.2 \cdot 10^{-7} u \left(\frac{m}{m_0} \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} e^r, \quad (12)$$

а максимальное значение Z соответственно равно:

$$Z_{\max} \approx 1.2 \cdot 10^{-7} \frac{u}{k_{ph}} \left(\frac{m}{m_0} \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} e^r. \quad (13)$$

Как видно из (10), оптимальная концентрация носителей зависит от нескольких факторов: эффективной массы, температуры и механизма рассеяния. Из (11) следует, что оптимальная термоэдс является одной и той же для всех материалов при всех обстоятельствах и равна 172 мкв/град. Поэтому целесообразно использовать термоэдс в качестве указателя оптимальной концентрации носителей, тем более, что ее измерение много легче, чем измерение n . Из (13) следует, что эффективность Z термопары пропорциональна отношению подвижности носителей к теплопроводности кристаллической решетки и достигает своей максимальной величины при определенной концентрации носителей, соответствующей формуле (10). Таким образом, приведенный выше анализ показывает, что выбор материалов для образования термоэлементов сводится к решению следующих задач 1) получению веществ, имеющих наивысшее отношение подвижности носителей к теплопроводности кристаллической решетки; 2) созданию в этих материалах концентрации носителей, соответствующей выражению (10).

Мы рассмотрим отдельно методы решения каждой из этих задач.

Методы получения материалов, обладающих максимальным отношением u/k_{ph} , до сих пор в большой степени неясны. Это объясняется недостатком наших теоретических и экспериментальных данных, относящихся к зависимости электрических и тепловых свойств кристаллов от их химической и кристаллографической структуры. Воздействием внешних факторов (механических, облучения и т. д.) мы в незначительной степени сможем изменять свойства вещества в нужном нам направлении. В настоящее время обычным методом является химическая очистка или введение примесей. Ближайшее будущее, несомненно, принесет большое количество ценной информации для решения этих задач. Здесь мы попытаемся качественно разъяснить, что известно в этой области в настоящее время.

Подвижность и эффективная масса

Подвижность носителей заряда ограничивается рассеянием на тепловых колебаниях и дефектах решетки. Сейчас мы не будем обсуждать влияние дефектов, так как можем уменьшить их число, а следовательно, в определенной мере и их влияние на подвижность выбором метода приготовления материалов * (очисткой,

* Это не относится к тем дефектам, которые неизбежно появляются, когда мы вводим в материал определенное количество доноров или акцепторов,

необходимой при синтезе материалов, выращиванием монокристаллов, отжигом и т. д.). Итак, мы рассмотрим только рассеяние тепловыми колебаниями решетки.

Необходимо иметь в виду, что рассеяние обусловлено не непосредственно тепловыми колебаниями атомов, а вызванными ими нарушениями периодического потенциала. Чем сильнее нарушение периодического потенциала, т. е., грубо говоря, чем больше его амплитуда, тем больше будут локальные поля, которые возникают в результате тепловых колебаний. Следовательно, подвижность в основном определяется следующими факторами.

1) Температурой Дебая θ : чем ниже θ , тем больше будет интенсивность тепловых колебаний при данной температуре и, следовательно, тем меньше будет подвижность.

2) Степенью ионности соединения: обычно в ионных соединениях, где изменения потенциала особенно ощутимы, подвижность низка; с другой стороны, в кристаллах с ковалентной связью (где отсутствует чередование положительных и отрицательных ионов) подвижность носителей значительно выше. Сравнение ряда изоморфных кристаллов, таких как, например, PbS, PbSe, PbTe, ясно показывает, как увеличивается подвижность при переходе от ионной к ковалентной связи.

3) В упомянутом выше ряде соединений увеличение подвижности фактически только частично объясняется снижением степени ионности связи (то же самое явление наблюдается в ряде алмаз—кремний—германий—серое олово, где об ионной связи не может быть и речи).

Другой причиной увеличения подвижности при продвижении к более тяжелым элементам является то, что поляризуемость атомов (или ионов) из одной подгруппы, но из разных периодов периодической таблицы увеличивается с возрастанием атомного числа, т. е. с ростом электронных оболочек и числа электронов в них. Тяжелые атомы поляризуются в значительной мере не только за счет внешних полей, но также за счет влияния периодического потенциала в кристалле; чем тяжелее атомы, из которых образуется ковалентный кристалл, тем менее определенной и более размазанной является ковалентная связь. Можно сказать, что чем тяжелее атомы, тем менее определенной становится связь.

Теперь мы обсудим, как Z зависит от эффективной массы.

В выражении для Z (13) эффективная масса входит, во-первых, непосредственно за счет зависимости термоэдс от m^* , а, во-вторых, косвенно, через зависимость от нее подвижности носителей, которая также зависит от их эффективной массы. Согласно теории, у кристаллов с ионной связью $u \sim m^{*-3/2}$ и Z поэтому не зависит от m^* . В более важном случае ковалентной связи $u \sim m^{*-1/2}$, а Z , как следует из (13), обратно пропорционально эффективной массе.

необходимых для получения оптимальной концентрации носителей. Ниже мы вернемся к этому вопросу.

Необходимо отметить, что по ряду причин нецелесообразно придавать большое значение этому предсказанию теории (зависимости κ от m^*). В частности, данная теория не учитывает связи между деформационным потенциалом и эффективной массой, которая, несомненно, существует. Такая зависимость может быть очень сильной.

Теплопроводность

Теплопроводность материалов, из которых создаются термоэлементы, существенно влияет на их эффективность. В полупроводниках теплопроводность состоит из двух частей: первая k_{ph} обусловлена переносом тепла тепловыми колебаниями молекул или фоновыми, вторая k_e — переносом тепла свободными зарядами.

Основы теории теплопроводности были заложены в 1913 г. Борном и Дебаем; в 1929 г. они были развиты в квантовой теории Пайерлсом. Экспериментальные значения были получены Эйкеном. Согласно теории Дебая, фононная часть теплопроводности может быть записана в виде:

$$k_{ph} = \frac{1}{3} cv\bar{\lambda},$$

где c — удельная теплоемкость материала; v — групповая скорость распространения тепловых колебаний, равная скорости звука; $\bar{\lambda}$ — средняя длина свободного пробега фононов. У аморфных тел $\bar{\lambda}$ порядка одного или двух межмолекулярных расстояний. В кристаллах $\bar{\lambda}$ достигает значений, больших величины постоянной решетки в десять или в сто раз.

Численно $\bar{\lambda}$ ограничивается рассеянием фононов, обусловленным флуктуациями теплового движения или дефектами кристалла.

Пайерлс показал, что основным процессом рассеяния является такое взаимодействие фононов, при котором два фонона создают третий, либо же один фонон расщепляется на два. Выше дебаевской температуры вероятность рассеяния пропорциональна абсолютной T . Так как теплоемкость и скорость звука не сильно зависят от температуры твердых тел (что хорошо согласуется с экспериментом), то фононная теплопроводность материалов при температурах выше дебаевской обратно пропорциональна T .

Рассеяние на примесях и дефектах пропорционально концентрации и слабо зависит от температуры.

При низких температурах $\bar{\lambda}$ ограничивается рассеянием фононов на границах зерен, из которых состоит материал. Важную роль здесь может играть увлечение фононов электронами. Длинноволновые фононы рассеиваются очень слабо и имеют большую среднюю длину свободного пробега. При наличии температурного градиента они приобретают преимущественное направление движения вдоль градиента температуры.

Процессы, имеющие место при очень низких температурах, были недавно изучены как теоретически, так и экспериментально. Полученные результаты очень интересны. Однако, поскольку в настоящее время при таких температурах термоэлементы не применяются, мы здесь не будем оценивать эти результаты. С другой стороны, температурный интервал от 100 до 1000° К, более интересный для термоэлементов, изучен очень плохо. Мы упомянем наиболее важные результаты, которые были получены за несколько последних лет. На основе существующих представлений можно было бы ожидать, что в любом материале фононная теплопроводность уменьшается с ростом температуры и что для различных веществ это уменьшение тем больше, чем выше дебаевская температура и чем слабее выражен ангармоничный характер теплового движения, ответственный за взаимодействие между фононами. Так как температура Дебая θ определяется частотой нормальных колебаний атомов или молекул тела, то можно ожидать, что θ , а с ней и k_{ph} будут больше для вещества с более низким атомным или молекулярным весом или для более сильной связи, т. е. при более высоких значениях модуля упругости.

Из данных, приведенных на рис. 1, легко видеть, что эти предсказания полностью подтверждаются: фононная теплопроводность уменьшается с увеличением атомного веса A и с переходом от слабоангармоничных ковалентных кристаллов к ионным соединениям. При одном и том же атомном весе k_{ph} уменьшается при переходе от элементов четвертой группы периодической таблицы Менделеева к соединениям $A_{III}B_{VI}$, от них — к $A_{II}B_{VI}$ и, наконец, к A_1B_{VII} .

Влияние ангармоничных членов проявляется наиболее четко, когда величины k_{ph} сравниваются при дебаевских температурах, при которых тепловое движение имеет одинаковую интенсивность во всех веществах.

Примеси понижают теплопроводность полупроводников за счет уменьшения средней длины свободного пробега фононов. При не очень больших концентрациях их влияние может быть выражено уравнением:

$$\frac{k_0}{k} = 1 + \frac{N}{N_0} \frac{\bar{\lambda}_0}{a} S,$$

где k_0 — теплопроводность чистого вещества, N — число примесных атомов, а N_0 — число атомов в кристалле, $\bar{\lambda}_0$ — средняя длина свободного пробега фононов в чистом веществе, S — поперечное сечение рассеяния фононов, отнесенное к одному атому и выраженное в единицах площади ячейки кристаллографической решетки a^2 ; a — период решетки.

Эксперименты показывают, что для примесей замещения S приближается к единице, а междуузельные примеси приводят к значению S , приближающемуся к 10.

При N/N_0 , близком к единице, $\bar{\lambda}_0$ понижается на несколько атомных расстояний, и с точки зрения теплопроводности твердый раствор двух кристаллов приближается к аморфному материалу.

Таким образом, образование твердого раствора дает нам возможность уменьшить $\bar{\lambda}$ во много раз и, соответственно, уменьшить k_{ph} . Необходимо, однако, учитывать изменение других параметров, в особенности изменение подвижности.

Существуют кристаллы, в стехиометрическом составе которых имеются узлы решетки, не занятые атомами. Например, в кристаллах Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2Te_3 , которые кристаллизуются в решетку типа цинковой обманки, каждый третий из всех узлов, соответствующих металлическим атомам, статистически является свободным. В этих кристаллах $\bar{\lambda}$ имеет очень малую величину и даже может быть меньше, чем постоянная ре-

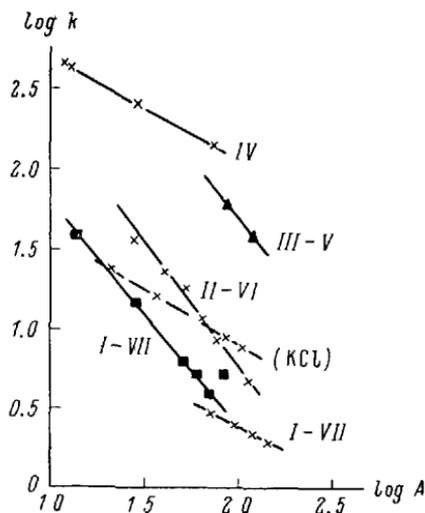


Рис. 1.

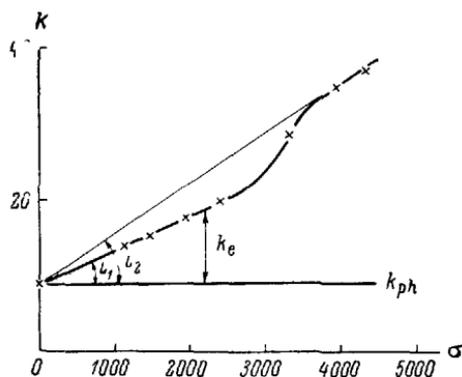


Рис. 2.

шетки a . В таком случае само понятие фононов становится бесмысленным и для передачи тепла между молекулами в твердом теле надо рассматривать другие процессы.

В полупроводниках электронная составляющая теплопроводности k_e , связанная с электропроводностью σ , приобретает большое значение.

В полупроводниках с носителями заряда одного знака эта связь следует из закона Видемана—Франца:

$$k_e = \frac{k^2}{e^2} A T \sigma,$$

где $A = \pi^2/3$ в случае полного вырождения, $A = r + 2$ для невырожденных носителей заряда; здесь через r обозначена степень, в которую возводится ϵ в выражении для средней длины свободного пробега l : $l \sim \epsilon^r$.

У полупроводников, которые были использованы для проверки такой зависимости, r было равно 0, а значит, A равняется 2 в случае отсутствия вырождения.

На рис. 2 показана связь между k и σ при примесной проводимости соединений типа Bi_2Te_3 . При $\sigma < 2.5 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ прямая линия имеет наклон, близкий к $2T\sigma k^2/e^2$, и k может быть выражена в виде: $k = k_{ph} + 2T\sigma k^2/e^2$, где k_{ph} равняется постоянной величине $9.6 \cdot 10^{-3} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. При $\sigma > 3.5 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ $k = k_{ph} + 3T\sigma k^2/e^2$, что указывает на наличие вырождения. Появление свободных зарядов противоположных знаков, в особенности собственной проводимости, выдвигает новые соображения. Совместная диффузия электронов и дырок не создает, как в случаях зарядов одного знака, электрического поля противоположного направления. Если концентрация зарядов обоих знаков уменьшается в направлении температурного градиента, тогда они рекомбинируют в процессе прохождения от области с высокой k области с низкой температурой, выделяя энергию, которая соответствует ширине запрещенной зоны ΔE_0 .

Еще в 1940 г. Б. И. Давыдов и И. М. Шмушкевич вычислили добавку к теплопроводности, которая обусловлена таким механизмом переноса энергии:

$$\Delta k = L \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \left(\frac{\Delta E_0}{2kT} + r + 2 \right)^2.$$

Здесь L — отношение k/σ в законе Видемана—Франца, σ_1 и σ_2 — электропроводности дырок и электронов, рассмотренные отдельно, а r определено выше. Формула Давыдова и Шмушкевича была забыта и вновь выведена Прайсом в 1955 г. Она была подтверждена экспериментально на материалах типа Bi_2Te_3 , где как только появлялась собственная проводимость, так сразу же обнаруживалась и дополнительная проводимость Δk , значение которой хорошо согласуется с величиной, вычисленной из приведенной формулы.

Однако исследование температурной зависимости других полупроводников выявило появление дополнительной теплопроводности задолго до наступления собственной проводимости. Так, в PbTe дополнительная теплопроводность уже заметна при 200°K и растет экспоненциально с температурой, тогда как измерения эффекта Холла и термоэдс показывают, что собственная проводимость становится заметной только при температурах свыше 500°K (рис. 3).

В таком случае мы можем приписать существование добавки Δk наличию возбужденных состояний энергетического спектра PbTe с энергией ΔE порядка 0.1 эв. Поскольку возможность диффузии должна быть приписана этим состояниям, то такие экситоны должны быть определены так, чтобы они отличались от экситонов моттовского типа, у которых ΔE близка к ΔE_0 . Как следует из элементарных вычислений, для того чтобы фононы,

концентрация которых определяется множителем $\exp(-\Delta E/kT)$, были способны играть заметную роль в теплопроводности по сравнению с электронами и дырками, концентрация которых определяется множителем $\exp(-\Delta E_0/2kT)$, необходимо, чтобы $\Delta E < \frac{1}{2} \Delta E_0$.

Точно такой же экситонный механизм добавочной теплопроводности можно приписать и PbSe.

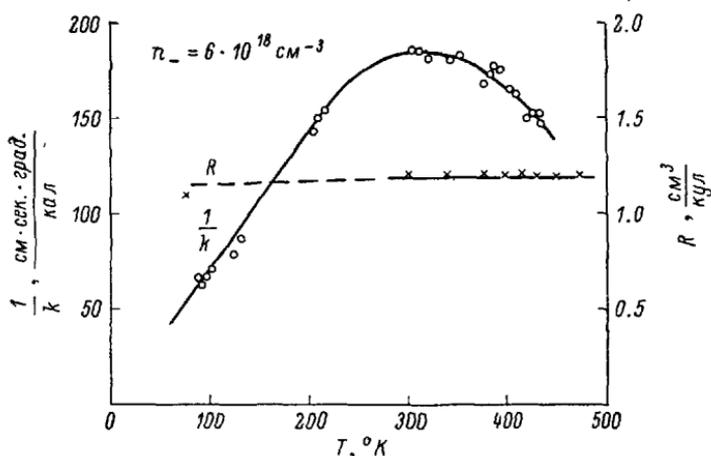


Рис. 3.

Г. Е. Пикус показал, что дополнительная теплопроводность, обусловленная экситонами, может быть выражена формулой:

$$\Delta k_{\text{экс}} = KND \left[\left(\frac{\Delta E'}{kT} + 2 \right)^2 + 2 \right].$$

Рассеяние фононов свободными зарядами также может оказывать влияние на теплопроводность. Этот эффект приводит к понижению фоновой доли теплопроводности; он становится заметен при концентрациях $n > 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Кроме фононов и свободных зарядов, в переносе тепла от горячего конца тела к холодному также могут принимать участие и электромагнитные волны. Генцель вычислил дополнительную теплопроводность, обусловленную инфракрасным излучением при температуре T , как функцию коэффициента поглощения K и квадрата показателя преломления n :

$$\Delta k_{\text{изл}} = \frac{16}{3} a \frac{n^2}{K} T^3.$$

Здесь a — постоянная в законе Стефана—Больцмана для излучения абсолютно черного тела.

Для того чтобы излучение могло изменять теплопроводность, коэффициент поглощения K должен быть очень малым. В полупроводниках с шириной запрещенной зоны ΔE_0 излучение частоты $\nu \geq \Delta E_0/h$ может поглощаться только примесями, дефектами решетки или свободными зарядами. Поэтому инфракрасное излучение может оказывать значительное влияние на теплопроводность даже при не очень высоких температурах, если полупроводник химически чист и концентрация свободных зарядов в нем мала.

Е. Д. Девяткова и И. А. Смирнов, изучая теплопроводность как функцию от температуры, получили результаты, приведенные

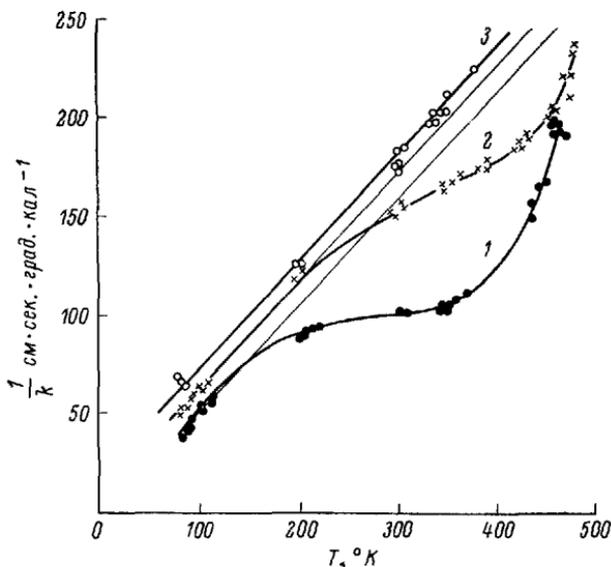


Рис. 4.

на рис. 4, при разной концентрации зарядов (10^{15} см^{-3} — кривая 1, 10^{17} см^{-3} — кривая 2 и 10^{18} см^{-3} — кривая 3). Используя зависимость коэффициента поглощения от концентрации носителей, установленную Фаном, Б. Я. Мойжес показал, что эти кривые находятся в полном согласии с формулой Генцеля.

Таким образом, вопрос о теплопроводности полупроводников оказывается связанным не только с тепловыми свойствами вещества, но и с детальной картиной его электрических и оптических свойств, а также с природой химической связи и структурой кристаллов.

Хотя в некоторых полупроводниках с малым атомным весом и ковалентной связью фононная доля теплопроводности может уже при комнатной температуре превышать теплопроводность многих металлов, тем не менее величина ее падает на два порядка для веществ с большим атомным весом и со значительной ангармоничностью тепловых колебаний. В твердых растворах и дефект-

ных кристаллических решетках фононная проводимость становится во много раз меньше.

Общая тенденция к понижению теплопроводности с увеличением температуры и к ее повышению при уменьшении температуры может искажаться в результате действия свободных зарядов или инфракрасного излучения.

Очень заметный эффект наблюдается в химически чистых и физически совершенных полупроводниках, у которых теплопроводность может увеличиваться во много раз за счет исчезновения дефектов при низких температурах и прозрачности для инфракрасного излучения при высоких. Тепло, переносимое свободными зарядами, также достигает значительной величины.

В любом веществе отношение подвижности носителей к теплопроводности кристаллической решетки могло быть увеличено введением нейтральных примесей, которые являются эффективными центрами рассеяния для упругих волн и поэтому значительно понижают теплопроводность; при этом они не столь эффективно рассеивают электроны (длина волны электронов в невырожденных полупроводниках при $T=300^\circ\text{K}$ по крайней мере, на порядок больше постоянной решетки, и поэтому дефекты решетки, которые не распространяются дальше небольшого объема, не будут эффективны для рассеяния электронов).

В частности, это может быть реализовано в результате образования твердых растворов изоморфных соединений. Такой метод увеличения эффективности полупроводниковых термоэлементов (предложенный А. В. Иоффе) оказывается очень важным и заслуживает детального рассмотрения.

Термоэлектрические свойства твердых растворов

Упомянутый выше метод увеличения отношения подвижности носителей к теплопроводности решетки путем создания твердых растворов иллюстрируется рис. 5 для случая твердого раствора $\text{PbTe}-\text{PbSe}$. Из диаграммы видно, что теплопроводность твердого раствора (50% $\text{PbTe}-50\%$ PbSe) в 2.5 раза меньше, чем теплопроводность теллурида свинца, тогда как подвижность электронов уменьшилась только на 25%.

Из рис. 6 видно, что такое увеличение отношения u/k в твердом растворе также имеет место для сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$; здесь подвижность электронов с увеличением содержания селенида висмута сперва не изменяется, а затем резко возрастает, в то время как теплопроводность понижается в 1.5 раза для состава, содержащего 50% Bi_2Te_3 .*

Эти же соображения подтвердились в материалах для PbTe -

* Увеличение подвижности в этом случае обусловлено тем фактом, что эффективная масса электронов в селениде висмута равна приблизительно одной трети эффективной массы теллурида висмута (рис. 7). Из рис. 7 также

жительной ветви термоэлементов. Заменой теллурида висмута на твердый раствор $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ удалось повысить Z более чем в 2 раза. Однако система $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$, в которой соответствующим подбором примесей можно создать как дырочную, так и электронную проводимость, оказалась неэффективным материалом для отрицательной ветви термоэлементов — в этом случае ее эффективность значительно меньше, чем у двух твердых растворов, приведенных выше, и даже меньше, чем у теллуридов висмута и свинца. Дальнейшее изучение этого вопроса показало, что для подвижности носителей заряда отнюдь не безразлично, какой компонент соединения частично заменяется своим анало-

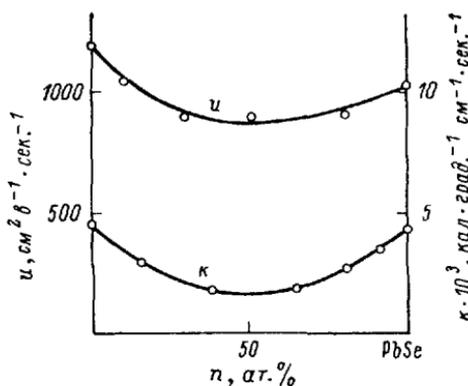


Рис. 5.

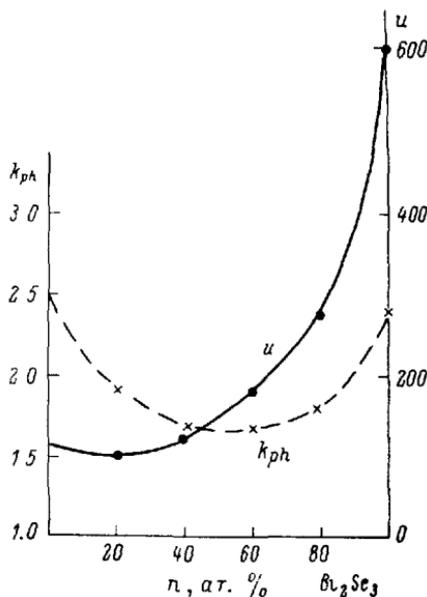


Рис. 6.

гом. При замене некоторого количества анионов больше понижается подвижность дырок, и наоборот, при замене катионов больше подвергается изменению подвижность электронов. Это иллюстрируется кривыми на рис. 8, 9 и 10, на которых приведены зависимости подвижностей электронов и дырок от состава, соответственно, для систем: $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{S}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ и PbTe—PbSe (первый и третий случаи иллюстрируют частичную замену анионов, а второй — частичную замену катионов). Во всех этих системах оказалось возможным получить электронную или дырочную проводимость введением малого количества требуемых примесей (см. следующий раздел). Из рис. 8 видно, что в системе

очевидно, что увеличение подвижности, обусловленное уменьшением эффективной массы, не всегда имеет благоприятное влияние на эффективность материала $\alpha^2 \sigma$. Так, максимальная величина $\alpha^2 \sigma$ достигается для состава с максимальной эффективной массой, а не для состава с максимальной подвижностью.

Bi_2Te_3 — Bi_2S_3 подвижность электронов практически не меняется, тогда как подвижность дырок падает в 6 раз. В системе Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 подвижность электронов уменьшается в 2 раза, а подвижность дырок даже увеличивается.*

Факты, приведенные выше, позволяют нам сделать вывод, что в полупроводниках, которые имеют даже слабо выраженную ионную связь, электроны двигаются преимущественно через подрешетку катионов, тогда как дырки двигаются через подрешетку анионов.

Более детальное изучение этого вопроса, несомненно, даст сведения о модуляции амплитуды волновой функции электронов и дырок, а следовательно, о структуре как валентной зоны, так и зоны проводимости.

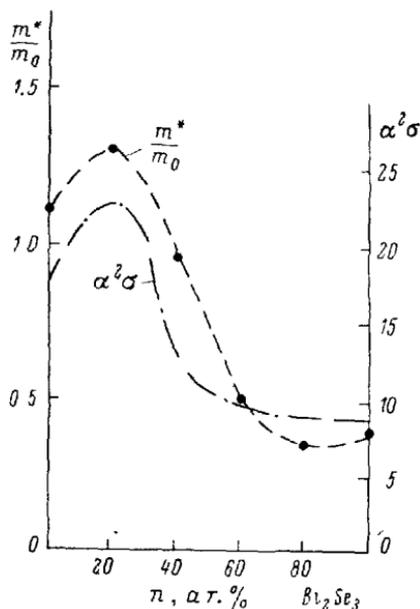


Рис. 7.

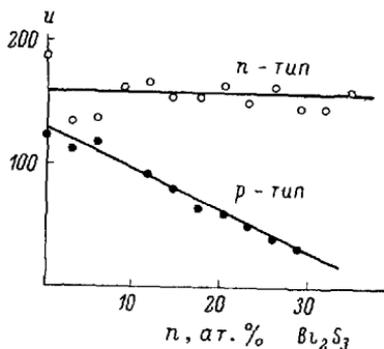


Рис. 8.

В заключение этого раздела мы приведем краткую сводку основных параметров полупроводниковых материалов, которые в настоящее время получили применение в термоэлементах (см. таблицу).

Нетрудно заметить, что данные таблицы подтверждают теоретические предсказания, приведенные выше. Почти все вещества в таблице состоят из тяжелых атомов и являются либо интерметаллическими соединениями (ZnSb , CdSb), либо соединениями, у которых связь носит промежуточный (между ионной и ковалентной) характер, причем, чем больше подвижность и теплопроводность вещества, тем слабее проявление ионной связи в нем. Особенно явно это заметно в гомологическом ряду PbS , PbSe , PbTe .

* Здесь увеличение подвижности обусловлено тем фактом, что подвижность дырок в Sb_2Te_3 больше, чем у Bi_2Te_3 (максимум у состава с 33% Sb_2Te_3 связан с образованием упорядоченного твердого раствора такого состава).

**Термоэлектрические параметры полупроводниковых материалов,
используемых в термоэлементах**

Состав материала	Знак проводимости	α , мкВ \times град. $^{-1}$	σ , Ом $^{-1}$ \times см $^{-1}$	$\sigma^2 \alpha \cdot 10^{-3}$, В $^2 \cdot$ град. $^{-2}$ \times Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$	$k \cdot 10^3$, Вт \cdot см $^{-1}$ \times град. $^{-1}$	$Z \cdot 10^3$, град $^{-1}$
CdSb	—	200	400	16	40	0.4
ZnSb	+	200	350	14	20	0.8
PbS	—	160	600	16	22	0.7
PbSe	—	160	1100	28	24	1.1
PbTe	—	160	1500	39	28	1.4
Bi $_2$ Te $_3$	—	170	1000	29	18	1.6
Bi $_2$ Se $_3$	—	200	500	20	14	1.4
Sb $_2$ Te $_3$	+	100	3000	30	32	0.9
PbTe—PbSe	—	160	900	23	12	1.9
Bi $_2$ Te $_3$ —Bi $_2$ Se $_3$	—	170	1000	29	12	2.4
Sb $_2$ Te $_3$ —Bi $_2$ Te $_3$	+	160	1500	39	14	2.8

Величины α , σ и k даются при комнатной температуре.

Величины термоэдс, приведенные в таблице, лежат в пределах от 150 до 200 мкВ/град., и это также не случайно. Когда материалы оказываются слабо вырожденными, электронная составляющая теплопроводности значительно меньше, чем фононная. Поэтому концентрация носителей заряда в этих веществах

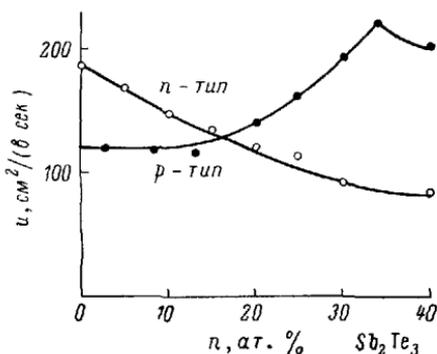


Рис. 9.

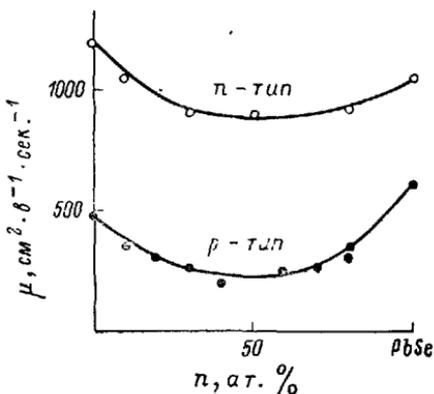


Рис. 10.

была подобрана таким образом, чтобы термоэдс была близка к величине 172 мкВ/град., предсказанной теорией, так как при этих условиях $\alpha^2 \sigma$ достигает своей максимальной величины.

Сейчас мы кратко рассмотрим вопрос о том, как эффективность термоэлементов Z меняется с температурой.

Согласно формуле (13):

$$Z \sim \frac{u}{k_p h} T^{3/2}, \quad (14)$$

следовательно, температурная зависимость Z определяется изменением подвижности и теплопроводности решетки с температурой.

В твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$, которые до сих пор являются лучшими материалами для термоэлементов, теплопроводность решетки мало изменяется в широком интервале температур. Подвижность носителей при низких температурах ($T < 250^\circ \text{K}$) обычно обратно пропорциональна температуре $u \sim T^{-1}$, а при высоких температурах $u \sim T^{-2}$. Следовательно, в низкотемпературной области $Z \sim T^{1/2}$, а в высокотемпературной $Z \sim T^{-1/2}$, достигая своей максимальной величины около 250°K .

В заключение необходимо подчеркнуть, что выводы относительно температурной зависимости u и Z носят только качественный характер: в действительности их изменение с температурой варьируется в широких пределах и зависит от целого ряда факторов (концентрации носителей, чистоты материала и т. д.). Поэтому, выводы о температурной зависимости Z должны рассматриваться как оценочные.

§ 4. ОПТИМИЗАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ

Чтобы обеспечить оптимальную концентрацию носителей для термоэлемента, мы должны ввести соответствующее число примесных атомов (либо доноров, либо акцепторов).

Влияние примесей наиболее полно было изучено для чисто ковалентных кристаллов (кристаллов из элементов четвертой группы — алмаза, кремния, германия и серого олова) и относительно хорошо изучено для чисто ионных кристаллов (NaCl , KCl и т. д.).

В первом случае (ковалентные кристаллы), если примесный атом «подогнан» к решетке, т. е. заменяет один из атомов основного вещества, знак свободных носителей, которые он создает, будет определяться его валентностью. Если число валентных электронов в примесном атоме больше четырех, то он будет донором. Четыре атома необходимы для ковалентной связи с другими кристаллами, а остаток оказывается легко связанным; необходимо исключительно малое приращение энергии, чтобы оставшиеся электроны оказались в зоне проводимости. Так, например, в германии атомы элементов пятой группы (фосфор, мышьяк, сурьма) каждый дают один донорный уровень в запрещенной зоне вблизи нижнего края зоны проводимости. Элементы шестой группы вносят два донорных уровня — один ниже другого, т. е. для ионизации второго электрона необходима значительно большая энергия, чем для ионизации первого (которая соответствует первому и второму ионизационным потенциалам этих атомов в вакууме). Даже верхние донорные уровни элементов шестой группы находятся значительно глубже в запрещенной зоне, чем донорные уровни элементов пятой группы (это является результатом химической природы примесных атомов). Увеличение элек-

троотрицательности, наблюдаемое при прохождении слева направо периодической таблицы Менделеева, означает, что элементы седьмой группы (хлор и йод) создают только один донорный уровень, который располагается глубоко в запрещенной зоне. В этом случае оставшийся ионизационный потенциал так велик, что соответствующие уровни оказываются ниже верхнего края заполненной (валентной) зоны.

Если валентность примесного атома меньше четырех, то его электронов недостаточно для насыщения валентных связей; такой атом ведет себя как акцептор. Так, элементы третьей группы (бор, алюминий, индий, галлий) создают один акцепторный уровень, который очень близок к верхнему краю заполненной зоны. Двухвалентные металлы (цинк, золото, медь) дают по два акцепторных уровня, которые расположены несколько выше один над другим (в этом случае существует соотношение между расположением акцепторных уровней и сродством электрона соответствующего элемента.) Каждый из переходных металлов (железо, кобальт, никель, марганец) дает три акцепторных уровня.

Атомы некоторых легких металлов (например, лития и меди), имеющие малый радиус, могут занимать места между узлами решеток элементов четвертой группы. В этом случае они легко отдают свои валентные электроны, т. е. действуют как доноры.

При введении примесей в ионные соединения необходимо различать два случая.

1. Если примесные атомы заменяют определенное число атомов одного компонента соединения, то их действие определяется (как и в ковалентных кристаллах) их валентностью. Так например, если некоторое количество атомов двухвалентного металла заменяется атомами трехвалентного металла, в кристалле появляется соответствующее число донорных уровней, а частичная замена атомами одновалентного металла приводит к образованию такого же числа акцепторных уровней.

Неметаллические примеси ведут себя аналогичным образом. Если один из компонентов соединения является металлоидом шестой группы периодической системы и часть его атомов заменяется атомами седьмой группы, то образуются донорные уровни; когда шестивалентный элемент заменяется пятивалентным, появляются акцепторные уровни.

Вследствие этого не надо полагать, что примесный атом непременно сам является донором и акцептором. Иногда это действительно так, но в других случаях дело обстоит значительно сложнее. Так, например, если бы в кристалле любого окисла нам удалось заменить часть кислорода хлором (а это привело бы к электронной проводимости), то отсюда отнюдь не следует, что хлор отдает часть своих электронов в зону проводимости. Фактически оказывается, что атомы металла, которые окружают хлор, имеют один сверхслабосвязанный электрон (в этом случае кислород забирает два электрона от соседей, а хлор — один электрон). Это

электронное состояние дает донорный уровень вблизи нижнего края зоны проводимости.

2. Если примесь вводится как добавка к стехиометрическому составу ионного соединения, то металлические примесные атомы будут действовать как доноры, независимо от их валентности, а неметаллы будут действовать как акцепторы. Даже если в кристалле нет инородных примесей, но соотношение компонентов отличается от стехиометрического состава, наблюдается аналогичный эффект — избыток металла создает электронную проводимость, а избыток неметалла дает повышение дырочной проводимости. Здесь также не надо полагать, что сам примесный атом всегда действует как донор или акцептор. Это случается только в тех случаях, когда он находится в междоузлии или в дефектных кристаллах, т. е. в таких кристаллах, в которых часть узлов свободна при стехиометрическом составе. В некоторых случаях дело обстоит иначе.

Так, например, после нагрева щелочно-галлоидного кристалла в атмосфере щелочных металлов в нем наблюдался избыток металла и электронная проводимость; однако измерение плотности таких кристаллов показало, что отклонение от стехиометричности было обусловлено тем, что некоторое количество узлов металлоидной подрешетки было не занято. Атомы металла, окружающие такой пустой узел, имели один дополнительный электрон, который «заменял» отсутствие отрицательного иона. Такое электронное состояние локализуется около вакантного металлоидного узла и дает донорный уровень в запрещенной зоне.

Точно так же нагревание щелочно-галлоидного кристалла в атмосфере галогенов создает вакантные узлы в металлической подрешетке, которые ведут себя как акцепторные уровни.

В заключение следует указать, что имеется ряд случаев, когда поведение примеси в ковалентных и ионных кристаллах не согласуется с качественным рассмотрением, приведенным выше, и нуждается в дальнейшем детальном изучении.

Как уже отмечалось, большинство материалов для термоэлементов занимают промежуточное положение между кристаллами, имеющими чисто ионные связи, и кристаллами, имеющими чисто ковалентные связи. Поэтому поведение примесей в них оказывается более сложным, чем в рассмотренных выше двух предельных случаях. Мы обсудим этот вопрос для соединений, которые изучены наиболее полно, — для теллурида свинца и теллурида висмута.

1. Что касается отклонения от стехиометрического состава, то теллурид свинца ведет себя точно так же, как ионные соединения: избыток свинца вызывает электронную проводимость, а избыток теллура — дырочную. Однако растворимость обоих компонентов в нем очень ограничена ($\sim 0.1\%$), и поэтому отклонение от стехиометрического состава оказывается недостаточным для создания оптимальной концентрации носителей в материале

(в соответствии с формулой (10)). Значительно более эффективна замена атомов теллура и свинца атомами с другим числом валентных электронов.

В этом случае теллурид свинца также ведет себя аналогично ионному соединению: замена одного из компонентов элементом с большим числом валентных электронов, т. е. теллура на один из галогенов или свинца на металл пятой группы (висмут, сурьму или ниобий), вызывает электронную проводимость, причем каждый примесный атом дает один электрон в зону проводимости. При замене свинца металлом, расположенным в левой части периодической таблицы Менделеева, создается дырочная проводимость.

Было исследовано также влияние различных примесей на подвижность электронов и дырок. Здесь наблюдается тот же эффект, который был установлен для твердых растворов изоморфных соединений (см. предыдущий раздел): металлический примесный атом, локализуемый в подрешетке свинца, понижает подвижность электронов, тогда как металлоидная примесь понижает подвижность дырок. Поэтому если теллурид свинца используется в качестве материала для отрицательной ветви термоэлемента, то для создания оптимальной концентрации носителей целесообразно частично заменить теллур галогеном. Это оказывается более предпочтительным, чем замена свинца элементом пятой группы, так как в первом случае подвижность электронов будет выше.

Влияние на концентрацию и подвижность носителей примесей других элементов, которые не входят в химический состав (и не вводятся для замены одного из компонентов) теллурида свинца, до сих пор очень мало изучено. Относительно хорошо установлено, что висмут и сурьма действуют как доноры (они в значительном количестве растворяются в $PbTe$ полностью), а элементы третьей группы — как акцепторы.

Суммируя сказанное выше о влиянии примесей на электрические свойства теллурида свинца, мы можем сделать вывод о том, что $PbTe$ ведет себя с этой точки зрения аналогично чисто ионному соединению: металлические примеси всегда локализуются в катионной подрешетке, а металлоидные — в анионной подрешетке; избыток свинца приводит к электронной проводимости, а избыток теллура — к дырочной.

2. С другой стороны, теллурид висмута в этом отношении больше похож на ковалентный кристалл. В этом соединении характер действия примесного атома полностью определяется его валентностью: элементы седьмой и шестой групп (включая избыток теллура сверх стехиометрического состава) создают донорные уровни, тогда как элементы с меньшим числом электронов (включая избыток висмута) являются акцепторами.* Если мы

* Некоторые металлы первой группы (например, серебро), которые, очевидно, занимают междоузлия и действуют как доноры, являются исключением из этого правила.

сравним влияние примеси на концентрацию носителей и их подвижность, то можно сделать более или менее убедительное заключение о расположении примесных атомов в кристаллической решетке. Так, например, избыток висмута, во-первых, дает один акцепторный уровень на один атом, во-вторых, значительно уменьшает подвижность дырок, и в-третьих, очень слабо воздействует на подвижность электронов. Все эти три обстоятельства указывают на то, что избыток атомов висмута частично заменяет теллур в подрешетке анионов. С другой стороны, избыток теллура, во-первых, дает один электрон на атом, во-вторых, значительно понижает подвижность электронов и, в-третьих, оказывает слабое влияние на подвижность дырок; все это говорит о локализации атомов теллура в подрешетке катионов. Избыток йода дает 1.5 электрона на атом и имеет приблизительно одинаковое влияние как на подвижность дырок, так и на подвижность электронов. Поэтому можно предположить, что атомы йода распределяются более или менее равномерно в обеих подрешетках и дают по два электрона, когда замещают висмут, и по одному — когда замещают теллур. Очевидно, свинец частично замещает висмут, так как его атомы являются акцепторами и резко уменьшают подвижность электронов. Серебро является донором, но действует одинаково как на подвижность дырок, так и на подвижность электронов и имеет аномально большой коэффициент диффузии. Все это свидетельствует в пользу того, что атомы серебра занимают междоузлия решетки теллурида висмута.

Этим, в основном, исчерпывается все то, что можно сказать в настоящее время о выборе материалов для термоэлементов и создании в них оптимальной концентрации носителей. Как уже отмечалось и как стало ясно в связи со сказанным выше, эти вопросы до сих пор мало изучены. Мы надеемся, что в ближайшем будущем будут исследованы термоэлектрические свойства очень широкого круга полупроводников, так же как будет изучено и влияние простых и сложных примесей на эти материалы. Если такая работа действительно будет выполнена, это может привести к появлению более эффективных материалов для термоэлементов, а также к более глубокому пониманию основных законов, которые определяют электрические и тепловые свойства твердого тела.

§ 5. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТЕРМОЭДС

В этом разделе мы рассмотрим физические явления, создающие электрическое поле в среде, в которой имеется градиент температуры.

В невырожденном проводнике с концентрацией свободных носителей заряда n , имеющих подвижность u и коэффициент диффузии D , градиент температуры создает электрическое поле, необ-

ходимое для уравнивания потока зарядов. Условие равновесия может быть записано в виде:

$$Eun = D \frac{dn}{dx} + n \frac{dD}{dx}.$$

Величины u и D связаны уравнением Эйнштейна:

$$\frac{u}{D} = \frac{e}{kT}$$

и зависят от механизма рассеяния, который обычно определяется через зависимость средней длины свободного пробега зарядов l от их средней кинетической энергии:

$$l \sim \epsilon^r, \quad u \sim \frac{l}{v} \sim \epsilon^{r-1/2}, \quad D \sim Tu \sim \epsilon^{r+1/2}.$$

Необходимо также принимать во внимание изменение с температурой контактного потенциала φ . Оно определяется изменением химического потенциала μ . Тогда термоэдс $\alpha = \partial E / \partial T$ может быть записана в виде:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(r + 2 - \frac{\mu}{kT} \right). \quad (15)$$

Как видно, α зависит только от двух свойств полупроводника: от механизма рассеяния и от химического потенциала.

В металлах и полуметаллах термоэдс определяется величиной $\alpha \sim \partial g(\epsilon) / \partial \epsilon$, т. е. плотностью состояний вблизи поверхности Ферми.

Так как в металлах фононная часть теплопроводности мала по сравнению с электронной частью и последняя определяется законом Видемана—Франца, то эффективность металлических термоэлементов зависит только от величины α . К сожалению, вопрос об условиях, от которых зависит плотность энергетических уровней, и методах изменения ее, все еще не изучен. В противоположном случае, когда $k_{ph} \gg k_e$, оптимальная эффективность определяется максимумом $\alpha^2 \sigma$, который получается при $\mu = 0$, когда полупроводник находится в промежуточном по отношению к вырожденному и невырожденному случаям состоянии.

При прочих равных условиях α возрастает с увеличением m^* , но это не значит, что увеличивается эффективность.

Как видно из формулы (15) для α , сюда не входит температурная зависимость концентрации свободных носителей. С другой стороны, зависимость коэффициента диффузии (и подвижности) от температуры или средней кинетической энергии ϵ невырожденных носителей играет существенную роль. Если механизм рассеяния таков, что $r > -\frac{1}{2}$, то D увеличивается с температурой, а если $r = -\frac{1}{2}$, то D от температуры не зависит.

Механизм рассеяния зарядов является важным фактором, влияющим на термоэдс. Однако эксперименты, которые будут описаны позже, показали, что замена механизма рассеяния с малым r механизмом рассеяния, у которого величина r предполагалась равной 2, не дает желаемого результата. Это указывает на необходимость более детального изучения механизма рассеяния.

Однако прежде чем продолжить обсуждение вопроса о механизмах рассеяния, мы рассмотрим два других явления, влияющих на величину α .

Существует дополнительный источник термоэдс, известный как эффект фононого увлечения; при низких температурах этот эффект может привести к величинам термоэдс, которые в сотни раз превосходят значения термоэдс, рассмотренные выше. Мы предполагали, что при наличии температурного градиента только функция распределения электронов меняется от точки к точке, а в любом малом объеме распределение скоростей в пространстве сохраняется приблизительно изотропным. На самом деле последнее условие вследствие электрон-фононного взаимодействия не выполняется — по крайней мере, при низких температурах. Это явление качественно может быть описано следующим образом.

При наличии градиента температуры в твердом теле число фононов,двигающихся от горячего конца к холодному, будет больше, чем число фононов,двигающихся в противоположном направлении. В результате столкновений фононы будут увлекать электроны в направлении своего собственного движения, и на холодном конце образца будет появляться отрицательный заряд (аналогично на горячем конце — положительный заряд), сохраняющийся до тех пор, пока создававшаяся разность потенциалов не уравновесит действие потока зарядов. Эта разность потенциалов и будет дополнительной термоэдс. Если в теле протекает электрический ток (но нет теплового градиента), то электроны будут переносить вместе с собой фононы, что вызовет дополнительный перенос тепла (эффект Пельтье).

История открытия этого эффекта поучительна. Возможность существования данного явления в металлах впервые была установлена Л. Э. Гуревичем в 1945 г.; он также показал, что это явление возможно в полупроводниках. В 1951 г. Пикус качественно рассмотрел это явление в полупроводниках и вывел формулу для дополнительной термоэдс (обусловленной электронами, перенесенными вместе с фононами):

$$\alpha_{ph} = \frac{1}{3} \frac{k}{e} m \frac{v_{ph}^2}{k} \frac{1}{T} \frac{\tau_{ph}}{\tau_e}, \quad (16)$$

где v_{ph} — скорость звука, τ_{ph} — время релаксации фононов, а τ_e — время релаксации электронов.

Величина mv_{ph}^2/k , имеющая размерность температуры, соответствует тому значению, при котором тепловая скорость элект-

тронов равняется скорости фононов. Нетрудно заметить, что эта величина по порядку равна 1°K ; $k/e \approx 90$ мкв/град. и, соответственно,

$$\alpha_{ph} \approx \frac{30}{T} \frac{\tau_{ph}}{\tau_e}; \quad (17)$$

величина τ_{ph} может быть получена из значения теплопроводности кристаллической решетки, если воспользоваться формулой для k_{ph} :

$$k_{ph} = \frac{1}{3} Cl_{ph} v_{ph} = \frac{1}{3} C v_{ph}^2 \tau_{ph}.$$

Величина τ_e может быть оценена, если известна подвижность электронов $u = \tau_e e/m$. Выполнив эти преобразования и убедившись, что τ_{ph} обычно отличается от τ_e не более чем на порядок, Пикус пришел к заключению, что α_{ph} не может играть значительную роль.

Однако в 1953 г. Фредерикс и Джебелл, измеряя термоэдс германия, обнаружили, что при низких температурах она возрастает до величины, которая во много раз больше, чем предсказываемая обычной теорией, изложенной выше. На рис. 11 приведены эти результаты; пунктирной линией показан ход величины α согласно формуле (15).

В 1955 г. Холл и Джебелл обнаружили, что в *p*-кремнии термоэдс достигает даже больших величин, равных по порядку 50 мв/град.

Теоретическое объяснение таким anomalно большим значениям термоэдс было дано Херрингом и Фредериксом в 1953 г. на основе представлений об увлечении электронов фононами и формулы (16), которая впервые была выведена, но некорректно проинтегрирована Пикусом.

Оказывается, что в формулу (16) должно входить среднее время релаксации не всех фононов, а только тех, которые могут взаимодействовать с электронами. Можно показать, что законы сохранения импульса и энергии при столкновениях между электронами и фононами приведут к условию, при котором волновой вектор фононов q должен удовлетворять неравенству $q \leq 2k$, где k — волновой вектор электрона. Следовательно, длина волны таких фононов $\lambda = 1/q$ должна быть того же порядка или больше, чем длина волны электронов.

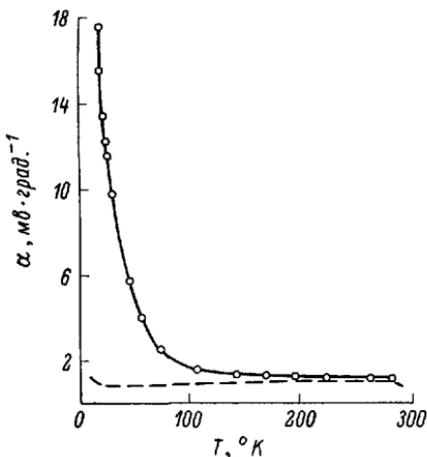


Рис. 11.

При комнатной температуре длина волны тепловых электронов порядка 10^{-7} см, а при низких температурах она возрастает. Отсюда следует, что формула (16) должна содержать время релаксации тех фононов, у которых длина волны много больше, чем постоянная решетки. Херринг показал, что время релаксации τ'_{ph} таких фононов на несколько порядков превосходит среднее время релаксации τ_{ph} , полученное из формулы для теплопроводности, и соответственно α_{ph} оказывается в столько же раз больше величины, рассчитанной Пикусом.

Херринг также получил температурную зависимость τ'_{ph} . При низких температурах $\tau'_{ph} \sim T^{-3}$; она постепенно переходит в $\tau'_{ph} \sim T^{-1}$, справедливую при высоких температурах.

Такая зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными. В тех случаях, когда необходимо учитывать рассеяние фононов и электронов примесями или границами кристалла, величина α_{ph} резко падает. При этих условиях формула (16) неприменима, и выражение для α_{ph} становится более сложным. Здесь мы не будем обсуждать этот случай.

Покажем, как формула (16) может быть выведена на основе простых и очевидных соображений. Если температура всего тела постоянна, то упругие волны и фононы двигаются в произвольных направлениях; пространственное распределение скоростей фононов изотропно. При наличии градиента температуры, как мы уже отмечали, число фононов,двигающихся от горячего конца тела к холодному, больше, чем число фононов,двигающихся в обратном направлении; мы можем сказать, что неупорядоченное движение фононов становится дрейфом в тепловом поле (аналогично тому, как хаотическое движение электронов заменяется их дрейфом при наличии градиента потенциала).

Мы можем выразить поток тепла Q , переносимый фононами, через дрейфовую скорость v_d и энергию, отнесенную к единице объема $E = CT$ (где C — теплоемкость): $Q = Ev_d = CTv_d$; с другой стороны:

$$Q = k \frac{dT}{dx} = \frac{1}{3} C v_{ph} l_{ph} \frac{dT}{dx}.$$

Сравнивая эти два выражения, мы получим:

$$v_d = \frac{1}{3} \frac{v_{ph} l_{ph}}{T} \frac{dT}{dx}. \quad (18)$$

Если электроны взаимодействуют только с фононами (а не рассеиваются никакими другими типами дефектов решетки), то они также приобретут дрейфовую скорость v_d и будут скапливаться на холодном конце проводника до тех пор, пока под влиянием созданного ими электрического поля не возникнет дрейфовая

скорость uE_{ph} , равная v_d и противоположная ей по направлению. Следовательно, в состоянии равновесия

$$uE_{ph} = v_d, \quad E_{ph} = \frac{1}{3} \frac{v_{ph} l_{ph}}{Tu} \frac{dT}{dx},$$

$$\alpha_{ph} = \frac{1}{3} \frac{v_{ph} l_{ph}}{T u}. \quad (19)$$

Заменяя в (19) $l_{ph} = \tau_{ph} v_{ph}$ и $u = \frac{e}{m} \tau_e$, мы получим:

$$\alpha_{ph} = \frac{1}{3} \frac{k}{e} \frac{m v_{ph}^2}{kT} \frac{\tau_{ph}}{\tau_e}, \quad (20)$$

которая полностью совпадает с (16).

Очевидно, что все приведенные выше доводы относятся к длинноволновым фононам, и в формуле (20) соответствующая величина τ_{ph} должна быть заменена.

При рассмотрении термоэлектрических эффектов, связанных с взаимодействием электронов и фононов, существует два возможных приближения: α -приближение, т. е. выводы, сделанные выше, и Π -приближение. Покажем, что уравнение, подобное (16), можно получить также и другим способом. Чтобы сделать это, предположим, что температурного градиента нет, а есть градиент потенциала. Тогда электроны и фононы поменяются местами: электроны будут двигаться в направлении градиента потенциала и увлекать вместе с собой длинноволновые фононы, которые будут взаимодействовать с ними, создавая, таким образом, поток тепла, который пропорционален электрическому току (дополнительный эффект Пельтье). Определив этот поток тепла и разделив его на ток, мы получим дополнительный коэффициент Пельтье Π_{pk} :

$$Q = \sum_{q=0}^{q=2k} \varepsilon_{(d)} v_{(d)} = \bar{v}^2 \sum_{q=0}^{q=2k} hq = \bar{v}^2 P_q, \quad (21)$$

где ε — энергия фонона: $\varepsilon = h\omega = hqv$, а $P_q = \sum hq$ есть суммарный импульс фононов, которые взаимодействуют с электронами. При вычислении \bar{v}^2 мы должны усреднить квадрат скорости по всевозможным направлениям; тогда $\bar{v}^2 = \frac{1}{3} v_{ph}^2$. Теперь осталось вычислить P_q . Для этого мы детально рассмотрим механизм взаимодействия электронов и длинноволновых фононов, с одной стороны, и длинноволновых фононов с коротковолновыми фононами, с другой. Электроны ускоряются электрическим полем и приобретают в единицу времени импульс $\Delta P = eE_n$, а при столкновениях передают его длинноволновым фононам, те же в свою очередь теряют его в столкновениях с коротковолновыми фононами.*

* Что касается коротковолновых фононов, то они передают этот импульс кристаллической решетке

Следовательно, в стационарных условиях

$$\frac{dP_q}{dt} = eEn - \frac{P_q}{\tau_{ph}} = 0,$$

отсюда $P_q = \tau_{ph} eEn$, а так как $E = j/eun$, то $P_q = j\tau_{ph}l/u$, и, согласно (21),

$$Q = \frac{1}{3} \frac{v_{ph}^2 \tau_{ph}}{u} j,$$

откуда

$$\Pi_{ph} = \frac{Q}{j} = \frac{1}{3} \frac{v_{ph}^2 \tau_{ph}}{u} = \frac{1}{3} \frac{v_{ph} l_{ph}}{u},$$

а

$$\alpha = \frac{\Pi_{ph}}{T} = \frac{1}{3} \frac{v_{ph} l_{ph}}{uT},$$

что полностью совпадает с (49).

При нарушении локального равновесия носителей заряда вступает в игру особый источник термодэс. До сих пор мы предполагали, что при данной температуре концентрация носителей в любой точке находится в равновесии. На самом деле это не всегда верно: если градиент температуры настолько велик, что падение температуры на диффузионной длине становится сравнимо с абсолютной температурой, тогда концентрация носителей «впрыскивается» из горячей области в холодную. Это явление аналогично объемному фотовольтаическому эффекту (эффект Дембера), и оно может привести к значениям термоэдс, которые во много раз отличаются от величин, предсказываемых обычной теорией.

Этот эффект особенно заметен, когда большой градиент температуры создается в барьерном слое. В этом случае избыточное большинство носителей тормозится полем барьерного слоя, в то время, как меньшая их часть им ускоряется. При этом величина термоэдс приобретает исключительно высокие значения, которые вполне сравнимы с электродвижущей силой в фотодиодах. Эти явления были недавно предсказаны теоретически, а затем обнаружены экспериментально чешским физиком Тауком. К сожалению, эти явления еще мало изучены, и сказанным выше ограничивается почти все то, что о них известно.

§ 6. МЕХАНИЗМ РАССЕЯНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Мы уже отмечали выше, что механизм рассеяния носителей имеет решающее значение для тех свойств полупроводника, которые определяют его эффективность как материала для термоэлементов. Механизм рассеяния определяет величину подвижности и ее температурную зависимость, значение термоэдс и среднюю энергию в потоке зарядов, которая входит в выражение для коэф-

фициента эффекта Пельтье. Ниже мы рассмотрим отдельно механизмы рассеяния электронов тепловыми колебаниями решетки, нейтральными примесями, ионами примесей и дефектами решетки.

Рассеяние электронов тепловыми колебаниями решетки

Для большинства полупроводников, которые используются в качестве материалов для ветвей термоэлементов, температурная зависимость подвижности задается выражением:

$$u \sim T^{-3/2}, \quad (22)$$

тогда как, согласно теоретическим предсказаниям,

$$u \sim T^{-8/2} \quad (23)$$

для атомных полупроводников и

$$u \sim T^{-1/2}$$

для ионных (выше температуры Дебая).

При рассеянии невырожденного электронного газа тепловыми колебаниями решетки имеются два фактора, определяющих температурную зависимость электронной подвижности: первый из них действует непосредственно, поскольку интенсивность тепловых колебаний увеличивается с температурой; второй — косвенно, так как средняя длина свободного пробега электрона l зависит от его энергии, а средняя энергия невырожденного полупроводника пропорциональна температуре. В соответствии с этим l вообще всегда может быть записана в виде произведения двух функций:

$$l = \Phi(T) \Phi(\epsilon). \quad (24)$$

В соответствии с теорией $\Phi(\epsilon)$ всегда пропорциональна ϵ^r , где показатель степени r зависит от механизма рассеяния носителей.

Если при определении времени релаксации электронного газа $\tau = l/v$ мы используем теорию возмущений и, как это обычно делается при вычислении потенциала возмущения, ограничиваемся только первым членом в разложении,* то, как следует из теории, только одно из нормальных колебаний решетки принимает участие в каждом акте взаимодействия электрона с тепловыми колебаниями, и электрон может поглотить или испустить только

* Мы описываем разложение в виде:

$$U(r) = V(r) - V_0(r) = -(\Delta r \text{ grad } V), \quad (25)$$

где $U(r)$ — потенциал возмущения, $V_0(r)$ — потенциал в недеформированной решетке, V — потенциал в решетке со смещенными атомами, а Δr — смещение атома.

один фонон. В этом случае законы сохранения энергии и импульса записываются в виде:

$$\begin{aligned} \hbar \mathbf{k}' &= \hbar \mathbf{k} \pm \hbar \mathbf{q}, \\ \frac{\hbar^2 k'^2}{2m^*} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \hbar \omega, \end{aligned} \quad (26)$$

где \mathbf{k} и \mathbf{k}' являются волновыми векторами электрона до и после столкновения, \mathbf{q} — волновой вектор фонона, ω — частота нормальных колебаний, а m^* — эффективная масса электрона. Такие столкновения называются однофононными.

Как непосредственно следует из формулы (26), электроны могут взаимодействовать только с длинноволновыми фононами, волновой вектор которых удовлетворяет неравенству:

$$q \leq 2k. \quad (26a)$$

Вероятность w этого процесса пропорциональна числу длинноволновых фононов N_d , т. е. $w_1 \sim N_d$, а время релаксации и средняя длина свободного пробега обратно пропорциональны w_1 , т. е. $l \sim 1/N_d$. Как в атомной, так и в ионной решетке (для температур выше дебаевской) число таких фононов пропорционально абсолютной температуре, а следовательно, $\Phi(T) \sim 1/T$.

С учетом всего сказанного выше, уравнение (24) для зависимости средней длины свободного пробега электрона от температуры и энергии принимает вид:

$$l \sim e^r / T \quad (27)$$

и, соответственно, подвижность u оказывается равной:

$$u = \frac{e}{m} \frac{l}{v} \sim T^{-1} e^{r-1/2}. \quad (28)$$

Для невырожденного электронного газа $\epsilon \sim T$, а

$$u \sim T^{r-3/2}. \quad (29)$$

Если сравнить закон $u \sim T^{-3/2}$ с (29), то из этого следует, что $r = -1$, т. е. средняя длина свободного пробега электронов обратно пропорциональна его энергии, что противоречит общепринятым теоретическим представлениям, согласно которым l либо не зависит от энергии (атомная решетка, рассеяние нейтральными примесями), либо увеличивается с энергией (ионная решетка, рассеяние ионами примеси). Что касается теоретического вывода (27), то возникает вопрос, справедливо ли $\Phi(T) \sim T^{-1}$. Изучение влияния вырождения на подвижность даст нам возможность ответить на этот вопрос.

В самом деле, если мы возьмем ряд образцов одного и того же материала с различной концентрацией носителей и степенью вырождения, то при постоянной температуре разница в подвижности этих образцов будет обусловлена только изменениями

в $\Phi(\varepsilon)$. С другой стороны, температурная зависимость подвижности образца с сильно вырожденным электронным газом полностью

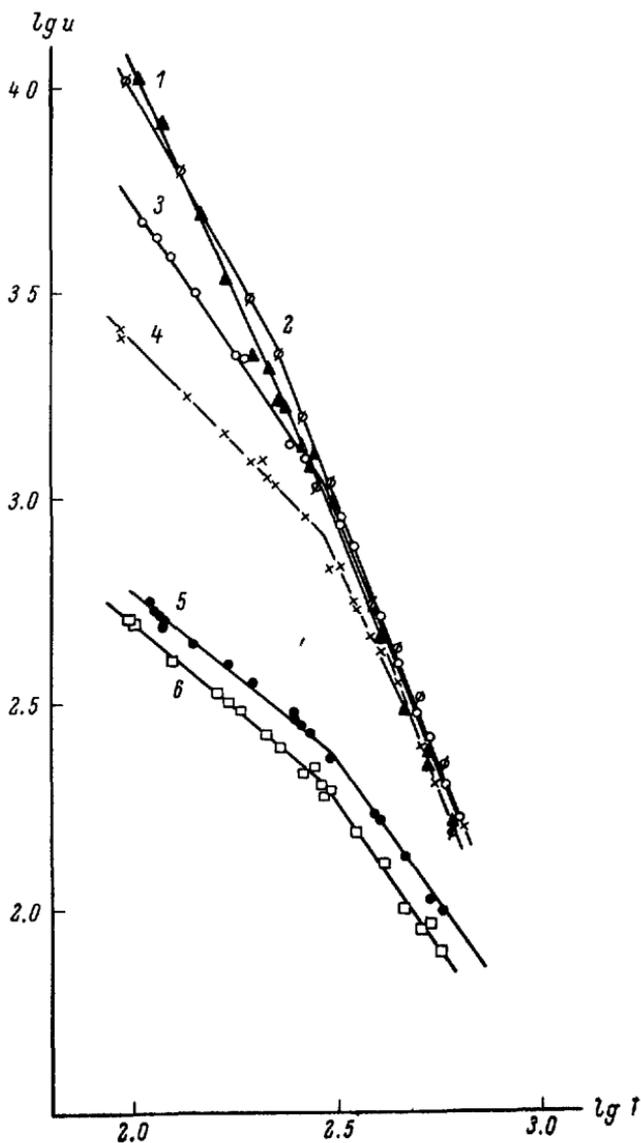


Рис. 12.

определяется ростом интенсивности тепловых колебаний $\Phi(T)$, т. е. в этом случае энергия электронов не зависит от температуры.

На рис. 12 приведены температурные зависимости подвижностей электронов шести образцов теллурида свинца n -типа с раз-

личной концентрацией носителей. У образца № 1 с самой низкой концентрацией носителей $n=5 \cdot 10^{17}$ (кривая 1) закон $u \sim T^{-5/2}$ выполняется во всем температурном интервале. У образца № 2 с концентрацией $2 \cdot 10^{18}$ (кривая 2), у которого можно ожидать слабое вырождение только при низких температурах, $u \sim T^{-1.8}$ в области этих температур и $u \sim T^{-5/2}$ — при высоких температурах. В образце № 3 с концентрацией $1.5 \cdot 10^{19}$ наклон кривой 3, равный $-5/2$, сохраняется при высоких температурах, но заменяется на $-3/2$ при низких температурах. Точка, в которой кривая 3 отклоняется от прямой линии, смещается к более высоким температурам. В образце № 4 с концентрацией $n=5 \cdot 10^{19}$ (кривая 4) электронный газ вырожден во всем температурном интервале, в котором проводились измерения. При низких температурах $u \sim T^{-1}$, а при высоких температурах $u \sim T^{-2}$.

Как уже отмечалось, температурная зависимость подвижности для сильно вырожденных образцов полностью определяется ростом интенсивности тепловых колебаний, т. е. значением $\Phi(T)$ в (24). Следовательно, данные, приведенные на рис. 12, показывают, что в высокотемпературной области $\Phi(T) \sim T^{-2}$, а в низкотемпературной $\Phi(T) \sim T^{-1}$.

Для невырожденных образцов $u \sim T^{-5/2}$ при высоких температурах и $u \sim T^{-3/2}$ — при низких температурах, т. е. температурная зависимость энергии электронов (в невырожденных образцах) изменяет только величину показателя степени температурной зависимости подвижности.

Отметим, что $u = \tau e/m$, где $\tau = l/v$ — время релаксации, и поэтому дополнительное слагаемое для невырожденных образцов возникает в результате изменения v в знаменателе выражения для τ .

Таким образом, полученные данные показывают, что в RbTe средняя длина свободного пробега не зависит от энергии, а аномальная температурная зависимость подвижности обусловлена тем, что при высоких температурах $\Phi(T) \sim T^{-2}$. Аналогичные результаты были получены для теллурида висмута n - и p -типов (рис. 13) и для селенида висмута n -типа. Таким образом, закон $u \sim T^{-5/2}$ является следствием того, что в высокотемпературной области средняя длина свободного пробега электронов пропорциональна T^{-2} . Это противоречит формуле (27), которая выведена с помощью теории возмущений и свидетельствует о том, что в данном случае теория возмущений, или по крайней мере ее первое приближение (25), не применима. Как мы уже отмечали, из (25) следует, что вероятность рассеяния w пропорциональна числу длинноволновых фононов, а последнее пропорционально температуре. Но $l \sim 1/w$, и вследствие этого мы получаем в знаменателе формулы (27) температуру в первой степени. То, что $\Phi(T) \sim T^{-2}$ при высоких температурах, говорит о том, что в данном случае первое приближение (25) оказывается недостаточным; амплитуда колебаний атомов слишком велика, и если уж мы при-

меняем теорию возмущений, то должны учитывать также и последующие члены в разложении в ряд потенциала возмущения. Возможно, что второй член может дать $w_2 \sim T^2$ и $l \sim T^{-2}$; если это так, то матричный элемент потенциала возмущения должен содержать члены, которые являются произведением амплитуд различных нормальных колебаний, или, что то же самое, произведением числа фононов N_{q_1} и N_{q_2} . Вероятность w_2 таких процессов рассеяния, в которых принимают участие не один, а два фонона различного сорта, должна быть пропорциональна квадрату температуры.

Если мы учитываем как однофононные, так и двухфононные процессы, то

$$\frac{1}{\tau} = w_1 + w_2 = aT + bT^2. \quad (30)$$

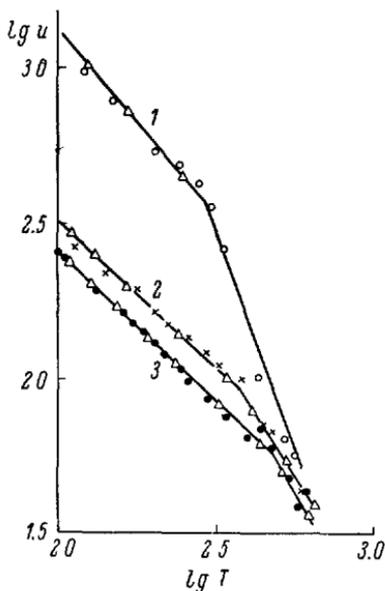


Рис. 13.

1 — $n = \text{Bi}_2\text{Sc}_3$; 2 — $n = \text{Bi}_2\text{Te}_3$; 3 — $p = \text{Bi}_2\text{Te}_3$.

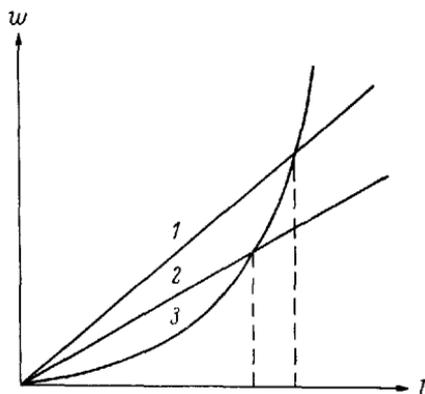


Рис. 14.

При низких температурах, когда $w_1 \gg w_2$, однофононные процессы должны играть решающую роль и $l \sim T^{-1}$; при высоких температурах $w_2 \gg w_1$ и $l \sim T^{-2}$ (рис. 14). Вероятность тройного соударения (один электрон и два фонона) всегда должна быть значительно меньше вероятности двойного соударения. Однако законы сохранения (26) накладывают очень строгое ограничение на импульсы фононов, которые могут принимать участие в «двойных столкновениях». Количество длинноволновых фононов, удовлетворяющих условию (26а), оказывается на несколько порядков меньше числа коротковолновых фононов. Это ограничение снимается при тройных соударениях, в которых принимают участие два фонона, так как фононы могут обмениваться импульсами. Следовательно, хотя вероятность встречи электрона с двумя фононами значительно меньше, чем вероятность однофононного

процесса, при относительно больших концентрациях коротковолновых фононов вероятность двухфононного рассеяния может превышать ω_1 . Учет трехфононных столкновений не связан с какими-либо новыми возможностями, а поэтому маловероятно, что их значение будет быстро возрастать. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что γ продолжает увеличиваться с ростом температуры, а подвижность падает еще более быстро, причем ее зависимость от температуры приобретает вид $T^{-1/2}$ или оказывается даже более сильной.

Из рассмотренных выше соображений становится понятной причина смещения излома прямой линии на рис. 12 в область более высоких температур с увеличением концентрации носителей. Чем больше степень вырождения и, следовательно, чем больше средняя скорость электронов, тем менее сильным ограничением становится условие (26а). Все большее число фононов может при этом принимать участие в однофононном столкновении; коэффициент a в (30) увеличивается, а прямые линии 1 и 2 на рис. 14 становятся все круче и круче, пересекаясь с параболой 3 при все более высоких температурах.

Все сказанное выше имеет только качественный характер. В этих рамках не находит своего объяснения ряд фактов, в особенности, почему наклон прямых линий у последних двух образцов (кривая 5 и 6 на рис. 12) оказывается даже меньше, чем у образца № 4. Не существует ни одной бесспорной теории взаимодействия электронов и тепловых колебаний, которая могла бы объяснить все описанные выше экспериментальные факты.

Рассеяние электронов в твердых растворах

Как мы уже отмечали, использование твердых растворов изоморфных соединений является эффективным способом увеличения отношения u/k_{ph} . Интересно рассмотреть для этого случая зависимость средней длины свободного пробега или времени релаксации электронов от их энергии. Оказывается, что ответ на этот вопрос может быть легко получен из сравнения температурной зависимости подвижности чистых веществ и твердых растворов. В самом деле, для чистого вещества имеем:

$$u_1 = \frac{e}{m} \tau_r, \quad \text{или} \quad \frac{1}{u_1} = \frac{m}{e} \nu_r,$$

где τ_r — время релаксации, а ν_r — число столкновений за секунду при рассеянии тепловыми колебаниями.

Для вещества, содержащего определенное количество примеси:

$$\frac{1}{u_2} \approx \frac{m}{e} (\nu_r + \nu_I),$$

где v_I — число столкновений с примесными атомами; следовательно:

$$v_I = \frac{e}{m} \left(\frac{1}{u_2} - \frac{1}{u_1} \right).$$

Согласно теории Эргинсоу, в случае нейтральных примесей v_I не зависит от энергии электронов, значит, не зависит и от температуры. На рис. 15 приведены температурные зависимости подвижности электронов теллурида свинца n -типа и ряда твердых растворов системы PbTe—PbSe. На основании этих данных вышеупомянутым способом было вычислено τ_I . Было показано, что

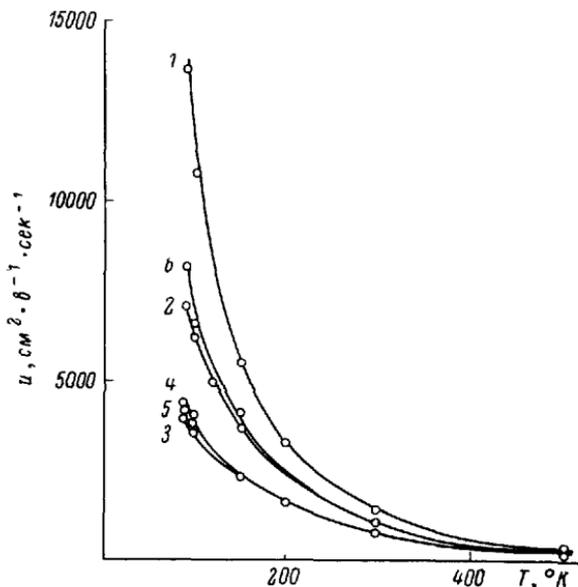


Рис. 15. Температурная зависимость подвижности электронов теллурида свинца и ряда твердых растворов системы PbTe—PbSe.

1 — PbTe; 2 — 10% PbSe; 3 — 30% PbSe; 4 — 50% PbSe; 5 — 80% PbSe, 6 — PbSe.

τ_I приблизительно пропорционально температуре. Если мы предположим (как это обычно делается), что тепловые колебания атомов не воздействуют на v_I и что температурная зависимость «примесной подвижности» полностью определяется температурной зависимостью энергии электронов, то отсюда следует, что $l \sim e^{-1/2}$, что противоречит общепринятому мнению.

Для проверки этих результатов были проведены аналогичные измерения на вырожденных образцах, и здесь также оказалось, что τ_I приблизительно обратно пропорционально температуре, т. е. что увеличение v_I с температурой почти независимо от увеличения энергии электронов, а в основном обусловлено увеличением интенсивности тепловых колебаний.

Дальнейшие исследования должны выявить причину этого эффекта, который непонятен с точки зрения существующих теоретических представлений.

Исследование механизма рассеяния ионами примесей

Как отмечалось выше, термоэдс невырожденного полупроводника определяется выражением:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} [r + 2 - \mu^*], \quad (31)$$

где r — показатель экспоненты в зависимости средней длины свободного пробега электронов от энергии. Как было показано

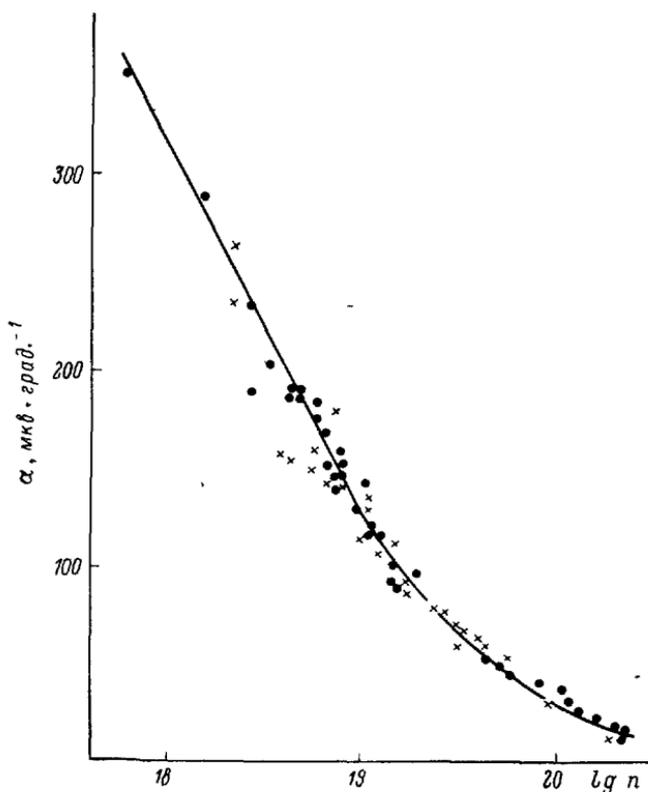


Рис. 16.

выше, средняя длина свободного пробега независима от энергии при рассеянии тепловыми колебаниями решетки, т. е. $r=0$; при рассеянии ионами примеси $\sim \varepsilon^2$, т. е. $r=2$.

Поэтому следует ожидать, что введение достаточного количества примеси будет увеличивать первый член (в 31) вдвое; при той же концентрации носителей это соответствует увеличению термоэдс:

$$\frac{k}{e} 2 = 86 \cdot 2 = 172 \text{ мкв} \cdot \text{град.}^{-1}.$$

Очевидно, что это будет понижать подвижность носителей и, соответственно, электропроводность материала. Тем не менее вычисления показывают, что введение известного количества примеси должно приводить к значительному возрастанию величины $\alpha^2 \sigma$. Для поддержания оптимальной концентрации носителей, при которой $\alpha^2 \sigma$ достигает своего максимального значения (см. (10)), в течение всего процесса введения примесей необходимо в равных количествах вводить дополнительные доноры и акцепторы таким образом, чтобы оба типа введенных примесей компенсировали друг друга. Концентрация носителей должна оставаться неизменной и равняться $N_d - N_a$ (где N_d и N_a — числа доноров и акцепторов после дополнительного введения примесей), а число ионов $N_i = N_d + N_a$ должно увеличиваться.

Такие исследования представляют определенный теоретический интерес, так как позволяют нам разделить влияние

вырождения и изменения механизма рассеяния на термоэдс и подвижность путем сравнения параметров образцов, имеющих одинаковую концентрацию носителей $n = N_d - N_a$, но разное количество примесных ионов $N_i = N_d + N_a$.

Результаты экспериментов такого типа, проделанных на теллуриде свинца, приводятся на рис. 16 и 17.

На рис. 16 показана зависимость термоэдс от концентрации носителей; крестиками отмечены значения термоэдс для случая компенсированных примесей, точками — значения термоэдс при некомпенсированных примесях. Большой разброс точек объясняется тем, что на диаграмме приведены результаты измерений образцов, полученных из разных партий теллура. В некоторых случаях теллур подвергался дальнейшей очистке различными методами (возгонки или зонной плавки), тогда как в других он

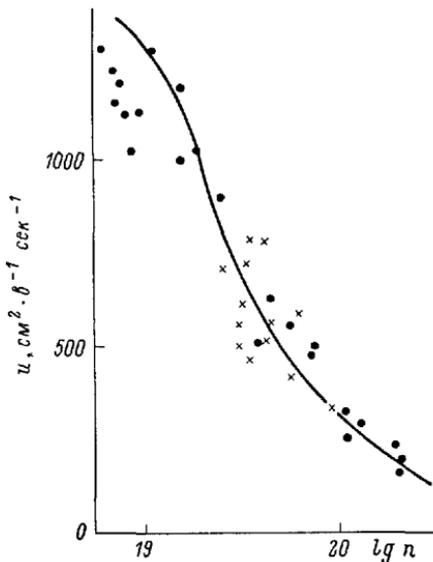


Рис. 17.

просто переплавлялся. На разброс точек также оказывает влияние то, что разные образцы легировались разными примесями.

Считая, что точки компенсированных и некомпенсированных образцов лежат на одной и той же кривой, мы можем сделать вывод, что в данном случае механизм рассеяния не меняется. Это расхождение между экспериментальными данными и теорией, согласно которой при таких концентрациях ионов примеси их влияние на подвижность должно быть очень большим, можно легко объяснить следующим образом.

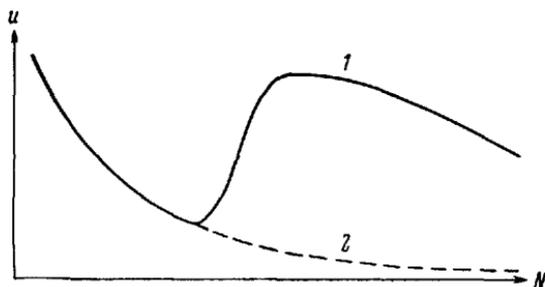


Рис. 18.

1 — зависимость $u(N)$ с учетом образования примесной зоны; 2 — то же в отсутствие этой зоны.

1. Когда расстояние между примесными ионами становится меньше, чем длина волны электрона, мы должны рассматривать взаимодействие электронов с «примесной» решеткой, а не с отдельными примесными ионами. В этом случае только отклонение от упорядоченности решетки ионов будет вызывать рассеяние.

2. При концентрации примесей порядка 10^{19} см^{-3} в PbTe можно ожидать образования примесной зоны. С учетом этого зависимость подвижности носителей должна иметь вид, изображенный на рис. 18.

К сожалению, отсутствует возможность проследить ход этой кривой в одном веществе. В твердых растворах можно наблюдать лишь часть этой кривой, которая соответствует большой концентрации электронов.

Литература

1. Айрапетянц С. В., Ефимова Б. А., Стильбанс Л. С., Сысоева Л. У. ЖТФ, 27, 2167, 1957.
2. Давыдов Б. И., Шмушкевич И. М. УФН, 24, 21, 1940.
3. Девяткова Е. Д., Мойжес Б. Я., Смирнов И. А. ФТТ, 1, 613, 1959.
4. Frederikse H. P. R. Phys. Rev., 91, 431; 92, 248, 1953.
5. Geballe J. H. Phys. Rev., 92, 857, 1953.
6. Geballe J. H., Hull G. W. Phys. Rev., 94, 1134, 1954.
7. Герштейн Е. З., Ставицкая Т. С., Стильбанс Л. С. ЖТФ, 27, 2472, 1957.
8. Gurevich L. E. J. Phys. USSR, 9, 477, 1945.

9. Herring C. Phys. Rev., 92, 857, 1953; 95, 954; 96, 1163, 1954.
10. Joffe A. F. Canad. J. Phys. 34, 1342, 1956.
11. Иоффе А. Ф., Стильбанс Л. С., Иорданишвили Е. К., Ставицкая Т. С. Термоэлектрическое охлаждение. М.—Л., 1956; Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.—Л., 1956.
12. Иоффе А. В., Иоффе А. Ф., Айрапетянц С. В., Коломоец Н. В., Стильбанс Л. С. ДАН СССР, 106, 6, 981, 1956.
13. Пикус Г. Е. ЖТФ, 21, 852, 1951.
14. Price P. I. Phil. Mag., 46, 1252, 1955; Phys. Rev., 102, 1245, 1956.
15. Сицани С. С., Гордякова Г. Н., Кокош Г. В. ЖТФ, 28, 4, 1958.

Статья (совместная с Л. С. Стильбансом) опубликована в *Rep. Progress Phys.*, 22, 167—203, 1959. В ней рассматриваются физические проблемы возникшие и решенные в связи с разработкой материалов для термоэлементов: пути повышения отношения подвижности носителей к теплопроводности кристаллической решетки, влияние на термоэлектрическую эффективность собственной проводимости, вырождения, различные механизмы теплопроводности. Подробно рассматриваются наиболее эффективные материалы для термоэлементов.

— 1948 —

ПОЛУПРОВОДНИКИ И СПЛАВЫ

Разнообразие электрических свойств различных тел чрезвычайно велико. Удельная проводимость металлов измеряется сотнями тысяч обратных омов, тогда как удельное сопротивление изоляторов достигает 10^{15} — 10^{20} ом·см. Эту пропасть заполняет обширная группа полупроводников.

Различна и физическая природа носителей тока. В одних телах электрический заряд неразрывно связан с атомом или группой атомов — это ионные проводники или электролиты. В других телах носителями тока оказываются лишенные индивидуальности электроны; перемещение одних электронов на место других не вносит химических изменений.

Наблюдается и смешанная проводимость: ионы и электроны образуют ток в любых соотношениях.

Как среди ионных, так и среди электронных проводников имеются и хорошо проводящие материалы (металлы и расплавленные соли, через которые в крупных технических установках проходят тысячи ампер), и изоляторы (например, электронная двуокись титана и ионная каменная соль). Как в ионных, так и в электронных веществах большую, часто решающую роль играют посторонние примеси или небольшие отступления от точного стехиометрического состава.

КВАНТОВЫЕ УРОВНИ ЭЛЕКТРОНОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Несмотря на столь большие количественные и качественные различия в свойствах, современная волновая механика объясняет все типы веществ одной общей теорией электрических свойств. Основу этой теории составляют условия закрепления электронов в теле — их энергетические уровни.

Со времени первой теории Бора мы знаем, что в атоме электроны могут занимать только вполне определенные квантовые уровни энергии и не могут обладать промежуточными ее значениями.

Когда несколько одинаковых атомов соединяются в молекулу или громадное число атомов образует твердое тело, одинаковые раньше уровни расщепляются на такое же большое число

близких друг к другу, но различных между собою уровней. Во всем теле нет тогда электронов, обладающих одинаковыми квантовыми числами, как их не может быть и в отдельном атоме. Так как число атомов, а следовательно, и число одинаковых электронов даже в небольшом кристалле чрезвычайно велико, порядка 10^{15} — 10^{20} , то энергии расщепленных уровней оказываются весьма близкими друг к другу. С достаточным приближением мы можем их рассматривать как сплошную полосу уровней.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ПРОВОДНИКОВ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Как в отдельном атоме, так и в кристалле мы, строго говоря, должны рассматривать всю совокупность отрицательных электронов связанной со всеми положительными ядрами тела. Именно поэтому во всем теле не должно быть двух электронов с одинаковыми квантовыми числами. Однако энергии глубоких электронов настолько слабо искажены соседними атомами, что каждый из них можно считать связанным только со своим ядром.

Наоборот, энергия валентных электронов настолько изменена окружающими полями, что их приходится объединять в коллектив, заполняющий полосу квантовых уровней всего кристалла.

Как в отдельном атоме, так и в кристалле, кроме уровней наименьшей энергии, нормально заполненных электронами, существуют незаполненные квантовые уровни с повышенной энергией — уровни возбуждения, которые в кристалле, так же как и основные уровни, расщепляются в полосы.¹

Зная систему энергетических уровней валентных электронов, можно предвидеть электрические свойства тела: если число уровней в полосе равно числу валентных электронов, то все уровни полосы заняты и ни один из электронов не может изменить своего состояния внутри полосы; замена же одного электрона другим никаких внешних проявлений не создает. Электрическое поле в таком теле не изменяет движения электронов и не создает тока. В таком теле не может быть электронной проводимости; это — изолятор или электролит.

Однако, кроме основных уровней, существуют и уровни возбуждения с большой энергией, на которые электрон может перейти, если ему сообщить необходимую для этого энергию. Источником этой энергии может быть тепловое движение, поглощенный фотон или сильное электрическое поле. Чем меньше разность энергией между нормальной и возбужденной полосами уровней, или, другими словами, чем уже ширина запрещенной энергетической зоны, их разделяющей, тем меньше энергии потребуется на ее преодоление. Ширина запрещенной зоны определяет число электронов, которое может перейти за единицу времени в полосу возбуждения при данной температуре, красную границу спектра длин волн, создающих фотопроводимость или напряжение поля,

вызывающего повышенную проводимость. Это — область электронных полупроводников.

Если нормальная и возбужденная полосы уровней перекрываются или в нормальной полосе остается значительное число уровней, не замещенных валентными электронами, переход из одного квантового состояния в другое становится возможным под влиянием любого, самого слабого электрического поля и без помощи тепловой энергии. Такие тела мы называем металлами.

Как видим, электрическое поведение тела определяется не числом электронов, которое одинаково в металле и изоляторе, а возможностью изменения квантового состояния электрона при внешнем воздействии.

МЕХАНИЗМ ТОКА

Когда часть электронов переходит из сплошь заполненной полосы в свободную полосу возбуждения, то здесь они получают возможность свободно изменять свое состояние. Если, например, без внешнего поля одинаковое число электронов двигалось слева направо и справа налево, то под воздействием поля появится статистическое преобладание электронов, движущихся по направлению действующих на них сил — пойдет электрический ток, создающий вокруг себя магнитное поле и вызывающий переход затраченной работы в тепло.

Переход электронов в полосу возбуждения видоизменяет и основную полосу, освобождая в ней ряд квантовых уровней и устраняя причину, не позволяющую совокупности электронов следовать внешним воздействием. Теперь электроны нормальной полосы также получают возможность участвовать в прохождении электрического тока.

Электроны в кристалле движутся в сложном электрическом поле и поэтому не могут рассматриваться как «свободные», подобно электронам в вакууме.

Волновая механика показывает, что в строго периодическом поле неискаженного кристалла к электрону могут быть применены законы движения свободных зарядов с той разницей, что место универсальной массы электрона $9 \cdot 10^{-28}$ г занимает эффективная масса — величина, зависящая от строения кристалла и положения электрона в системе квантовых уровней данной полосы.

Обычно эффективная масса электрона в свободной полосе по порядку величины близка к массе свободного электрона. Свободные же места, образовавшиеся вследствие ухода электронов наибольших энергий из нормальной полосы, эквивалентны электронам не только с иной массой, но и с положительным зарядом. Для краткости их часто называют «положительными дырками», а вызванную ими проводимость — «дырочным» механизмом проводимости.

Электрический ток складывается из потока отрицательных электронов в одну сторону и перемещения положительных дырок в противоположную. В поперечном к току магнитном поле электроны и дырки создают противоположные электрические поля; по их направлению можно судить о том или ином механизме тока.

ПРИМЕСИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В идеальном полупроводнике число дырок в нормальной полосе должно равняться числу электронов в полосе возбуждения, и поэтому оба механизма тока должны существовать одновременно, в значительной степени уравновешивая друг друга. В реальных кристаллах, однако, всегда имеется хотя бы количественно ничтожная примесь посторонних веществ, так что само соотношение числа атомов, из которых построен кристалл, несколько отличается от точного стехиометрического состава.

Эти небольшие отступления радикальным образом изменяют свойства как ионных, так и электронных полупроводников.

Посторонние, излишние или недостающие атомы вносят в систему энергетических уровней дополнительные уровни, которые часто оказываются внутри запрещенной зоны. Они могут либо захватывать электроны заполненной полосы, освобождая в них дырки, либо передавать свои валентные электроны в свободную полосу.

Несмотря на то что по самому смыслу слова «примесь» число добавочных уровней всегда мало по сравнению с электронами основной решетки кристалла, создаваемая ими добавочная электропроводность может далеко перевешивать электропроводность чистого вещества.

ПОЛУПРОВОДНИКИ БОЛЬШОЙ УДЕЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Весь наш предыдущий опыт основан на изучении полупроводников с большим сопротивлением, что весьма упрощает задачу: большая ширина запрещенной зоны делает невероятным появление примесей, создающих одновременно проводимость электронного типа в свободной полосе уровней и проводимость дырочного типа среди почти заполненной полосы. Рост числа свободных электронов с повышением температуры настолько преобладает над такими факторами, как подвижность, что значения электропроводности, постоянной Холла, термоэлектродвижущих сил почти целиком зависят от количества примеси и расстояния между уровнями источников зарядов и соответственной полосой кристалла. Такие эффекты, как фотопроводимость, фотоэлектродвижущие силы, легко наблюдаются в полупроводниках большого удельного сопротивления.

Как для более полного понимания электрических свойств, так и для технического использования особый интерес представ-

ляют, однако, полупроводники с весьма малым удельным сопротивлением.

К. С. Шифрин разработал теорию полупроводников, которые обладают малым удельным сопротивлением либо из-за узости запрещенной энергетической зоны, либо благодаря присутствию большого числа добавочных уровней примеси вблизи заполненной или свободной зон. Такие полупроводники обладают рядом особенностей, отличающих их от полупроводников с большим удельным сопротивлением.

Из числа полупроводников малого удельного сопротивления мы изучили сернистый свинец (PbS). Избыток свинца создает электронную проводимость, избыток серы — дырочную. Величина удельной электропроводности в зависимости от избытка свинца или серы достигает нескольких тысяч обратных ом на сантиметр, в то время как стехиометрический PbS обладает проводимостью порядка нескольких обратных ом.

Свинец или сера, введенные в PbS, частично растворяются в нем, являясь источником добавочных носителей тока, частично же выпадают в виде коллоидных крупинок, не принимая участия в переносе тока. С повышением температуры предельная концентрация растворенного Pb или S повышается. При быстром охлаждении свинец или сера остаются в атомном виде, и только постепенно, и тем скорее, чем выше температура, избыток атомов коагулирует, приближая образец к состоянию равновесия.

Таким образом, можно получать PbS с избыточной концентрацией как свинца, так и серы. Такие «закаленные» образцы можно перевести в нормальное состояние путем отжига.

О концентрации электронов или дырок можно судить по электродвижущей силе E , возникающей при прохождении тока I в поперечном магнитном поле H (эффект Холла): $E = RIH$.

Постоянная эффекта Холла R в том случае, когда ток переносится либо одними электронами, либо одними дырками (что обычно и имеет место), равна

$$R = \frac{1}{en},$$

где e — заряд, а n — концентрация носителей тока. Знак определяется знаком заряда e .

В ранее изученной Жуже и Курчатовым закиси меди была получена зависимость электропроводности от температуры в виде:

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{E_0}{2kT}} + A_2 e^{-\frac{E}{2kT}},$$

где первый член определяет проводимость основной решетки с шириной запрещенной зоны E_0 , а второй — проводимость, созданную примесью, отстоящей от края полосы на величину энергии E . Для закиси меди согласно измерениям:

$$E_0 = 1.44 \text{ эв и } E \approx 0.6 \text{ эв.}$$

Выражения вида $\sigma = Ae^{-\frac{E}{kT}}$ удобно изображать графически, предварительно прологарифмировав их:

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{E}{k} \frac{1}{T}. \quad (1)$$

Здесь $\ln A$ и k — постоянные. В системе координат, где по оси абсцисс нанесены значения $1/T$, а по оси ординат $\ln \sigma$ (рис. 1), уравнение (1) дает прямую линию, пересекающую ось ординат (при $1/T=0$ или $T=\infty$) на высоте $\ln \sigma = \ln A$.

Тангенс угла, образуемого прямой с осью абсцисс, определяет постоянную $-(E/k)$, где k — универсальная постоянная, равная $1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град.

Таким образом, график рис. 1, выражающий результаты измерений Жузе и Курчатов, дает возможность определить энергетический барьер, необходимый для перевода электрона в свободное состояние. Прямая 1 представляет зависимость $\ln \sigma$ от обратной абсолютной температуры $1/T$ для основной решетки, а остальные прямые 2—8 определяют добавочную электропроводность, созданную избытком кислорода.

Для сернистого свинца получается аналогичная картина с $E_0=0.6$ эв и E , близким к нулю. Однако в этом случае ход проводимости σ не может характеризовать изменения числа n носителей тока, так как σ определяется также подвижностью u , а зависимость n и u от температуры одного порядка.

Измерения эффекта Холла позволили более строго разрешить эту задачу.

При достаточно низких температурах можно пренебречь числом носителей тока, создаваемым решеткой PbS, по сравнению с теми, которые вызываются примесью свинца или серы.

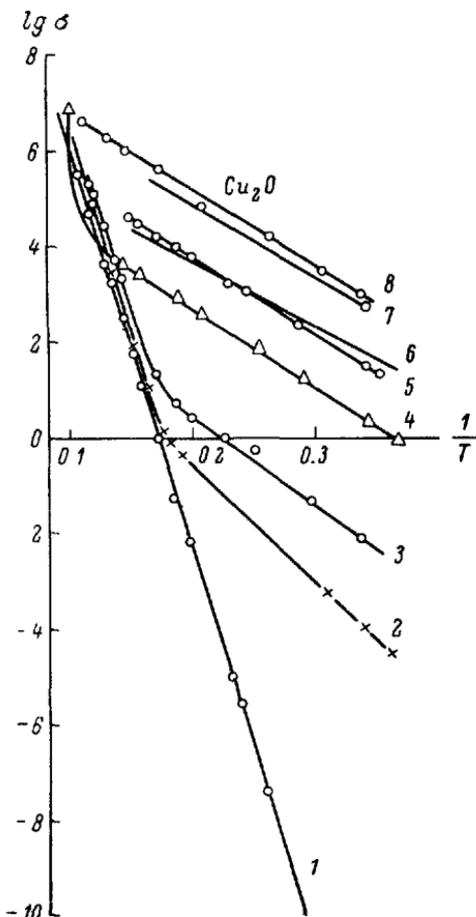


Рис. 1.

Оказалось, что n остается строго постоянным в широком интервале температур. Измеряя эффект Холла, Дунаев получил, например, для одного образца:

при $T = 90^\circ$ $n = 1.0 \cdot 10^{19}$, при $T = 573^\circ$ $n = 1.0 \cdot 10^{19}$.

Постоянство концентрации в таком широком диапазоне температур показывает, что добавочные уровни энергии, вносимые свинцом или серой, лежат не в запрещенной зоне, а внутри свободной или заполненной полосы уровней.

Концентрация электронов проводимости n не изменяется и при отсутствии теплового движения. Действительно, вплоть до температуры 2° К наблюдалась значительная проводимость,

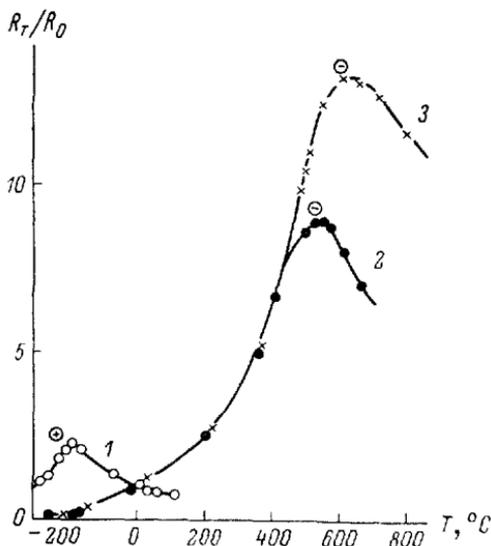


Рис. 2.

1 — при 75° К $n = 2.6 \cdot 10^{16}$; 2 — при 808° К $n = 7 \cdot 10^{18}$; 3 — при 913° К $n = 2 \cdot 10^{19}$.

порядка 10 ом^{-1} , которая убывала с повышением температуры вследствие уменьшения подвижности.

На рис. 2 представлен ход сопротивления в функции температуры для трех образцов сернистого свинца.

В первом случае концентрация примеси так мала, что еще значительно ниже температуры жидкого воздуха число электронов, освобождаемых решеткой, начинает превышать число электронов примеси. При 75° К рост числа электронов с температурой перевешивает падение подвижности и проводимость PbS начинает расти (а сопротивление R падать).

Во втором образце, более богатом примесью, максимум сопротивления достигается только при 808° К, а в третьем образце с еще большим содержанием свинца — при 913° К.

Можно получать образцы как с вырожденными электронами, так и с электронами, подчиняющимися статистике Максвелла—Больцмана.

Если все растворенные атомы свинца или серы отдают или связывают по два электрона, то половина приведенных чисел дает число примесных атомов.

В тех пределах температур, где концентрация зарядов не изменяется, кривые рис. 2 дают точную зависимость обратной величины подвижности $1/u$ электронов или дырок от температуры при различной их концентрации. При низких температурах этот ход достаточно хорошо может быть выражен формулой: $u = C/T^2$. С повышением температуры показатель степени при T возрастает.

Так как концентрация электронов не превышает $2 \cdot 10^{19}$, то мы имеем дело с невырожденными электронами тепловых скоростей.

В следующей таблице приведены значения концентрации n электронов и величины u подвижности в см/сек. на 1 в/см.

$T, ^\circ\text{K}$	$n \cdot 10^{19}$	u	$T, ^\circ\text{K}$	$n \cdot 10^{19}$	u
90	1.0	2400	773	1.3	28.6
290	1.0	300	823	1.45	22.6
573	1.0	77	873	2.07	18.3
723	1.0	35.3			

При высоких температурах, далеких от минимума σ , рост проводимости определяется увеличением числа электронов. Из этой части кривой можно определить ширину запрещенной зоны E_0 , как в том случае, когда мы имеем дело с нормальными электронами, так и в случае вырожденных электронов.

Таким образом, одна и та же кривая $\sigma = f(T)$ дает при низких температурах температурный ход подвижности, а при высоких — рост числа электронов.

Сернистый свинец представляет собою типичный полупроводник с примесью, уровни которой расположены внутри заполненной или возбужденной полос. Эти примесные электроны образуют металл с любой концентрацией электронов или дырок. Малый избыток серы или свинца создает небольшую концентрацию металлических электронов, весьма далекую от вырождения. Такой полупроводник полностью осуществляет предпосылки классической теории металлов Друде—Лоренца.

Увеличивая избыток РЬ или S, мы переходим в область вырождения, заполняя пропасть между металлами и диэлектриками.

РАСПЛАВЛЕННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Современная теория полупроводников связывает их свойства с кристаллической структурой. Проводимость приписывается существованию полос уровней кристаллической решетки. Каковы свойства аморфного или жидкого электронного полупроводника? Для них не существует ни теории, ни экспериментальных данных (за исключением недавно опубликованных опытов с жидким и аморфным селеном).

А. Р. Регель измерил ход электропроводности ряда полупроводников при переходе через температуру плавления. Пока нет достаточно надежных данных по эффекту Холла, толкование этих данных неполно. Но можно утверждать, что электронная проводимость сохраняется в жидком состоянии, причем и после плавления продолжается рост концентрации носителей тока с температурой. Наклон прямых, определяющих энергию диссоциации E , не изменяется с переходом в расплав, так что и в жидкости можно говорить о запрещенной зоне. По-видимому, величину E разумнее называть работой ионизации или диссоциации электронов.

Подвижность уменьшается в момент плавления и в жидком состоянии весьма мало меняется с температурой.

Термоэлектродвижущие силы в жидких полупроводниках имеют такой же порядок величины и тот же знак, что и в твердом состоянии. Следовательно, механизм проводимости сохраняет тот же тип дырочного или электронного тока.

Распространение понятия о бриллюеновских зонах кристалла на аморфное тело вряд ли уместно. Система электронных уровней в жидкости может зависеть только от среднего расстояния между атомами, флюктуирующего в значительных пределах. Электрические поля соседних атомов и вызываемые ими расщепления электронных уровней в различных атомах различны, резонанс сильно размыт, а электроны правильнее поэтому считать связанными с индивидуальными атомами. Тепловое движение диссоциирует часть связанных электронов, переводя их в свободное состояние. Наличие дырочной проводимости в жидких полупроводниках показывает, что и она не связана со строго периодической кристаллической структурой.

Полная аналогия между свойствами электронных полупроводников в твердом и жидком состояниях требует такого рассмотрения, которое охватывало бы оба состояния. Поэтому оказывается, что в обычных твердых полупроводниках представление о диссоциации электронов в отдельных атомах часто лучше выражает физическое явление, чем строгая квантовая теория периодической решетки, объединяющая всю совокупность электронов.

Одна из этих картин хорошо описывает предельный случай металла, другая — изолятора. Для полупроводников обе картины отражают различные стороны наблюдаемых явлений.

СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ

Волновая механика проводит резкую грань между металлами и другими проводниками электричества. Металлы обладают незаполненной полосой энергетических уровней, в то время как во всех других материалах энергетические уровни валентных электронов отделены от полосы свободных уровней запрещенной зоной конечной ширины. Поэтому валентные электроны металла свободно проводят ток независимо от теплового движения, в том числе и вблизи абсолютного нуля температур.

В электронных полупроводниках и электролитах носители тока освобождаются за счет тепловой энергии; поэтому их электропроводность стремится к нулю по мере приближения к абсолютному нулю температур.

Другое существенное отличие металлов от полупроводников вытекает из большой концентрации свободных электронов в металле. Все уровни кинетической энергии от нуля до 5—10 эв оказываются занятыми, так что в переносе тока участвуют электроны высокой энергии. В полупроводниках тепловое движение переводит в свободную полосу сравнительно небольшое число электронов, энергия которых распределяется статистически, так же как среди молекул газа. При комнатной температуре средняя кинетическая энергия электронов полупроводника составляет всего 0.025—0.03 эв.

Силы сцепления в металле вызываются взаимным протяжением всей совокупности свободных электронов с кристаллической решеткой положительных ионов. Металл принимает форму такой решетки, при которой энергия его электронов оказывается наименьшей.

Это же требование определяет и свойства металлических сплавов с той разницей, что кристаллическая решетка сплавов состоит из нескольких видов положительных ионов, расположенных либо в строго периодическом порядке в упорядоченных сплавах, либо же в хаотическом беспорядке в неупорядоченных сплавах. Химическая природа ионов, из которых состоит решетка металла, отступает на задний план. Свойства сплава определяются не валентностью атомов сплава, а соотношением между числом электронов и числом атомов в элементарной ячейке кристалла. Так, например, для всех α -латуней это отношение составляет $3/2$, для γ -латуней $21/13$, для гексагональных структур $7/4$.

Примеси и отступления от стехиометрического состава служат источниками зарядов, переносящих ток, и поэтому резко повышают проводимость электронных и ионных полупроводников. В металлах, наоборот, влияние примеси уменьшает подвижность электронов благодаря рассеянию на них электронных волн.

Металлический блеск, сильное поглощение света, возрастающее с переходом в инфракрасную область спектра, является естественным следствием наличия в металлах большой концентрации свободных электронов.

Таким образом, целый ряд признаков выделяет металлы и их сплавы из многообразия твердых и жидких материалов.

Н. С. Курнаков и его школа, всесторонне изучившие большое число металлических сплавов, обратили внимание на некоторые из них — «дальтониды», которые удовлетворяют стехиометрическим соотношениям и по своим свойствам напоминают обычные химические соединения. На диаграмме, выражающей зависимость температуры плавления от состава, дальтониды выделяются острыми максимумами.

Более плавные максимумы, состав которых не может быть выражен формулами валентности, Курнаков назвал «бертоллидами».

Дальтониды и в меньшей степени бертоллиды отличаются высоким удельным сопротивлением, большой термоэлектродвижущей силой, твердостью, тугоплавкостью. Вопрос о том, следует ли их относить к металлам, не может считаться решенным, так как все эти отличия носят чисто количественный, а не принципиальный характер.

Решающим признаком металла, как мы видели, следует считать незаполненность полосы уровней валентных электронов, а диэлектрик характеризуется запрещенной зоной в системе энергетических уровней. Рассмотренный нами ранее пример сернистого свинца показывает, что не всегда легко установить существование заполненной зоны. Примесь свинца или серы дает свободные заряды, число которых не зависит от температуры. Достаточно избытка свинца в 0.01%, чтобы получить больше электронов, чем может дать тепловое движение основной решетки PbS.

С повышением температуры число тепловых электронов быстро возрастает, тогда как число электронов, создаваемых примесью, не изменяется. При высоких температурах соотношение резко меняется: число электронов, создаваемых примесью, ничтожно по сравнению с тепловыми электронами. Кривые на рис. 1 показывают, что в этой области температур $\ln \sigma$ линейно убывает с $1/T$, а наклон прямой дает величину $E_0/2$.

Поскольку при изготовлении сплава мы не можем совершенно точно обеспечить стехиометрический состав во всех участках образца, можно ожидать, что проводимость будет зависеть от небольших отступлений от точных соотношений компонентов. Однако, измерив проводимость σ , постоянную эффекта Холла R и термоэлектродвижущую силу α в широком интервале температур, мы можем отделить электроны примеси от электронов основной решетки сплава.

В. П. Жузе, Е. Д. Девяткова, И. В. Мочан, Б. И. Болтак произвели такие измерения на сплавах: Cs_3Sb , Mg_3Sb_2 , $ZnSb$, Mg_2Sn и некоторых других.

Кривые рис. 3 дают зависимость σ , α и χ от состава. При соотношении компонентов, удовлетворяющих указанным формулам, получается резкий минимум удельной проводимости, достигающее

$10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. значение в 10^9 раз меньше, чем в чистых металлах.

Зависимости $\ln \sigma$ и $\ln R$ от $1/T$ даны на кривых рис. 4—6. Из них можно заключить, что во всех перечисленных сплавах

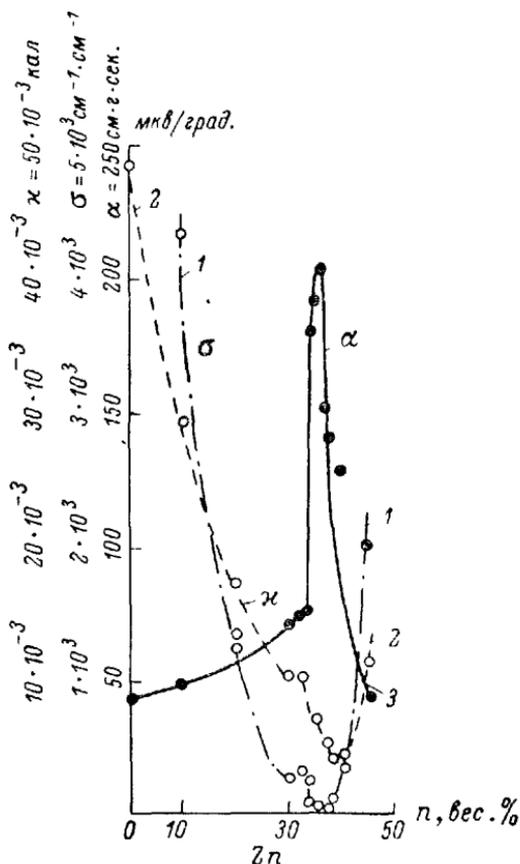


Рис. 3.

существует запрещенная зона уровней, ширина которой, судя по температурному ходу $\lg R$, равна:

для Cs_3Sb около 1.0 эв, для ZnSb около 0.4 эв,
 для Mg_3Sb_2 » 0.5 эв, для Mg_2Sn » 0.15 эв.

Экстраполируя ход $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в область комнатных температур, можно утверждать, что при точном стехиометрическом составе исследованные нами сплавы должны обладать электропроводностью:

для Cs_3Sb около $10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, для ZnSb около $10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$,
 для Mg_3Sb_2 » $10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, для Mg_2Sn » $10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Электропроводность и соответствующая ей концентрация электронов уменьшаются с понижением температуры и падают до нуля с приближением к абсолютному нулю температур.

Таким образом, не может быть и речи о том, чтобы такое ничтожное число электронов смогло связывать сплав и давать ему свойства твердого тела. Несомненно, что силы сцепления в этих сплавах имеют иное происхождение, совпадающее с валентными связями изоляторов.

Убедительным и наглядным проявлением запрещенной зоны служит явление фотопроводимости, при котором преодоление энергетического барьера совершается за счет энергии поглощен-

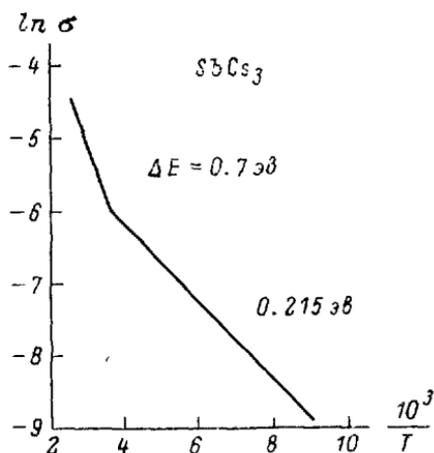


Рис. 4.

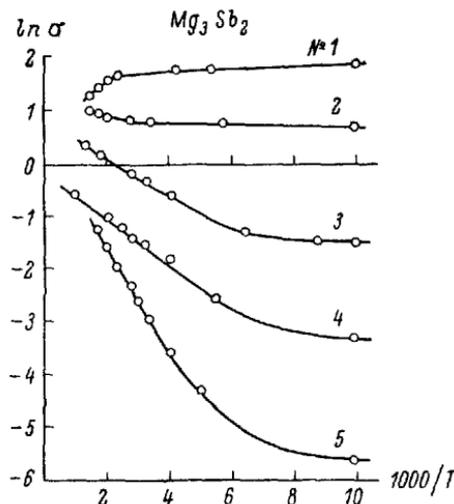


Рис. 5.

ного фотона. С. М. Рывкин и И. В. Мочан действительно установили присутствие фотопроводимости в $ZnSb$, Mg_3Sb_2 . Спектральная зависимость последнего изображена на рис. 7. Еще отчетливой фотопроводимость в Cs_3Sb — веществе наиболее чувствительных фотокатодов.

Наилучший метод изучения сплавов в зависимости их свойств от состава был предложен С. А. Векшинским. Два металла возгоняются в вакууме на одну и ту же пластинку из нагревателей, расположенных на противоположных концах пластинки. Состав осадка непрерывно меняется от одного конца пластинки к другому.

На каком-то участке ее состав близко подходит к стехиометрическому. Такой методикой воспользовалась И. В. Мочан. Можно было видеть, что на соответственном участке сплав лишается металлического блеска, становится сравнительно прозрачным, в особенности для инфракрасных лучей. Здесь наблюдается фотопрово-

димось, и по-видимому, также перенос вещества током (электролиз).

В полном соответствии с уменьшением концентрации свободных электронов исчезает не только электропроводность, но и вызванная ими большая теплопроводность металлов. Так, с приближением к стехиометрическому сплаву Mg_3Sb_2 и $ZnSb$ удельная теплопроводность падает от нескольких десятых до нескольких тысячных единицы.

Отличие сплавов, названных Н. С. Курнаковым дальтонидами, от металлов настолько глубоко, что их необходимо отнести к валентным химическим соединениям.

В случаях Mg_3Sb_2 и Cs_3Sb весьма вероятно, что валентные электроны Mg и Cs переходят в Sb, образуя полярную решетку из положительных ионов

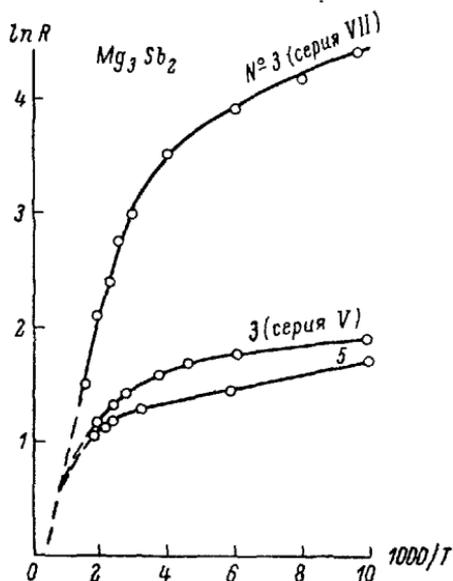


Рис. 6.

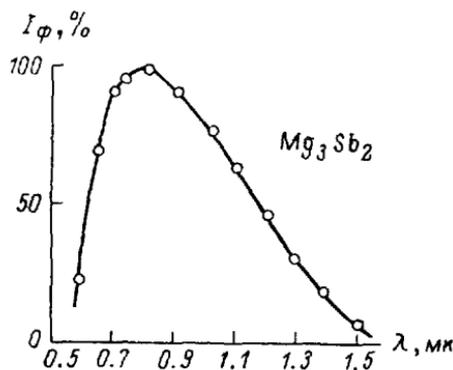


Рис. 7.

Mg_3^{++} или Cs^+ и отрицательных ионов Sb^- . В сплавах металлов, более близких по своему ионизационному потенциалу, возможна валентная связь парами электронов с противоположными спинами. Вообще же среди сплавов можно ожидать появления всех тех видов кристаллических решеток, которые известны для диэлектриков.

Но можно пойти и дальше — предположить, что и в истинных металлах с незаполненной полосой уровней, наряду с силами сцепления, вызванными притяжением между решеткой положительных ионов и свободно движущимися между ними электронами, действуют и химические связи между атомами. Действительно, энергия электронов уменьшается вблизи положительных ионов; поэтому при своем хаотическом движении они больше времени проводят вблизи ионов, чем между ними. В эти периоды электрон составляет часть атома, занимая его квантовую орбиту (хотя и искаженную

полем других атомов), и связывается с соседними атомами обычными валентными связями.

Спектры поглощения и испускания мягких рентгеновских лучей показали, что электронам в металлах необходимо приписать не только определенную квантовую кинетическую энергию, но и остальные квантовые числа, свойственные электрону в атоме или молекуле газа. Предложенная еще в 1924 г. Я. И. Френкелем теория металлов (которая впервые приписала электронам в металле квантовую энергию) рассматривала движение электронов как статистический переход с квантовой орбиты одного атома на соседнюю, такую же орбиту. Такое представление об электронах в металле столь же закономерно, как и гипотеза Зоммерфельда—Бете о свободном движении электронных волн сквозь периодическую кристаллическую решетку. Последнее представление описывает металлическую связь, теория же Френкеля делает понятной также проявление валентных сил связи в металле.

Делингер объясняет кристаллизацию щелочных металлов в решетку центрированного куба вместо наиболее плотной решетки с центрированными гравями спиновой связью двух соседних атомов. Присутствие значительного количества (свыше 1%) двухатомных молекул в парах натрия подкрепляет предположение, что и в металле в какой-то степени проявляется тенденция к объединению соседних пар электронов с противоположными спинами.

Таким образом, мы приходим к представлению, что в чистых металлах и в истинно металлических сплавах с металлическими связями ионов с электронами хотя бы временно проявляются и чисто химические взаимодействия между атомами.

Дальтониды и бертоллиды представляют с этой точки зрения лишь предельные случаи — сингулярные состояния. В общем случае мы имеем сочетание металлических и валентных связей в самых различных соотношениях.

ВЫВОДЫ

Теория полупроводников развивалась под влиянием представлений, созданных квантовой теорией кристаллических металлов и изоляторов. Изучение полупроводников в расплавленном состоянии и промежуточных типов хорошо проводящих полупроводников и плохо проводящих сплавов значительно расширяет область электрических свойств вещества. Оказывается, что и классические представления о диссоциации и рекомбинации электронов, возникшие из наблюдений над электрическим поведением газов, сохраняют свое значение также для аморфных и кристаллических полупроводников.

Установлен критерий для суждения о том, какие вещества следует относить к металлам. Многие сплавы металлов с этой точки зрения оказываются примесными полупроводниками с ионной или молекулярной решеткой. Ряд соображений и вновь установленных

фактов приводит к гипотезе, что и в истинных металлах, наряду с металлическими силами сцепления, в большей или меньшей степени проявляются и валентные химические силы.

Статья опубликована в сборнике докладов юбилейной сессии АН СССР, посвященной 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции (М., 1948, стр. 13—27). В работе впервые указывается на возможность существования аморфных и жидких полупроводников и необходимость развития теории неупорядоченных систем. Установлен критерий того, какие вещества следует относить к металлам.

— 1950 —

ПЕРЕШЕННЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Квантовая теория металлов начала развиваться исходя из двух крайних точек зрения:

1) из представления об электронах, связанных с атомами и перемещающихся от одного к другому благодаря прозрачности барьера и резонансу (Френкель, 1927);

2) из представления о совершенно свободных электронах, подчиняющихся статистике Ферми (теория Зоммерфельда, 1927, дополненная учением о зонах Бриллюэна).

Спустя несколько лет вторая из этих теорий была обобщена на полупроводники, которые к этому времени только начали использоваться в технике и стали привлекать внимание физиков.

Опытный материал был еще очень скуден, и теория полупроводников строилась дедуктивным путем, по аналогии с металлами.

С тех пор изучено большое число разнообразных материалов и новые области полупроводников (полупроводники малого удельного сопротивления, сплавы, жидкости, сегнетоэлектрики и ферромагнетики), накоплен большой количественный материал, а сами полупроводники получили новые обширные применения в технике.

Настало время рассмотреть основные представления теории в свете новых фактов. Однако, когда приступаем к этой задаче, видишь, что технический опыт и экспериментальное исследование, направленные на другие цели, не дают прямых ответов на поставленные вопросы. Специальные же опыты пока позволяют делать только ограниченные, а иногда только условные выводы. Но даже с такими ограничениями уже сейчас можно высказать ряд утверждений, существенно изменяющих общепринятые представления.

Современная квантовая теория полупроводников исходит из предположения о кристаллической среде, строгая периодичность которой нарушается только тепловым движением и добавочными

локализованными энергетическими уровнями химических примесей.

Опытное исследование полупроводников до недавнего времени также ограничивалось кристаллами. Безуспешные попытки обнаружить фотопроводимость в стеклах, установление ионной природы тока в расплавах солей и в аморфных органических материалах, казалось, подтверждали гипотезу о том, что электронная проводимость полупроводников свойственна только кристаллическому состоянию. Резкое падение тока при переходе от кристаллического к аморфному селену можно было истолковать в том же смысле.

С другой стороны, существование жидкой ртути и расплавленных металлов показывало, что движение электронов может происходить и в аморфной фазе. Удавалось также обнаружить токи, по-видимому, электронного происхождения и в жидком селене, хотя и гораздо более слабые, чем в кристаллическом. Наконец, давно был установлен электронный механизм тока в жидких аммиачных растворах щелочных металлов.

В пользу того, что электронная проводимость может иметь место и в аморфном веществе, следует привести также соображение, что длина волны электронов проводимости полупроводника охватывает при комнатной температуре десятки атомных расстояний. Трудно сочетать этот факт с требованием строгой периодичности в пределах одной длины волны.

В самом деле, при комнатной температуре средняя длина волны электронов проводимости достигает в полупроводнике величины $8 \cdot 10^{-7}$ см, тогда как межатомные расстояния составляют менее $3 \cdot 10^{-8}$ см, а средняя длина свободного пробега электронов часто не превосходит $(2 \div 3) \cdot 10^{-7}$ см.

Совершенно иные соотношения мы встречаем в металлах, где длина волны электронов проводимости не превосходит $5 \cdot 10^{-8}$ см.

Если можно было считать до некоторой степени оправданным перенос представлений кинетической теории газов, на которых строилась классическая теория металлов, в квантовую физику металлов, то для полупроводников этими представлениями не всегда можно пользоваться. Под длиной свободного пробега в классической теории мы понимали пути, проходимые электронами внутри металла свободно с ускорением, соответствующим действующим на него электрическим и магнитным силам. Только акт атомных столкновений вызывал статистически неопределенные изменения энергии и импульса электрона. Но о какой аналогии «столкновений» с рассеянием электронных волн можно говорить, если волна электрона охватывает десятки атомных расстояний, если «свободный» путь составляет малую долю длины волны электрона? О каком проникновении электрона сквозь энергетические барьеры между атомами можно говорить, если нельзя локализовать электрон по одну или другую сторону данного атома?

Представляется, что при рассмотрении движения электрона в полупроводнике лучше отбросить эти малопригодные представления и рассматривать полупроводник как непрерывную среду с тепловыми флуктуациями плотности и электрического поля и с местными резкими искажениями структуры или локализованными зарядами примесей.

В качестве примера, показывающего приемлемость классических представлений для металлов и непригодность их для полупроводников, рассмотрим температурный ход подвижности.

Используя прецизионные измерения Мейснера на чистых металлах, я мог убедиться, что их сопротивление растет с температурой строго пропорционально накопленной тепловой энергии:

$$\int_0^T c dT, \text{ где } c \text{ — теплоемкость металла при температуре } T.$$

В полупроводниках же следует ожидать, что эффективными для изменения направления квазиимпульса окажутся лишь те флуктуации, размер которых значителен по сравнению с длиной волны электронов, т. е. колебания, охватывающие десятки атомных расстояний. Резкого роста подвижности при охлаждении следует ждать не вблизи температуры Дебая, когда в тепловом движении перестают участвовать межатомные колебания, а при гораздо более низкой температуре, когда выходят из строя более медленные колебания.

Предварительные измерения, по-видимому, подтверждают этот вывод. Сама зависимость подвижности от температуры с этой точки зрения в согласии с опытами должна быть более резкой, чем заставляют ожидать обычные представления.

Эти замечания относятся не к строгой квантовой теории, охватывающей и волновую сторону явления, а к тем упрощенным представлениям, которые некритически переносятся с металлов на полупроводники.

А между тем физическая картина процессов, протекающих в полупроводниках, необходима для решения ряда физических и технических вопросов, поскольку строгая теория не дает пока количественных результатов.

Концентрация внимания на периодичности кристаллической структуры искажает физическую картину, переоценивая одни факторы и недооценивая другие.

Рассмотрим заключения, которые можно сделать на основе имеющихся в нашем распоряжении опытных фактов, по следующим вопросам: 1) о роли ближнего и дальнего порядка, 2) о зонной структуре энергетического спектра, 3) об эффективной массе, 4) о механизме проводимости в полупроводниках и металлах.

БЛИЖНИЙ ИЛИ ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК ?

Предпринятые А. Р. Регелем, А. И. Блум и Н. П. Мокровским исследования вместе с имеющимися в литературе разрозненными данными пока показали следующее.

1) Температурный ход электропроводности ряда сульфидов и окислов (Tl_2S , Sb_2S_3 , Bi_2O_3 , Na_2Te_3 , Na_2Te_6) сохраняется как в твердом, так и в жидком состояниях. Акт плавления мало меняет сопротивление полупроводника и еще меньше его температурный коэффициент.

Измерения электропроводности не сопровождалась, правда, изучением эффекта Холла (что потребует преодоления дополнительных трудностей). Значение и знак этой постоянной наиболее убедительно установили бы механизмы проводимости. Но в отдельных случаях, а именно, когда при плавлении электропроводность и ее температурный ход мало изменяются, можно утверждать, что не изменился и механизм проводимости. Действительно, было бы крайне невероятным совпадением, если бы переход от электронов к ионам или от электронов к дыркам не отразился бы ни на числе зарядов, ни на основной их характеристике — энергии, необходимой для их освобождения.

Для того принципиального вопроса, который мы рассматриваем, достаточно убедиться на нескольких примерах, что в жидких полупроводниках может существовать как электропная, так и дырочная проводимость и что для освобождения зарядов в них требуется та же (или близкая к ней) энергия, что и в критическом состоянии.

Точного совпадения и здесь не должно быть, поскольку плавление сопровождается изменением межатомных расстояний даже при сохранении ближнего порядка.

Таким образом, периодичность кристалла (дальний порядок) оказывается несущественной для процесса перевода электронов в состояние проводимости.

2) В тех случаях, когда повышение температуры приводит к изменению ближнего порядка, например к изменению координационного числа или к изменению характера химических связей, происходит резкое изменение величины электропроводности и ее температурной зависимости.

Если плавление сопровождается повышением координационного числа (как, например, в германии, где это число по рентгенографическим данным возрастает с 4 до 8), то полупроводниковые свойства переходят в металлические. Число электронов возрастает скачком и остается постоянным в жидком состоянии. Другой тип изменения ближнего порядка мы имеем, вероятно, при плавлении селена.

Серая модификация селена резко повышает свое удельное сопротивление при плавлении, а после плавления сопротивление убывает с ростом температуры быстрее, чем в твердом состоянии.

Такое поведение селена можно было бы объяснить его структурой из спиралевидных макромолекул, слабо связанных между собою. При плавлении эти макромолекулы раздвигаются на 13%, их связь практически нарушается и вместе с тем укрепляется связь электронов внутри макромолекулы, что может привести к повышению энергии диссоциации электронов. Селен и после плавления остается полупроводником, но ширина запрещенной зоны возрастает.

Наконец, если перестройка ближнего порядка происходит постепенно при температурах более высоких, чем температура плавления, то и соответственное изменение электрических свойств происходит уже в жидком состоянии. При постепенном возрастании координационного числа в жидком состоянии наблюдается и постепенный переход от полупроводниковой к металлической проводимости. Примером может служить теллур.

Таким образом, изменение ближнего порядка, в отличие от дальнего, самым решительным образом отражается на электрических свойствах полупроводника.

Если ближний порядок не изменяется, свойства полупроводника в кристаллическом, аморфном или жидком состояниях мало отличаются друг от друга. Поэтому можно считать, что полупроводниковые свойства связаны не с периодической структурой кристалла, а с конденсированным состоянием вещества, с одинаковым в среднем взаимодействием большого числа однородных элементов.

Такое заключение заставляет пересмотреть те основания, на которых строится зонная картина уровней кристаллической решетки, вытекающая в существующей теории из периодически модулированной волновой функции электрона в решетке.

Сходство в поведении кристаллического и аморфного вещества оправдывает использование с целью теоретического исследования периодической структуры кристалла как математического приема, облегчающего вычисление. Результаты такого теоретического исследования могут быть затем распространены и на некристаллическую систему, поскольку свойства кристаллического и аморфного состояния обнаруживают далеко идущее сходство.

Но нельзя делать обратного заключения — переносить на физическое явление те ограничения, которые были использованы для математического расчета. Из того факта, что теория полупроводников строится на предположении о периодической структуре поля, нельзя делать заключения, что электронными проводниками могут быть только кристаллы.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА УРОВНЕЙ

Следует рассмотреть черты сходства и различия между кристаллическим и аморфным полупроводником или металлом, а также те черты зонной теории, которые общи обоим состояниям.

Важнейшим преимуществом зонной теории обычно считают проводимое ею четкое различие между металлом, характеризующимся незаполненной зоной уровней, и полупроводником или изолятором, зона которых полностью заполнена при абсолютном нуле температур. Предполагается, что такого различия нельзя было бы провести по другим признакам без помощи энергетических зон.

Между тем различие между веществами, которые конденсируются в металл или изолятор, часто может быть замечено еще в газообразном их состоянии, когда не может быть и речи о зонах.

Вещества, молекулы которых имеют в газообразном состоянии незавершенные группы электронов с ненасыщенной валентностью, при конденсации образуют металлы. Незавершенные группы электронов отдельного атома образуют незаполненные зоны уровней в твердом или жидком металле. Изоляторы же и полупроводники — это в основном вещества, в которых насыщены все химические связи. При конденсации в жидкость или в кристалл все электроны такого вещества, так же как в газе, участвуют в ковалентных или ионных химических связях. Для их диссоциации как в газообразном состоянии, так и в конденсированной фазе необходимо затратить энергию, разумеется, не одинаковую из-за большей диэлектрической постоянной твердого или жидкого тела по сравнению с газом. Прерывистая структура энергетического спектра конденсированного тела — результат дискретных уровней молекулы, а не периодичности.

При количественном расчете энергии диссоциации электронов необходимо учитывать размытие дискретных уровней отдельных молекул, возникающее в результате их взаимодействия в плотном веществе. Менее правильный характер расположения атомов в жидкости приведет к размытию уровня, а в строго периодической решетке — к его расщеплению на громадное число уровней. Однако для реальных решеток при конечных температурах различие это мало существенно.

Как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях нужно затратить работу, чтобы перевести электрон полупроводника из связанного в свободное состояние. Это работа определяет ширину запрещенной энергетической зоны.

В кристаллах в приближении слабо связанных электронов границы энергетических зон определяют из явления полного внутреннего отражения электронных волн при определенных значениях вектора квазиимпульса. В жидкости в связи с отсутствием строгой периодичности таких направлений не может быть, и многогранная геометрическая форма бриллюеновских зон теряет свой смысл. Однако разделение всего энергетического спектра на полосы разрешенные и запрещенные, на заполненные и свободные остается. Границы зон определяются ближним порядком, они представляют собой несколько измененные значения величин, вычисленных для периодической анизотропной решетки (впрочем,

анизотропия сохраняется и в жидкости для молекулярных объемов в пределах ближнего порядка). В заполнении зонной структуры энергетических уровней электронами проявляются те свойства химических связей ближайших соседей, которые существуют в молекуле.

Таким образом, хотя вопрос о том, является ли данное вещество металлом или изолятором, и решается характером заполнения энергетических зон, самый этот характер предопределяется химическими связями.* Важно было бы установить, всегда ли насыщенность связей создает изолятор, а присутствие валентных электронов ведет к металлическому состоянию, совпадают ли границы применимости обоих критериев, учитывая перекрытие зон.

К сожалению, не существует еще квантовой теории аморфных полупроводников, и только немногие свойства жидких металлов нашли теоретическое объяснение.

Разработка такой теории должна показать, какие свойства полупроводников органически связаны с периодичностью кристалла. Но вряд ли можно сомневаться в том, что к числу неотделимых от кристаллической структуры свойств не принадлежат основные характеристики полупроводников: чередование разрешенных и запрещенных уровней, ионизация примесей, возрастание концентрации носителей тока с ростом температуры.

ДЫРОЧНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ НОСИТЕЛИ ТОКА

Только в полупроводниках с примесными уровнями или с отступлениями от точных стехиометрических соотношений можно ожидать решительного преобладания носителей тока одного определенного вида.

Опыты Гохберга и Соминского впервые привели к выводу, что Tl_2S в зависимости от преобладания Tl или S становится электронным или дырочным полупроводником. Этот результат привел к новым эффективным фотоэлементам. Несколько позднее такое же свойство было установлено для PbS и использовано Ю. П. Маслаковцем для образования термоэлемента с большой термоэлектродвижущей силой из двух ветвей сернистого свинца с избытком Pb и S . Такое же явление наблюдали И. В. Мочан и Б. И. Болтакс для полупроводникового сплава Mg_3Sb_2 , который становится дырочным при избытке сурьмы и электронным — при избытке магния.

Однако не следует обобщать эти факты на все полупроводники. Так, например, сплав $ZnSb$ остается дырочным как при избытке цинка, так и при избытке сурьмы.

* Так, например, сплавы металлов становятся полупроводниками, когда их составные части связаны химически (дальтониды и бертоллиды, по терминологии Н. С. Курнакова), и остаются металлами при других соотношениях.

По-видимому, только в твердых растворах соединений с резко выраженным ионным характером преобладание компонента, легко отдающего свой электрон и входящего в соединение в виде положительного иона, ведет к электронной проводимости, а избыток вещества, входящего в соединение в виде отрицательного иона, приводит к дырочной проводимости — избыток его легко захватывает электроны основной полосы.

Там же, где связь имеет преимущественно ковалентный характер, избыток любого компонента может привести иногда и к одинаковому механизму тока. По обе стороны от стехиометрического состава мы наблюдаем тогда резкий рост концентрации зарядов одного и того же знака.

Если примесные уровни, находясь в запрещенной зоне, выявляются источниками электронов, то сами примесные атомы, потерявшие электрон, становятся локализованными положительными ионами.

Электрическое поле этих ионов поляризует окружающую среду образуя энергетическую яму для электронов, охватывающую область в несколько атомных расстояний. Попавший в такую область электрон втягивается и может рекомбинировать.

Такую же поляризованную область образуют вокруг себя и освобожденные электроны. Если диэлектрическая постоянная определяется смещением электронов и численно близка к квадрату показателя преломления, то поляризованная область образуется в момент освобождения электрона и сопровождает его движение.

С. И. Пекар показал, что и для значительно медленнее устанавливающейся части диэлектрической поляризации, вызванной смещением ионов или других тяжелых структурных элементов, окружающих электрон, справедливо такое же утверждение. Поскольку энергия поляронов (электронов, движущихся в окружении поляризованной среды) на величину ϵ меньше энергии электронов, не успевших сместить окружающие ионы, в стационарном состоянии число поляронов будет превышать число электронов, не связанных с поляризованным окружением, в $\epsilon^{2/3}$ раз. В области полярона могут находиться дискретные уровни.

Поляронные состояния, как и обычные, образуют сплошную полосу уровней, обеспечивающую свободное движение электронов внутри твердого или жидкого полупроводника.

Аналогичные условия возникают, если в запрещенной зоне имеются локализованные уровни атомов, способных превращаться в отрицательные ионы, захватывая электроны. Их поле поляризует среду на некоторое расстояние, в пределах которого возможна рекомбинация оставшегося незамещенным уровня основной полосы (дырки), не локализованной в пределах всего полупроводника. Но концепция дырки обоснованна только для кристалла. Судя по дырочному знаку термоэдс в жидком селене,

это представление может быть распространено также на аморфные полупроводники.

Рекомбинация освобожденного электрона или дырки не всегда определяется чисто геометрическим фактором встречи электрона (или полярона) с энергетической ямой, образованной локализованным ионом. Как и в случае столкновения молекул газа с электронами, для рекомбинации необходимо преодолеть часто значительный энергетический барьер.

Даже для такого электроотрицательного газа, как кислород, необходимо несколько сот тысяч встреч молекулы кислорода с электроном, чтобы одна из них привела к образованию отрицательного иона кислорода.

Так же и в твердом полупроводнике рекомбинацией заканчивается, по-видимому, лишь небольшая доля встреч электрона с дыркой или локализованного иона с подвижным носителем тока. Изучение механизма фотопроводимости приводит к заключению, что вероятность рекомбинации иногда сильно возрастает с ростом температуры, а это значит, что для рекомбинации требуется преодолеть определенный энергетический барьер. Только для F -центров, как показал С. И. Пекар, каждая встреча с полароном ведет к рекомбинации. Вопрос о механизме и вероятности рекомбинации и о связанной с ней длительности свободного существования носителей тока имеет большое значение для всех свойств полупроводника.

ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА

Носители тока в полупроводнике характеризуются не только знаком, но и большим или меньшим взаимодействием с решеткой. Последнее сказывается в том, что законы движения зарядов внутри полупроводника определяются не массой m_0 свободного электрона, а некоторой величиной m^* , которую называют эффективной массой. Значение ее тесно связано с большей или меньшей подвижностью носителей тока и имеет поэтому решающее значение для важнейших применений полупроводников: в термоэлектрических батареях, в выпрямителях и усилителях тока, в фотосопротивлениях.

Величина эффективной массы теоретически не вычислена и экспериментально не измерена. Однако существующие теории открывают путь к определению эффективной массы, если сопоставить постоянную Холла R с термоэлектродвижущей силой α . Первая определяет концентрацию n электронов, вторая же, кроме концентрации, зависит и от эффективной массы m^* .

Для полупроводников с ковалентной связью и с одним знаком носителей тока:

$$R = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{ne},$$

где e — заряд электрон, а

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3} + \frac{3}{2} \ln \frac{m^*}{m_0} - \ln n \right].$$

Здесь k — постоянная Больцмана, а h — постоянная Планка.

Измерения α и R , проведенные Болтаксом, Регелем, Блум и Стильбансом на ряде образцов с различным содержанием примесей при различных температурах, не дали еще законченной картины (см. таблицу). Нельзя с уверенностью утверждать, зависит ли величина m^*/m_0 от температуры.* Для некоторых материалов (Si^+ , Si^- , InSb^+ , HgTe^-) эффективная масса электронов или дырок весьма близка к массе свободного электрона; для других материалов (Ge^- , HgSe^- , PbTe^- , CdTe^+) она измеряется немногими десятками или даже сотыми долями массы электрона. Наконец, имеются полупроводники (TiO_2 , WO_3 , Se^+), для которых это отношение измеряется десятками единиц.

Уменьшение эффективной массы приводит к сильному увеличению подвижности, значения которой от малых долей сек. $^{-1} \times \text{см} \cdot \text{в}^{-1}$ доходят до многих тысяч и даже до десятков тысяч тех же единиц, отличаясь на пять порядков.

Значения m^*/m_0 и других констант для решеток типа алмаза при различных температурах

Полупроводник	T, °K	R, см ² /кул	n, см ⁻³	α , МКВ · Г ⁻¹	m^*/m_0
Si ⁺	300		$1.8 \cdot 10^{18}$	430	1.2
	350		2.0	390	0.98
	400		2.3	390	0.99
	450		2.8	390	0.98
	500		3.8	390	0.99
Si ⁻	350		$5.7 \cdot 10^{17}$	575	1.5
	400		6.0	500	0.8
	450		6.3	475	0.6
	500		6.9	480	0.6
	550		7.3	500	0.7
Ge ⁻	300		$2.2 \cdot 10^{16}$	700	0.5
	350		2.3	645	0.3
	400		2.8	560	0.16
	450		5.5	490	0.11
	500		$1.0 \cdot 10^{17}$	410	0.08
	550		$5.0 \cdot 10^{17}$ (?)	360	0.17 (?)
HgSe ⁻ монокристалл	300	10.6		30	0.14
	230	10.2		18	0.17
	120	9.2		14.6	0.28
HgTe ⁻ InSb ⁺	290	1.65		140	1.0
	290	2.0		170	1.2

* Хотя некоторая тенденция уменьшения m^* с ростом температуры и может быть отмечена.

В таблице приведены данные о постоянной Холла R , концентрации n , термоэлектродвижущей силе α и о вытекающих из них значениях эффективной массы для ряда веществ, обладающих одним и тем же типом решетки с ковалентными связями.

В отличие от эффективной массы подвижность, определяемая скоростью смещения всей совокупности носителей тока, прочно обоснована законом Ома, который оправдывается в широких пределах. Подвижность зависит как от тех свойств среды, которые определяют эффективную массу, так и от теплового движения и отдельных искажений структуры, вносимых в полупроводник атомами или ионами примесей. Однако эти влияния можно количественно учесть, и сравнивать подвижности при эквивалентных значениях температур с учетом рассеяния на примесях.

Выделив ту часть сопротивления движению зарядов, которая обязана взаимодействию со средой, можно будет установить, существует ли универсальная связь подвижности с эффективной массой и от каких макроскопических параметров зависит поведение электрона в данном веществе (что является важнейшей задачей в области полупроводников).

ДЫРОЧНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ МЕТАЛЛЫ

Можно попытаться в свою очередь использовать опыт, полученный при изучении полупроводников, для разъяснения темных сторон теории металлов.

В полупроводниках мы четко различаем электронный механизм тока, создаваемого электронами, заброшенными тепловым движением или светом в зону свободных уровней, и дырочный механизм тока, обязанного своим происхождением освобождению некоторого числа уровней у верхнего края заполненной полосы.

Казалось бы, резкое разграничение электронного и дырочного механизмов вытекает из существования запрещенной зоны, отделяющей заполненную полосу от свободной. Запрещенная область энергий, примыкающая к уровням электронов проводимости, составляет свойство полупроводников, отличающее их от металлов, где область уровней, разрешенных квантовыми законами, простирается далеко за пределы энергий электронов проводимости.

В полупроводниках мы судим о знаке механизма проводимости и о концентрации носителей тока по двум признакам: 1) по отклонению линий тока в магнитном поле (эффект Холла) и 2) по термоэлектродвижущей силе, создаваемой температурным градиентом.

Давно известно, что, применяя те же критерии к металлам, мы и здесь наблюдаем различные по знаку отклонения тока в магнитном поле и противоположные по знаку термоэлектродвижущие силы. Принципиальная возможность существования дырочного механизма проводимости в металлах объяснялась так же, как

и в полупроводниках, но на конкретных металлах теория проверена не была.

Между тем оценка количественных данных* как раз и приводит нас к заключению, что и металлы следует разделять по механизму тока на чисто дырочные, чисто электронные и смешанные.

Для чисто электронных металлов вполне пригодна общепринятая система энергетических уровней, хотя трудно понять, почему для них m^*/m_0 мало отличается от единицы. Для чисто дырочных металлов, где также m^*/m_0 близко к единице, придется принять, что граница распределения электронов близка к верхней границе разрешенной зоны, за которой имеется область не менее одной-двух десятых электрон-вольт запрещенных энергий. Это обстоятельство должно существенно повлиять на обмен зарядов на границе с полупроводником. В смешанных металлах, вероятно, придется принять перекрытие нескольких зон с электронами в разных квантовых состояниях или же дырочный механизм по одним кристаллографическим направлениям и электронный — по другим.

Таким образом, рассмотренные факты, не противореча существующей теории металлов, требуют ее уточнения в непредусмотренных, но весьма важных направлениях. Придется также внимательно рассмотреть и экспериментально изучить переход зарядов через границу с полупроводником.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высказанные мною соображения, скорее, являются постановкой ряда принципиальных вопросов, программой действия, чем законченными выводами.

Для решения вопросов о зонной структуре металлов нужно прежде всего тщательно измерить постоянные Холла и термоэдс для одних и тех же образцов чистых металлов и ряда сплавов как металлического, так и полупроводникового характера. Затем нужно будет исследовать явления на границе этих металлов и сплавов с хорошо известными полупроводниками.

Необходимо измерить при переходе через точку плавления для основных типов полупроводников как температурный ход электропроводности, так и постоянную Холла и термоэдс, а также проследить за рентгеноструктурными данными о ближнем порядке в твердом и жидком состояниях.

Далее, нужно будет сравнить ряд полупроводников с ионными и ковалентными связями в отношении знака носителей тока, создаваемых избытком одного из компонентов соединения.

Большое практическое и немалое принципиальное значение имеет изучение физического содержания понятия эффективной

* См. сборник, посвященный памяти С. И. Вавилова: «Проблемы физической оптики и другие вопросы физики». М.—Л., 1951.

массы и связи ее с подвижностью, а также факторов, определяющих то или другое численное значение этих величин.

Наряду с этим необходимо развивать и уточнять теорию полупроводников и металлов в указанных направлениях. Должна быть конкретно разработана теория чисто дырочного и смешанного металлов, как это давно уже сделано для полупроводников. Нам необходима квантовая теория и зонная структура уровней аморфного полупроводника. Наконец, мы настойчиво нуждаемся в детальной теории эффективных масс и подвижности.

Если мой доклад приведет к реальному осуществлению всей этой программы экспериментальных и теоретических исследований, он выполнит свою задачу.

Статья написана на основе доклада, сделанного А. Ф. Иоффе 25 ноября 1950 г. на сессии Отделения физико-математических наук АН СССР, и опубликована в Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 477—486, 1951. В ней высказываются и развиваются идеи, послужившие основой экспериментальных исследований А. Ф. Иоффе и А. Р. Регеля по физике аморфных полупроводников (см. статьи на стр. 387, 411 наст. тома).

— 1957 —

НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ УЧЕНИЯ О ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Первые полупроводниковые выпрямители и фотоэлементы появились в конце 20-х годов. С этого времени началось усиленное изучение полупроводников. Типичной чертой его на протяжении 30 лет была тесная связь теории и эксперимента и физики с техникой. В результате создана обширная область науки и поставлен ряд новых производств.

Теоретической основой служила квантовая теория твердого тела в той ее форме, которую получила теория металлов в работах Зоммерфельда, Блоха и Пайерлса. Периодическое поле кристаллической решетки привело к зонной структуре энергетического спектра электронов и определению квазиимпульса электрона. Оно же обеспечило свободное движение электронов и дырок, нарушаемое только дефектами решетки или флуктуациями теплового движения, которое рассматривалось как небольшие возмущения периодичности.

Усредняя движение электрона на протяжении многих периодов решетки, можно приписать электрону в свободной зоне некоторую среднюю скорость и ускорение, которые аналогичны соответственным величинам в уравнениях, описывающих движение свободного электрона в вакууме, стоит лишь заменить в этих уравнениях истинную массу эффективной массой.

Зависимость энергии электрона от его квазиимпульса предполагалась квадратичной, а форма поверхностей равных энергий в пространстве импульсов — шаровой для малых энергий, постепенно переходящей в очертание бриллюеновской зоны с ростом энергии.

Общепринятая теория полупроводников успешно объясняет многие их свойства. Ее рамки оказались достаточно широкими, чтобы включить новые факты — сложный характер энергетических зон, тензорный характер эффективной массы. Однако теория в ее современном виде не может вывести эти факты и количественно предсказать их в конкретном веществе.

Математический аппарат и определение величин, которыми пользуется теория, пришли в противоречие с условиями, возникающими во многих полупроводниках. Одни допущения пригодны для определенных типов, но не пригодны для других (таково, например, допущение о существовании средней скорости и длины пробега). Отсутствие других (о структуре химических связей) лишает теорию возможности охватить важнейшие свойства полупроводника.

Несмотря на большие успехи квантовой теории полупроводников, создается впечатление, что теория, столь удачно разрешившая противоречия электронной теории металлов, в применении к полупроводникам далеко вышла за пределы применимости своих основных допущений.

Физическая картина подчиненных статистике Ферми свободных электронов с эффективной массой m^* хорошо описывает поведение металла. Однако пригодность и достаточность той же картины для полупроводников возбуждает сомнения в нескольких направлениях.

1. Полупроводники — обширная область, простирающаяся по величине удельной электропроводности от $10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, по концентрациям свободных зарядов от 10^{10} см^{-3} до 10^{21} см^{-3} и по подвижности от $10^{-1} \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$ до $10^5 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$ (при комнатных температурах).

Если перейти от подвижностей u к соответствующим им длинам пробегов L зарядов, то при комнатной температуре они связываются соотношением:

$$L \approx 1 \cdot 10^{-8} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{1/2} u.$$

Большим значениям u соответствуют малые m^* . Если ограничиться полупроводниками, для которых $10^{-2} < m^* < 10^2$, то для них длины свободных пробегов электронов лежат в пределах от 10^{-9} до 10^{-4} см. Сравним с этими числами размеры межатомных расстояний $a = 5 \cdot 10^{-9}$ и длины волн электронов, свободно движущихся при комнатной температуре, $\lambda = 7 \cdot 10^{-8}$ см.* Оказывается, что для всех полупроводников с подвижностью $u < 5 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$ $L < a$, а для $u < 70 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$ $L < \lambda$.

Если перейти к температурам порядка 300 С, то материалы, для которых $L < \lambda$, охватят все полупроводники с подвижностью при комнатной температуре, меньшей $200 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$.

Между тем свободное поступательное движение с некоторой средней скоростью v происходит лишь на протяжении L . Ясно, таким образом, что для всех полупроводников с подвижностью меньше $100 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$ понятие скорости не может быть определено.

Правда, остается еще выход — допущение о большом значении эффективной массы. Но для того чтобы скорость электрона, его ускорение и самая эффективная масса получили физический смысл для полупроводников с малой подвижностью, пришлось бы приписать электронам и дыркам эффективную массу порядка нескольких тысяч масс свободных электронов в вакууме. А тогда рухнет метод самосогласованного поля, так как скорости установления равновесия между такими тяжелыми зарядами и между атомами решетки одного порядка. Кроме того, предположение об эффективных массах порядка тысяч m_0 противоречит опытным значениям термоэлектродвижущих сил. Только для поляронных состояний, как показал С. И. Пекар, противоречие несколько смягчается.

Для того чтобы оценить значение для теории полупроводников наличия материалов с $\mu < 100 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$, следует указать, что к этому классу относится громадное большинство известных полупроводников (в том числе, например, Si и TiO_2 с $\mu < 1 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$), для которых даже $L < a$. Несмотря на настойчивые поиски материалов с $\mu > 1000$ и, следовательно, $L \gg \lambda$, удалось найти не более двух десятков таких веществ.

2. Существование полупроводниковых кристаллов с длинами пробега порядка межатомных расстояний ставит под сомнение допущение о небольших масштабах возмущений периодичности, вызываемых тепловым движением.

В самом деле, как могли бы небольшие возмущения периодического поля уничтожить свободное перемещение зарядов, энергия которых находится в пределах свободной зоны? Приходится признать, что тепловое движение настолько изменяет энергии и частоты колебаний электронов в соседних атомах, что их движение в свободной энергетической зоне на протяжении ряда периодов становится невозможным.

Нельзя говорить о средней скорости или указать орбиту таких электронов. Их перемещение в ходе диффузии или под влиянием внешнего поля можно себе представить как пребывание в течение некоторого времени в пределах одного узла кристаллической решетки и последующего перехода к одному из соседних узлов с некоторой статистической вероятностью, убывающей с интенсивностью теплового движения. Вспомним, что именно такую картину положил в основу своей теории металлов Я. И. Френкель в 1928 г. Теория Френкеля — ближе к полупроводникам с малой

подвижностью, тогда как большие значения подвижности лучше объясняет теория Зоммерфельда и кинетическая теория газов.

К такому же выводу о большом масштабе возмущений, вызываемых тепловым движением, приводит и явление теплопроводности. Малая длина свободного пробега фононов в полупроводящих кристаллах свидетельствует о высокой степени ангармоничности тепловых колебаний, далеко выходящих за пределы закона Гаука.

3. Как показали опыты А. Р. Регеля, энергетический спектр мало меняется при переходе вещества из твердого в жидкое состояние, если при плавлении не изменяется одновременно и ближний порядок (координационное число). Это легко понять, если рассматривать зоны как результат расщепления дискретных энергетических уровней атомов при их сближении до перекрытия волновых функций соседних атомов. Вывод же зонной структуры из периодических свойств кристалла перестает быть убедительным при переходе к полупроводникам с малой подвижностью и тем более к жидким и стекловидным полупроводникам.

4. Здесь мы подходим к другой стороне вопроса теории полупроводников. Опыт показывает, что все основные свойства полупроводника, и в том числе его зонная структура, определяются ближним порядком — химическими связями в пределах одной ячейки кристалла. Насыщение химических связей в молекулах при образовании из них твердого тела приводит к заполненной зоне, т. е. к возникновению полупроводниковых свойств. Близость соседней ячейки вносит лишь иные граничные условия по сравнению с изолированной молекулой. Трансляционная симметрия играет поэтому роль пограничных условий и создает возможность пользоваться удобным математическим аппаратом. Но при этом основное, что определяет свойства данного полупроводника и его отличие от других — химические связи и вытекающая из них структура зон, — остается вне теории.

В полупроводниках, в отличие от металлов, основное значение получают электроны, энергия которых близка к значению граничной энергии зон. За последние годы благодаря изучению циклотронного резонанса и влияния магнитного поля на сопротивление проявилось все значение сложной структуры энергетических уровней в таких, казалось бы, простых кристаллах, как германий и кремний.

Сейчас не подлежит уже сомнению недостаточность характеристики полупроводника шириной запрещенной зоны и скалярными значениями эффективных масс дырок и электронов.

Необходимо разработать методы, позволяющие связать свойства полупроводника со структурой электронного облака в ячейке. А. Г. Самойловичу уже удалось получить интересные результаты при таком подходе к анализу свободных дырок и электронов в германии и к их подвижности.

5. Сравнение оптических спектров поглощения таких кристаллов, как Ge и Si, с системой энергетических уровней показывает, что оптические переходы, требующие участия фононов, обладают большой вероятностью.

Видимо, недостаточно оценивалась вероятность переходов, в которых действие фотона сочетается с фононами. Температурный ход подвижности заставляет думать, что при высоких температурах значительную вероятность приобретают переходы электронов с участием нескольких фононов.

Переходы электронов между отдельными ветвями, образующими зонную структуру, направленное воздействие на кристалл вдоль или поперек ветвей, наличие спиральных, слоистых и нитевидных структур — все это делает принятый в течение многих лет энергетический и, стало быть, скалярный подход к явлениям в полупроводниках совершенно недостаточным даже для кристаллов кубической системы.

Стало уже тривиальным утверждение, что ни в электрическом, ни в тепловом поле нельзя рассматривать движение электронов и фононов, предполагая, что каждый участок их пути находится в статистическом равновесии. Эффекты увлечения наглядно доказывают это.

Наконец, не подлежит сомнению, что спектр энергетических состояний не ограничивается заполненной и свободной зонами. Получили уже права гражданства поляроны, экситоны, плазмоны, примесные зоны, поверхностные уровни и целая серия дефектов, глубоких и мелких примесных уровней, длительных и кратковременных ловушек и т. д. Все это заставляет пересмотреть вопрос о взаимодействии электронов и фотонов с фононами твердого тела.

Разумеется, и современные теории полупроводников учитывают в какой-то степени природу электрических связей, симметричное или полярное распределение зарядов внутри ячейки: при симметричном их расположении рассматривают лишь акустическую ветвь спектра тепловых колебаний, при полярной структуре заряда на первый план выходит оптический спектр. Различно оценивается в этих случаях и рассеяние электронов.

Однако нельзя не видеть, что одних таких общих соображений недостаточно, что они приводят часто к заключениям, расходящимся с опытом (например, в вопросе о температурной зависимости подвижности).

Все вышесказанное показывает, что теория полупроводников подходит к новому этапу, когда наследие, полученное из теории металлов, оказывается недостаточным. Недостаточны и математические методы кинетического уравнения и малых возмущений. Одним из исходных пунктов для физики полупроводников становится химия молекулы. Теория перестает играть роль внешних формальных рамок, в которые опыт вкладывает реальное содержание. Она должна научиться учитывать физико-химическую природу данного полупроводника.

Оценивая современное состояние учения о полупроводниках, можно прийти к следующим выводам.

1. Присутствие в жидких и аморфных полупроводниках зонной структуры энергетического спектра электронов, наблюдаемая в них дырочная и электронная проводимость доказывают следующие положения.

а) Зонная структура вытекает из более общих положений, чем периодичность электрического поля в кристалле, а именно, из дискретного характера спектров, образующих кристалл атомов и молекул.

б) В аморфном теле, где энергетические уровни соседних атомов различны, переходы зарядов даже в свободной зоне нельзя рассматривать как движение с длиной свободного пробега, охватывающей большое число атомных расстояний. Следовательно, к их движению нельзя применять понятий средних скоростей и ускорений, их нельзя описывать плоскими волнами с длиной волны λ . Вместо этого придется развить теорию электропроводности и диффузии с помощью электронов, локализованных в течение некоторого времени в пределах отдельной ячейки, но способных переходить с определенной вероятностью от одной ячейки к другой, подобно движению примесных ионов в электролите.

в) В то же время представление об энергетическом спектре электронов всего твердого тела и о волновых векторах должно сохраниться и определяться макроскопической величиной средней плотности тела и ближним порядком, мало изменяющимся при переходе от кристаллического к аморфному состоянию.

II. Малая подвижность носителей заряда в большинстве полупроводников приводит к следующим заключениям.

а) Понятие средней скорости движения электронов на протяжении свободной длины пути лишено смысла для большинства полупроводников с малой подвижностью (менее $100 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$ при комнатной температуре), так же как для жидких и аморфных полупроводников.

б) Перемещение зарядов, энергия которых соответствует свободной зоне, состоит в таких кристаллах, как и в аморфных полупроводниках, не из отдельных участков свободного движения, прерываемого нарушениями периодичности, а из переходов от одного узла решетки к другому с вероятностью, убывающей с ростом интенсивности теплового движения.

Чем меньше подвижность свободных зарядов, тем большую роль играет, наряду с рассеянием на флуктуациях электрического поля, уменьшение вероятности переходов между соседними узлами.

в) Нарушения периодичности решетки, вызываемые тепловым движением, не могут рассматриваться как слабые возмущения.

Интересно сравнить масштабы нарушений периодичности решетки, объясняющих малую подвижность электронов, с ампли-

тудами тепловых колебаний, создающих ангармоничность, ответственную за теплопроводность и тепловое расширение.

г) Опыты Айрапетянца и Ставицкой показывают, что подвижность электронов определяется преимущественно расположением положительных ионов, тогда как движение дырок связано с отрицательными ионами. Эти ионы расположены на расстояниях порядка нескольких ангстремов друг от друга, тогда как длина волны и электронов и дырок охватывает десятки таких расстояний. Эти факты нельзя объяснить движением плоских волн, рассеиваемых отдельными дефектами; придется либо рассматривать модулированные волны, либо ввести полуклассические представления о путях движения индивидуальных зарядов.

Перечисленные заключения делают непригодной для полупроводников с малой подвижностью, как и для аморфных, теорию, рассматривающую тепловое движение как малые возмущения периодичности, а движение электронов в решетке как «свободное» движение с иным только значением эффективной массы.

Теория энергетических зон и кинетических процессов в полупроводниках должна быть развита на более широкой основе и охватывать не только полупроводники, примыкающие по своим свойствам к металлическим кристаллам, но и все твердые тела с любыми нарушениями периодичности, вплоть до жидких и аморфных.

III. В полупроводниках с большими значениями подвижности длина пробега настолько велика, что при низких температурах удастся наблюдать циклотронный резонанс. Его изучение, как и исследование влияния магнитного поля на электропроводность, приводят к следующим выводам.

а) Структура энергетических зон гораздо сложнее, чем предполагалось; уровни минимальной энергии и кристаллографически, и в пространстве импульсов состоят иногда из нескольких ветвей, а различные по подвижности заряды находятся в пределах тех же энергий. Минимум энергии не всегда совпадает с нулевым значением волнового вектора.

б) Эффективная масса каждого типа зарядов даже в кристаллах правильной системы должна описываться тензором.

в) Движение заряда в свободной зоне имеет совершенно различный характер в зависимости от того, происходит ли переход в пределах одной ветви зонной структуры или при переходе из одной ветви в другую.

Хотя сложная структура энергетических зон присуща всем твердым телам, однако она оставалась в тени до тех пор, пока физика интересовалась металлами, напоминая о себе только явлением де Хааза—ван Альфена и сложным характером влияния магнитного поля на электропроводность металлов. Поскольку кинетические явления в металлах определяются небольшим энергетическим слоем электронов вблизи границы Ферми, весьма далеких от нижней границы свободной зоны, структура последней

почти не сказывалась. В полупроводниках же, где свободные заряды непосредственно примыкают к границам зон, структура последних выступает на первый план. Она должна быть экспериментально изучена и теоретически обоснована.

В таком же положении находится рассмотренный выше вопрос о малой длине свободного пробега. В металлах кинетические энергии электронов в сотни раз больше, чем в невырожденных и даже вырожденных полупроводниках, а длина свободного пробега L значительно больше. Поэтому требование $L \gg \lambda$ обычно удовлетворяется для металлов.

Впрочем, вопрос о существовании наряду с кристаллическими также жидких проводников одинаково относится и к металлам.

IV. Различие между полупроводниками и металлами, которое в зонной картине определяется заполненностью уровней валентной зоны, вытекает из насыщенности химических связей в веществе. Исходя из теории Паулинга, Моозер и Пирсон сформулировали в простой алгебраической формуле условие заполненности валентной зоны. Уравнение Моозера и Пирсона связывает полупроводниковый характер тела с природой химических связей образующих его атомов. Можно, более того, утверждать, что и все свойства полупроводника: ширина запрещенной зоны, форма энергетических уровней, эффективные массы, подвижность, теплопроводность, фотопроводимость и т. п. — определяются химическими связями, образующими основную ячейку твердого тела — кристаллического или аморфного.

Химические же связи находят свое выражение в расположении плотности электронов внутри ячейки. Поэтому первичной характеристикой полупроводника можно считать структуру электронного облака в пределах ячейки.

Это утверждение наглядно иллюстрируется результатами измерений теплопроводности окрашенных F -центрами кристаллов хлористого калия, полученными Е. Д. Девятковой и Л. С. Стильбансом. Оказалось, что $4.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ F -центров понижают теплопроводность κ с $18.6 \cdot 10^{-3}$ до $16 \cdot 10^{-3}$ кал/(град.·см·сек.). Сравнивая длины свободных пробегов фононов, приходим к заключению, что один F -центр обладает поперечным сечением рассеяния фононов, равным 25 сечениям кристаллической ячейки. Таким образом, один F -центр настолько искажает вокруг себя объем кристалла в 125 ячеек, что этот объем рассеивает плоские акустические волны соответственной длины волны.

Между тем F -центр отличается от нормального узла, занятого отрицательным ионом хлора, только отсутствием распределенной по всей ячейке электронной плотности, замененной одним центральным зарядом.

Характер валентных связей в решетке определяет физические и химические свойства полупроводников.

а) Необходимо разработать методы, которые позволили бы свойства полупроводника определить исходя из структуры элек-

тронного облака внутри кристаллической ячейки, а трансляционную симметрию использовать для определения граничных условий равновесия электронов в изолированной ячейке.

б) Поскольку распределение плотности электрического заряда в ячейках может быть определено опытным путем, возникает задача: установить связь между геометрическим видом облака и формой энергетических зон.

в) Следует ожидать также закономерной связи между термами молекулы и энергетическим спектром электронов в кристалле.

V. Оптические спектры поглощения многих полупроводников обнаруживают в них энергетические состояния, не связанные с электропроводностью, требующие меньшей энергии возбуждения, чем переход в свободную зону. Наличие таких состояний предвидел в 1931 г. Я. И. Френкель и назвал их экситонами. Позже Мотт и другие отождествили экситоны с состояниями связанных между собою электронов и дырок, напоминающими позитроний.

Изучение теплопроводности привело нас к представлению о создаваемых тепловым движением диффундирующих в полупроводнике состояниях возбуждений, выделяющих полученную ими энергию по мере перехода от горячих к холодным участкам тела. В частном случае теллуристого или селенистого свинца можно было связать энергию, переносимую этими состояниями, с энергией квантов оптического поглощения.

Однако между состояниями возбуждения, вытекающими из теплопроводности, и экситонами имеются и существенные различия. В то время как экситоны типа позитрония должны обладать энергией, близкой к ширине запрещенной зоны, в повышении теплопроводности могут проявиться только состояния возбуждения с энергией менее половины ширины запрещенной зоны. Элементарные соображения показывают, что такие возбуждения не могут образовать позитрония.

По-видимому, приходится рассматривать экситон Мотта, напоминающий позитроний, как частный случай возбуждений, возможных в твердом теле и способных в нем диффундировать. Любая энергетическая перестройка электронов в ячейке ведет к появлению экситонов. В частности, могут существовать оптические неактивные состояния возбуждения, которые приводят к добавочной теплопроводности, но не дают полосы поглощения в инфракрасном спектре.

Естественно ожидать влияния экситонных возбуждений также на подвижность электронов и на термоэлектродвижущие силы в полупроводниках.

Необходимо изучить влияние экситонов на магнитные свойства полупроводников и возможность наличия экситонов с некомпенсированными спинами.

VI. Указанные выше факты связи электронов и фотонов с фононами заставляют пересмотреть вопрос о правилах отбора, о мно-

гофононных переходах и вероятностях перехода электронов между состояниями твердого тела, а также о статистическом равновесии при наличии электрического поля или температурного градиента.

VII. Методы внебрегговского рассеяния рентгеновских лучей, рассеяния их под малыми углами и другие приемы исследования выявили наличие многочисленных дефектов как в чистых, так и, в особенности, в примесных полупроводниках. Эти методы открывают возможность: а) изучить число, размеры и форму искажений, вносимых примесями и облучением; б) проследить за структурой твердых растворов вычитания, внедрения и замещения, за размерами искаженных областей кристалла в каждом из этих случаев и установить пределы растворимости примесей.

VIII. Точные методы изучения поверхностных свойств полупроводников открывают пути изучения каталитических свойств полупроводников.

Можно ожидать, что намеченное здесь направление изучения полупроводников создаст новое звено, связывающее физику твердого тела с химией.

Статья опубликована в ЖТФ, 27, 1153—1160, 1957. В ней анализируются недостатки теории полупроводников. Впервые показано, что существует большой класс полупроводников, для которых оценка длины свободного пробега дает значения, меньшие атомных расстояний, поэтому требуется развитие соответствующей теории. Показано также, что теория аморфных и жидких полупроводников должна вытекать из более общих положений, чем периодичность электрического поля в кристалле, а именно из дискретного характера спектров образующих материал атомов и молекул.

— 1959 —

ДВА МЕХАНИЗМА ДВИЖЕНИЯ СВОБОДНЫХ ЗАРЯДОВ

Мне приходилось уже указывать на трудности, возникающие при применении представлений о длине свободного пробега к полупроводникам, обладающим малой подвижностью (их отмечал также С. И. Пекар. Он показал, что возникающие противоречия снимаются в некоторой степени для поляронов). Соотношения предполагаемых длин пробегов с длинами волн свободных зарядов и даже с межатомными расстояниями часто не позволяют пользоваться понятиями средней скорости теплового движения. Нарушается аналогия таких зарядов со свободными электронами в вакууме. Движение электронов и дырок не удастся уже разбить на два этапа: на длительный промежуток равномерного движения и на кратковременный процесс столкновения с дефектом решетки или с фононом.

Аналогичные трудности возникают и для представлений о рассеянии фононных волн, когда мы переходим к полупроводникам с особо малой теплопроводностью.

Сосредоточив внимание на материалах с особо малыми значениями подвижности и теплопроводности, мы, по-видимому, вскрываем природу явлений, отличных от тех, на которых строилась современная теория.

Представляется, что эта теория охватывает лишь свойства определенного типа полупроводников и что она выходит далеко за пределы справедливости своих предпосылок, когда пытаются описать свойства другого большого класса полупроводников, может быть, даже численно превосходящего первоначальный. В этих условиях полезно будет сформулировать возражения, возникающие при применении привычных представлений к непривычным типам полупроводников. Это позволит дать более правильную оценку выдвигаемым трудностям и подскажет пути их преодоления, позволит поставить серию опытов для изучения рассматриваемой новой области. Именно эту задачу я и ставлю перед собой в этих заметках.

Известно, что квантовая теория описывает свободное движение зарядов только в периодическом поле кристаллической решетки. Поскольку не существует других теорий движения электричества в полупроводниках, считалось, что все полупроводники — кристаллы. Поэтому естественно поставить вопрос о том, все ли полупроводники обладают кристаллической структурой и ко всем ли полупроводниковым кристаллам можно применять существующие теории движения зарядов.

А. Р. Регель показал на большом числе примеров, что многие типичные для полупроводников свойства сохраняются в них и после плавления. Электропроводность продолжает расти с температурой, знак термоэлектродвижущей силы указывает на тот же характер тока (дырочный или электронный), что и в твердом, заведомо полупроводниковом состоянии. Даже ширина запрещенной зоны часто мало меняется после плавления. Полупроводниковые свойства аморфной модификации селена установлены были Борелиусом. За последние годы Н. А. Горюнова и Б. Т. Коломиец обнаружили переход некоторых кристаллических полупроводников в стекловидное состояние при сохранении ими всех свойств, типичных для полупроводников, в том числе и внутреннего фотоэффекта. Наконец, давно уже установлен электронный характер тока растворов щелочей в жидком аммиаке.

Таким образом, вряд ли можно отрицать, что не только кристаллические, но и аморфные вещества могут иметь свойства полупроводников, обладая зонной структурой энергетических уровней с заполненной валентной зоной и запрещенной зоной конечной ширины.

Зонная структура энергетического спектра сохраняется не только при искажениях периодичности, вызванных тепловым

движением, но и при статистическом разбросе характеристик в жидкости. Ширина запрещенной зоны полупроводника, видимо, определяется в первую очередь средним расстоянием между атомами, степенью перекрытия волновых функций, а не связанными с этим береговскими отражениями в решетке.

Считалось, что длина свободного пробега в стеклах и жидкостях не превышает одного-двух межмолекулярных расстояний, хотя хорошо известно, что в жидких металлах длина пробега электронов того же порядка, что и в твердых. Сравнивая ход электропроводности до и после плавления в полупроводниках, где плавление не изменяет ближнего порядка, можно прийти к заключению, что не только ширина запрещенной зоны, но и подвижность мало изменяются после плавления. Если структурные флуктуации имеют в жидкостях атомные размеры, а длина электронных волн в десятки раз больше их, то возможно, что вероятность рассеяния свободных зарядов на таких неоднородностях невелика, а малая вязкость быстро выравнивает всякие другие дефекты с большим поперечным сечением рассеяния.

Иное дело стекла и аморфные твердые полупроводники. Здесь подвижность резко падает до значений, соответствующих длинам пробегов порядка межатомных расстояний. Поскольку весь пройденный путь (менее $1 \cdot 10^{-7}$ см) может составлять тогда лишь малую часть длины волны, которая достигает при комнатной температуре около $7 \cdot 10^{-7}$ см, постольку не может быть определен путь электрона, а затухание волны приходится считать настолько сильным, что самое понятие волны изменяется. Подобные трудности встречаются, как мне приходилось уже указывать, и во многих полупроводниках кристаллического строения.

Значительное число известных полупроводников обладает подвижностью менее $100 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$ при $m^*/m_0 \approx 1$. Для всех таких материалов длина свободного пробега L не превышает длину волны λ движущихся зарядов. Нельзя описывать их путь подобно движению молекул газа. Еще острее становится положение для подвижностей меньше $5 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$; немало случаев (например, Se, TiO_2 , BaO, В), где $u < 1 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$, а в Fe_2O_3 и NiO даже $u \approx 0.004 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$, что приводит к $L < 10^{-10}$ см. В. П. Жузе, изучая соединения In_2Te_3 , Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , установил, что все они относятся к этому типу. В их кристаллической решетке типа ZnS одна треть узлов, где должны находиться атомы In или Ga, свободна, причем, по-видимому, пустые места расположены статистически и играют роль дефектов, рассеивающих электронные и фононные волны.

Во всех полупроводниках с $u < 5 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек.})$ средняя длина свободного пробега L меньше периода решетки, а часто меньше и межатомных расстояний a .

Каков же механизм электрического тока в таких веществах, где $L < a$? По-видимому, переход электрона из одной кристаллической ячейки в соседнюю происходит лишь изредка, время

от времени, а в промежутке электрон остается внутри той же ячейки. Он не проходит сквозь ряд периодов кристалла, а только с какой-то вероятностью перескакивает из ячейки в ячейку.

Допустим, например, что переход из одной ячейки в соседнюю требует преодоления какого-то энергетического барьера и что необходимую энергию электрон заимствует из теплового движения среды. Тогда частота переходов должна определяться множителем Больцмана $e^{-E/kT}$, а так как подвижность u пропорциональна числу переходов в единицу времени, то $u \sim e^{-E/kT}$.

Действительно, такую именно необычную зависимость подвижности от температуры, которую наблюдали уже и ранее в Se, В, NiO, Fe₂O₃, теперь обнаружил В. П. Жузе для примесных электронов в In₂Te₃; их подвижность мала по абсолютной величине и растет с температурой по указанному закону.

Во всяком случае рост подвижности свободных зарядов с температурой трудно связать с рассеянием электронных волн, вызванным искажением периодической решетки кристалла. Следовало бы ожидать, что тепловое движение увеличит, а не уменьшит число центров рассеяния. Если же приписать электрический ток переходу зарядов из одной ячейки в другую, то естественно ожидать, что вероятность переходов будет возрастать с температурой. Поэтому рост u в зависимости от T наблюдается именно в веществах с минимальными значениями подвижности и с большими расстояниями между атомными электронами.

Вся совокупность рассмотренных явлений ставит вопрос о жесткости требований к строгой периодичности кристаллической решетки как для построения зон Бриллюэна, так и для движения свободных электрических зарядов. Если оправдается выделение двух механизмов электрических токов и теплопроводности в зависимости от длины пробега, то возникнет вопрос о переходе от одного механизма к другому и о промежуточной области явлений.

Статья опубликована в ФТТ, 1, 157, 1959. В ней выдвигается и обсуждается перескоковый механизм переноса заряда для полупроводников, у которых длина свободного пробега меньше периода решетки.

— 1959 —

СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Открытие $p-n$ -перехода внутри монокристаллического Ge и аналогичных материалов (граница между двумя полупроводниками с дырочной и электронной проводимостью была исследована нами в 1938 г.), несложная кристаллическая структура и исключительно высокая чистота Ge объясняют повышенный интерес к этим материалам.

Однако положение, сложившееся в связи с этим и сводящееся к пренебрежению огромным количеством других полупроводников, представляется

неблагоприятным. В отличие от Ge для большого числа полупроводников с низкой подвижностью и жидких полупроводников даже сами понятия скорости и эффективной массы не могут быть определены. Время столкновения для них не намного меньше времени релаксации. Плавление таких полупроводников не изменяет их свойств, тогда как число и расположение соседних атомов оказывает на их свойства существенное влияние.

Таким образом, исследование должны быть направлены на изучение химической связи и структуры электронного облака внутри элементарной ячейки. Следуя в этом направлении, профессор Самойлович объяснил появление двух эффективных масс у дырок в Ge, вывел отвечающую опытным данным зависимость подвижности от температуры ($\mu \sim T^2$), определил влияние магнитного поля и прочее.

Использование полупроводников в термоэлектрических приборах затрагивает проблемы, касающиеся их тепловых, электрических и механических свойств.

Систематическое изучение множества полупроводников, твердых растворов, явлений, определяющих отношение теплопроводности к подвижности электронов, подходящий выбор степени вырождения, рассмотрение анизотропии и ангармоничности химической связи — все эти фундаментальные вопросы должны быть приняты во внимание. Некоторые из результатов, достигнутые в этом направлении и изложенные ниже, призваны проиллюстрировать всю важность затронутых нами проблем.

Хотя большинство этих вопросов до сих пор остаются довольно неясными, тем не менее уже достигнут некоторый прогресс. Значение добротности $Z = \alpha^2 / \chi \rho$ (α — термоэдс на $^\circ\text{C}$) доведено до величины $Z = 3 \cdot 10^{-3}$ град. $^{-1}$ (в некоторых работах вместо Z используется величина \sqrt{Z}), что представляет возможность с помощью одного термоэлемента повысить температуру от 112 до 0°C или от 27 до -45°C .

Можно утверждать, что проблемы термоэлектрического охлаждения, нагрева и получения энергии стали перспективной областью исследований.

Открытие тридцать лет тому назад эффекта выпрямления пластинкой закиси меди и последовавшее вслед за этим открытие меднозакисных и селеновых фотоэлементов привлекло внимание физиков к полупроводникам, особенно к закиси меди и селену. Новая эра началась после войны вслед за открытием p — n переходов внутри монокристаллических германия и кремния. Исследуемые сейчас полупроводники являются материалами, подобными германию. Что же касается огромного разнообразия других полупроводников, то они остались вне сферы внимания несмотря на то, что обладают сопротивлениями от 10^{10} до 10^{14} ом·см, подвижностью от 0.1 до 10^5 см 2 /(в·сек.), концентрацией примесей в интервале от 10^{-8} до 50%, а также всеми возможными типами химической связи.

Мы подошли к проблеме полупроводников с другой точки зрения и поэтому исследовали в какой-то мере иные материалы. Позвольте мне описать некоторые результаты нашей работы.

Разнообразие свойств полупроводников, зависящих от их структуры, может быть проиллюстрировано различными механизмами теплопроводности, которые были замечены нами в процессе исследований по термоэлектричеству.

1. В полупроводниках с примесной проводимостью теплопроводность может быть разделена на две части: фононную состав-

лящую κ_{ph} и составляющую κ_e , Видемана—Франца, обусловленную свободными зарядами

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e, \quad (1)$$

$$\kappa_e = A \frac{k^2}{e^2} T \sigma = L \sigma, \quad (2)$$

где $A = \pi^2/3$ для вырожденного электронного газа; $A = r + 2$ для невырожденного; r — показатель степени в выражении для длины свободного пробега l , записанной в функции от кинетической энергии:

$$l \sim \varepsilon^r. \quad (3)$$

Увеличивая примесную проводимость σ в образцах Bi_2Te_3 от 1000 до $4500 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, мы промерили коэффициент Видемана—Франца L в отсутствие вырождения ($\sigma < 2500 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и обнаружили увеличение L в случае вырожденного электронного газа ($\sigma > 3500 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Для r получено значение $r=0$, что хорошо согласуется со значениями r , полученными из других данных (рис. 1).

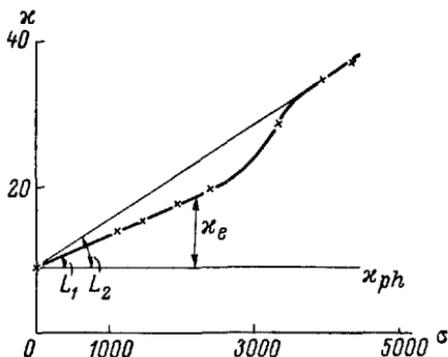


Рис. 1. Теплопроводность κ в мвт/(см·град.) в зависимости от электропроводности σ в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для Bi_2Te_3 .

2. Как только возникает собственная проводимость и заряды обоих знаков начинают вносить вклад в электропроводность, то становится заметен дополнительный перенос энергии. В 1940 г. Давыдов и Шмушкевич, а позднее Прайс и др. вывели формулу для такой дополнительной теплопроводности $\Delta\kappa_e$ за счет биполярной диффузии зарядов в направлении градиента температуры:

$$\Delta\kappa = L \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \left(\frac{\Delta E_0}{2kT} + r + 2 \right)^2, \quad (4)$$

где L — коэффициент Видемана—Франца, ΔE_0 — ширина запрещенной зоны, σ_1 и σ_2 — электропроводности дырок и электронов, соответственно. На рис. 2 представлены наиболее достоверные данные по измерению κ в Bi_2Te_3 , полученные С. Б. Сатервайтом и Р. В. Юром; они показывают, что отклонение от прямой линии для $\kappa_{ph}^{-1} \sim T$ начинается при температурах, когда становятся заметными собственная электропроводность и падение постоянной Холла R .

3. Однако мы столкнулись с полупроводниками (PbTe и PbSe), у которых дополнительная теплопроводность появляется

при температурах много меньших, чем температуры собственной проводимости. Измерение эффекта Холла и термоэдс на наших образцах РвТе показало, что собственная проводимость не имеет

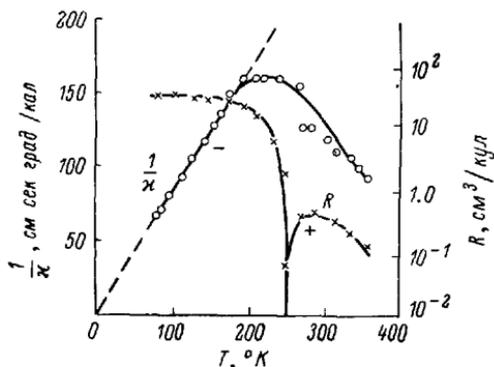


Рис. 2. Температурная зависимость теплового сопротивления κ^{-1} и постоянной Холла R Bi_2Te_3 $n_- = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

места вплоть до 600°K , в то время как $\Delta\kappa$ появляется уже при 200°K и возрастает как $\exp(-0.1/kT)$ (рис. 3). Единственное объяснение, которое мы смогли предложить, привело нас к гипотезе об уровнях с низкой энергией возбуждения порядка 0.1 эв ,

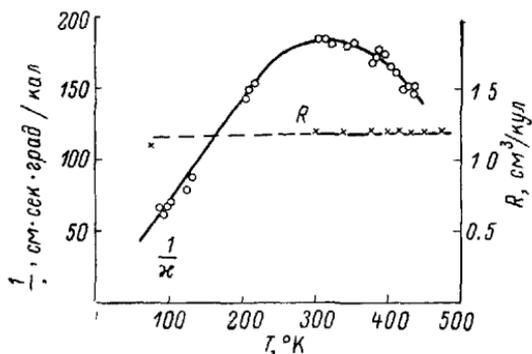


Рис. 3. Температурная зависимость теплового сопротивления κ^{-1} и постоянной Холла R РвТе n -типа; $n_- = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

которые способны диффундировать вдоль градиента температуры.

Понятие об экситонах впервые было предложено Френкелем в 1931 г. Г. Е. Пикус и Прайс вывели формулу для дополнительной теплопроводности, обусловленной экситонами:

$$\Delta\kappa_{\text{экс}} = kND \left[\left(\frac{\Delta E}{kT} + 2 \right)^2 + 2 \right]. \quad (5)$$

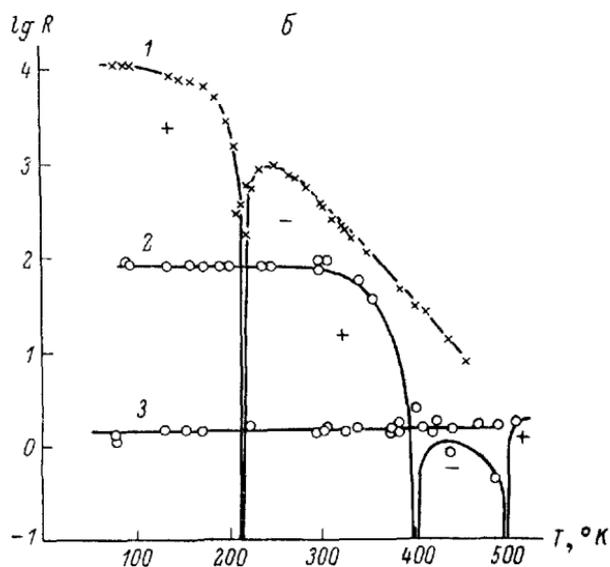
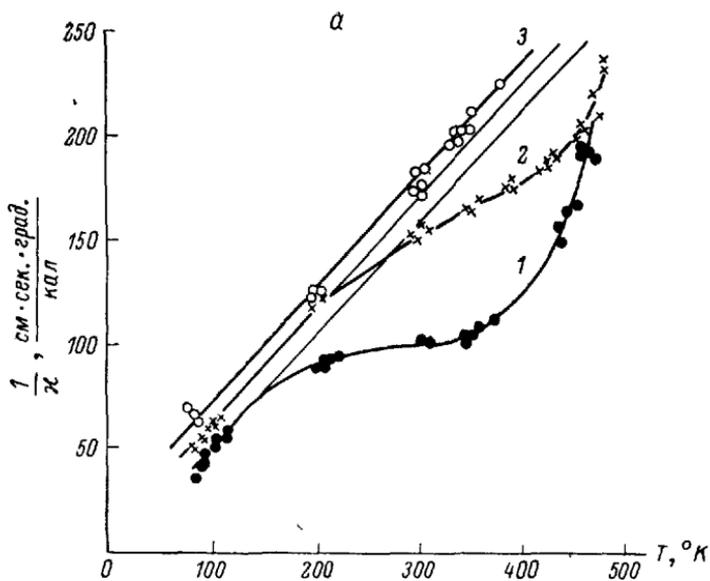


Рис. 4. Температурная зависимость теплового сопротивления κ^{-1} (а) и постоянной Холла R (б) образцов теллура с различным содержанием примесей.

1 — $n_+ = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 — $n_+ = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3 — $n_+ = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Но экситоны, которые мы имеем в виду, отличаются от экситонов Франкеля—Мотта типа позитрония с энергией возбуждения ΔE , близкой к ΔE_0 . Возбужденные уровни, способные приводить к дополнительной теплопроводности, должны иметь величину $\Delta E < \frac{1}{2} \Delta E_0$. В случае РbТе $\Delta E = 0.1$ эв, тогда как $\Delta E_0 > 0.35$ эв. Поэтому было бы некорректно называть их экситонами. Такие диффундирующие энергетические уровни могут возбуждаться в одних полупроводниках и отсутствовать в других. Тем не менее возможно, что они не обнаруживаются оптическими методами.

4. Е. Д. Девяткова недавно провела исследование теплопроводности некоторых образцов теллура. Ее результаты приведены на рис. 4, а. Кривая 1 характеризует поведение чистого образца с $n = 10^{15}$ см⁻³; кривая 2 — для образца с $n = 10^{17}$, а кривая 3 — для образца с $n = 10^{18}$. На рис. 4, б представлены данные, относящиеся к электрическим свойствам этих трех образцов.

Объяснение такому странному поведению теллура может быть найдено из рассмотрения его оптических свойств. Ниже частоты $\nu < \Delta E_0/h$ чистый полупроводник прозрачен (с поправкой на наличие примесей, дефектов и свободных носителей). Зависимость инфракрасного поглощения теллура от концентрации свободных зарядов может быть получена из работы Фана. Тепло, передаваемое инфракрасным излучением, и дополнительная проводимость были уже давно подсчитаны Генцелем:

$$\Delta \kappa_{\text{взд}} = \frac{16}{3} \frac{\alpha n^2}{K} T^3. \quad (6)$$

Здесь n — коэффициент преломления, K — коэффициент поглощений, α — коэффициент в формуле Стефана—Больцмана для излучения абсолютно черного тела ($u = \alpha T^4$). Б. Я. Мойжес на основании оптических данных вычислил теплопроводность теллура и получил точно такие же кривые, какие представлены на рис. 4, а.

5. Увлечение фононов представляет собой еще один эффект, оказывающий влияние на теплопроводность полупроводников.

6. При концентрациях свободных зарядов, превышающих 10^{20} см⁻³, столкновение фононов и электронов становится существенным.

Мы видим, что одно и то же явление в различных полупроводниках может зависеть от ряда различных механизмов. Более того, существует опасность, что некоторые заключения, сделанные по результатам исследования германия, могут носить частный характер и не допускать обобщения.

Мы использовали описание движения свободных зарядов в полупроводнике, которое напоминает соответствующее представление кинетической теории газов. Это допустимо до тех пор, пока мы рассматриваем металлы или такие полупроводники

с высокой подвижностью, как германий. Средняя длина свободного пробега может быть оценена из формулы:

$$l \cong 10^{-8} \sqrt{\frac{m}{m_0}} \mu, \text{ см.}$$

Однако для полупроводников с $\mu < 100 \text{ см}^2/(\text{в.сек.})$ l становится меньше длины волны невырожденных электронов. Для полупроводников с $\mu < 5 \text{ см}^2/(\text{в.сек.})$ средняя длина свободного пробега l становится меньше постоянной решетки. Большинство известных полупроводников относится к этой группе материалов. Время рассеяния в таком случае не намного меньше промежутка времени между двумя столкновениями. При этом понятия о средней скорости для распределения по скоростям не существует.

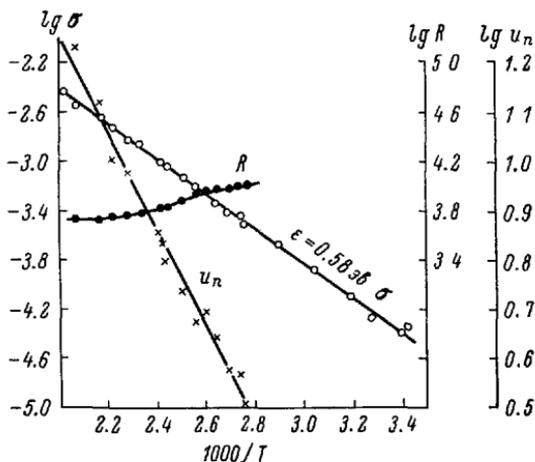


Рис. 5. Электропроводность σ , постоянная Холла R и подвижность u In_2Te_3 n -типа в зависимости от обратной температуры ($1/T$).

В. П. Жузе исследовал образцы In_2Se_3 , In_2Te_3 , Ga_2Se_3 и Ga_2Te_3 , в решетках которых не все узлы, соответствующие атомам металлов, заполнены, и, следовательно, подвижность была очень низкой. Оказывается, что подвижность электронов (рис. 5) увеличивается с температурой как $\exp(-E/kT)$. Таким образом, предполагаются статистические перескоки из одного узла в другой с энергией возбуждения E вместо обычно рассматриваемого свободного пробега носителей, охватывающего несколько периодов кристаллической решетки. Как мы увидим дальше (рис. 6), необходимо использовать другую закономерность и для описания подвижности дырок.

Полупроводников с низкой подвижностью, подобных тем, которые исследовал В. П. Жузе, достаточно много. Например, А. Р. Регель исследовал жидкие полупроводники и показал, что

в процессе плавления их свойства не изменяются, если расположение ближайших к данному атому соседей не нарушается. В жидком состоянии подвижность мала. Н. А. Горюнова и Б. Т. Коломиец создали целый ряд полупроводниковых стекол с аморфной структурой и очень низкой подвижностью.

Таким образом, оказывается, что современная теория, использующая распределение скоростей свободных зарядов, применима только для полупроводников, обладающих высокой подвижностью. Для описания материалов с низкой подвижностью должны быть привлечены другие идеи и методы.

До недавнего времени теплопроводность полупроводников при комнатной температуре и выше не привлекала внимания физиков. Однако эта проблема приобрела первостепенное значение

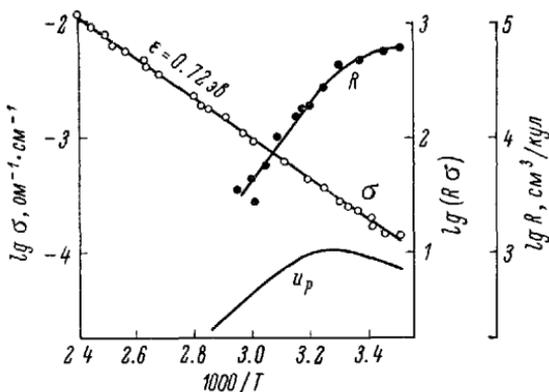


Рис. 6. Электропроводность σ , постоянная Холла R и подвижность u_p In_2Te_3 p -типа в зависимости от обратной температуры ($1/T$).

при использовании термоэлементов. Кпд термоэлектрических генераторов электрической энергии для любого охлаждающего и нагревательного прибора зависит от значения добротности Z используемых материалов:

$$Z = \alpha^2 \frac{\sigma}{\alpha_{ph} + \alpha_e}, \quad (7)$$

где α — термоэдс. Еще лучше было бы ввести в рассмотрение произведение Z на среднюю температуру \bar{T} термоэлемента. $Z\bar{T}$ является небольшим числом, значение которого лежит в пределах от 0.1 до 1. Кпд термоэлемента, находящегося между температурами T_1 и T_2 , может быть представлен в виде:

$$\eta = f(T_2/T_1, Z\bar{T}).$$

Мы поставили перед собой задачу исследования фононной теплопроводности полупроводников различных типов, имея в виду выбор нужных материалов для термоэлементов. Нами было

найденно, что при данной температуре фононная составляющая теплопроводности тем меньше, чем выше атомный вес и ангармоничность (зависящая от химической связи) и чем ниже температура Дебая вещества.

Величина χ_{ph} может быть еще более снижена за счет введения примесей. Введением в решетку, состоящую из N_0 атомов, N инородных атомов мы понижаем теплопроводность χ_0 до величины χ , значение которой определяется формулой:

$$\frac{\chi_0}{\chi} = 1 + \frac{N}{N_0} \frac{\lambda_0}{a} S, \quad (8)$$

где λ_0 — средняя длина свободного пробега в чистом веществе, a — постоянная решетки, S — поперечное сечение столкнове-

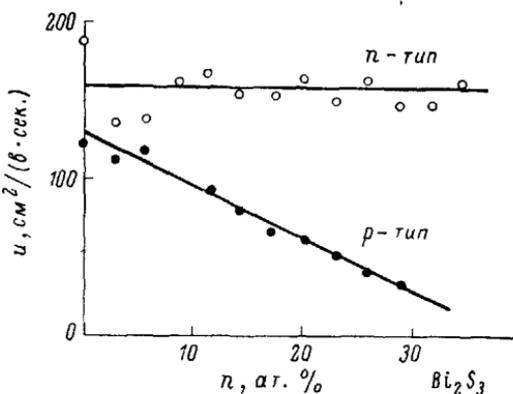


Рис. 7. Подвижность носителей в системе Bi_2Te_3 — Bi_2S_3 в зависимости от концентрации Bi_2S_3 .

ния, выраженное в единицах a^2 . Большое количество примесей может быть введено в случае твердых растворов, которые исследовались А. В. Иоффе. При концентрациях около 50% средняя длина свободного пробега падает во много раз и достигает значения, равного одному или двум межатомным расстояниям. Соответственно, значение χ_{ph} становится малым. В то же время подвижность μ свободных зарядов и электропроводность могут при этом уменьшаться. Наша цель сводилась к тому, чтобы добиться увеличения отношения μ/χ_{ph} . Это ставит задачу сравнения влияния примесей на рассеяние фононов и электронов.

Ввиду того, что длина волны невырожденных свободных зарядов по порядку величины больше, чем длина волны самых энергичных фононов, мы предположили, что поперечное сечение рассеяния для электронов на изолированных примесных атомах будет меньше, чем для фононов. Кроме того, рассеяние зарядов будет зависеть от знака примесных ионов, в то время как рассея-

ние фононов не должно от него зависеть. Эксперименты, проведенные Л. С. Стильбансом, убедительно доказали, что это различие еще более значительно, чем то, которое предполагалось. Модуляция электронных волн приводит к значительному преобладанию рассеяния на дефектах, имеющих противоположный знак. Нарушение подрешетки положительных ионов (металлы) уменьшает подвижность электронов. Нарушение в металлоидах (отрицательные ионы) влияет на подвижность дырок.

На рис. 7 представлена зависимость подвижности дырок и электронов в функции концентрации Bi_2S_3 в Bi_2Te_3 . Видно, что статистически смешанные отрицательные ионы Te и S уменьшают подвижность дырок во много раз, в то время как подвижность электронов изменяется лишь незначительно. В твердом растворе PbSe и PbTe подвижность дырок уменьшается в 2.5 раза, тогда как у электронов она падает на 25%.

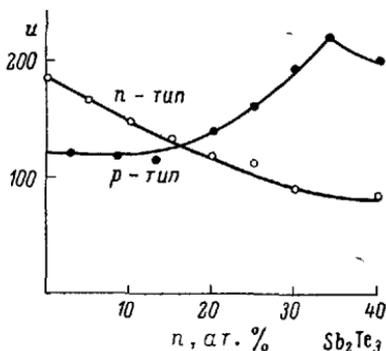


Рис. 8. Подвижность носителей в системе Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 в зависимости от концентрации Sb_2Te_3 .

На рис. 8 приведены кривые для твердого раствора Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 . Беспорядочность положительных ионов (Bi—Sb) приводит к уменьшению подвижности электронов, тогда как подвижность дырок даже увеличивается в результате процесса упорядочения. Твердый раствор PbTe—SnTe ведет себя аналогично. Таким же образом объясняется различие между электронами и дырками в случае In_2Te_3 (рис. 5 и 6).

При исследовании процессов рассеяния при больших концентрациях ионов мы убедились в том, что последние не действуют аддитивно, как сумма независимых ионов. Если среднее расстояние между соседними примесными ионами становится много меньше, чем длина волны движущихся зарядов, то ионы должны рассматриваться как непрерывная среда, флуктуации плотности которой приводят к рассеянию.

Применение термоэлементов в широкой области температур и концентрации свободных зарядов при различной степени вырождения побудило нас исследовать отдельно влияние на подвижность скорости свободных зарядов и теплового движения кристаллической решетки. При постоянной температуре уровень Ферми и скорость свободных зарядов можно изменять, постепенно увеличивая концентрацию примесей. С другой стороны, при высокой степени вырождения скорость зарядов остается неизменной при различных температурах.

Мы нашли, что вероятность рассеяния при данной скорости пропорциональна T при низкой температуре и T^2 — при высокой. Очевидно, при высокой концентрации фононов, помимо обычных

однофононных процессов с участием длинноволновых фононов, становятся существенны двухфононные процессы.

При этом приобретает первостепенное значение природа химической связи или плотность распределения электронного облака внутри кристаллической ячейки.

В связи с потребностью в разработке термоэлектрических приборов мы занимались как физикой, так и техническими применениями полупроводников. Мы не смогли разрешить все вопросы; некоторые из них рассмотрены, скорее, качественно. Значение добротности Z было доведено нами до величины порядка $2.5 \div 3.5 \cdot 10^{-3}$ град. $^{-1}$, а ZT не превышало 1. Тем не менее, разработанные нами термоэлементы нашли некоторое применение. Это — домашний холодильник, охлаждающий прибор с нижним пределом температуры -50°C , высокопрецизионный термостат с точностью 0.001°C , некоторые приборы, используемые в биологии, метеорологии и сельском хозяйстве. Кпд наших генераторов электрической энергии не превышает 8—10%. Несмотря на это они нашли практическое применение. Таким образом, исследование термоэлектрических свойств полупроводников представляет собой многообещающее поле деятельности и открывает возможность для различного их технического применения.

Я рад, что интерес к этому вопросу растет в США, Англии, Франции, Чехословакии и Китае.

Я убежден, что любой подход к полупроводникам с новой точки зрения приведет к лучшему пониманию их свойств и к появлению новых материалов. Это необходимо, поскольку существующая теория неадекватна, а число исследованных полупроводников все еще крайне незначительно.

Я надеюсь, что совместная работа физиков, химиков и инженеров, собравшихся на эту конференцию, будет способствовать еще большему успеху физики полупроводников и приведет к дальнейшему расширению их применений.

Д и с к у с с и я

В. Шокли. — Профессор А. Ф. Иоффе сообщил о некоторых очень интересных результатах, относящихся к подвижности электронов и дырок теллурида висмута с добавлений сульфида висмута. Он отметил незначительное изменение подвижности электронов даже при значительных добавках серы (атомы теллура замещались серой на одну треть). С другой стороны, имело место значительное уменьшение подвижности дырок, как этого и следовало ожидать при разупорядочении атомов.

Я хотел бы предложить возможное объяснение очень малых изменений подвижности электронов в этих твердых растворах, основываясь на картине поведения электронов в ионах Te^{--} и S^{--} . Принимая во внимание исследования по O^{--} , о которых

я буду говорить ниже, предполагается, что электроны этих двухвалентных отрицательных ионов имеют тенденцию коллективизироваться в таких кристаллах. Таким образом, в отличие от структуры галоидов щелочных металлов с сильной ионной связью один электрон от каждого иона Te^{--} участвует в образовании электронного газа. Если эта картина верно отражает процессы, происходящие вокруг ионов висмута, тогда очевидно, что при замене теллура серой должны иметь место незначительные ее изменения.

Для описания лишнего электрона в таком кристалле надо использовать волновую функцию низшего незанятого уровня, которая должна быть, конечно, ортогональна волновой функции электронов в валентной зоне. Валентные электроны — это такие электроны, которые находятся на наиболее высоких уровнях, т. е. такие, волновая функция которых характеризует наиболее слабую связь с теллуrom или серой. Соответственно, мы предположим, что избыточный электрон может быть описан волновой функцией, которая локализована вблизи иона висмута и исчезающе мала вблизи ионов серы и теллура, так как волновая функция этого электрона должна быть здесь ортогональна электронам валентной зоны.

Отсюда следует, что избыточный электрон очень слабо взаимодействует с остовом ионов серы и теллура. Соответственно, рассеяние его, вызванное разупорядочением между этими ионами, будет очень малым. По-видимому, оно так мало, что не могло быть замечено в экспериментах, выполненных в лаборатории профессора А. Ф. Иоффе.

С другой стороны, значения волновых функций, описывающих дырки, велики вокруг ионов теллура и серы, и поэтому форма потенциала внутри ионов влияет на вид этих функций. Эти волновые функции будут, очевидно, различными для ионов теллура и серы, и, таким образом, их разупорядочение оказывает сильное влияние на рассеяние дырок.

Некоторым доводом в пользу правильности этого столкновения служат кристаллические структуры Bi_2Te_3 (теллурид висмута) и Bi_2Te_2S (тетрадимит) [1]. Обе эти структуры отличаются на 33 ат. % содержанием теллура, который в одной из них заменен на серу. Такая замена атомов, очевидно, изменит межатомные расстояния не более чем на 2%. Это согласуется с представлением о том, что остовы ионов Te^{--} и S^{--} не играют очень важной роли, так что наиболее существенным является именно распределение свободно связанных внешних электронов.

Предположение о том, что электроны ионов Te^{--} и S^{--} коллективизируются, согласуется с наблюдениями по поляризуемости ионов кислорода O^{--} в различных соединениях [2].

Оказывается, что в ряду щелочно-земельных ионов электронная поляризуемость, которая должна быть приписана ионам O^{--} для объяснения величины показателя преломления, меняется

приблизительно линейно с объемом, занимаемым ионом O^{2-} . Значения поляризуемости Al_2O_3 и Li_2O оказываются хорошо согласующимися с этой схемой.

Литература

1. Wyckoff R. W. Crystal Structures, Interscience Publishers, Inc., New York, 1948.*
2. Shockley W. Phys. Rev., 73, 1273, 1948; Tessman J. R., [Kann A. H., Shockley W. Phys. Rev., 92, 890, 1953.

Статья представляет собой изложение обзорного доклада работ Иоффе и его сотрудников, прочитанного А. Ф. Иоффе в США в августе 1958 г. на Третьей международной конференции по полупроводникам. (Advances in Semiconductor Science. Proc. 3-d International Conf. on Semiconductors. Pergamon Press, London, 1959, pp. 6—14).

В статье обсуждаются свойства полупроводниковых материалов (прежде всего тепловые) в связи с возможным применением полупроводников в качестве основы различных приборов и в первую очередь в термоэлементах.

— 1960 —

НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ, АМОРФНЫЕ И ЖИДКИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводность обычно ассоциируется с периодическим электрическим полем кристаллической решетки [1]. В таком поле свободное движение зарядов описывается уравнением Шредингера. Нарушение периодичности вызывает рассеяние электронных волн, что можно описать в терминах кратковременных столкновений. Последние вместе с тепловым движением определяют кинетическое уравнение переноса заряда. Движение заряда в периодическом поле подобно движению свободного заряда в вакууме с той разницей, что необходимо ввести эффективную массу m^* , которая может оказаться тензором. Если волновой вектор обозначить через k , то импульс будет равен $\hbar k$, а средняя скорость движения в периодическом поле $\bar{v} = \hbar k / m^*$. Картина в целом аналогична движению молекул, описываемому кинетической теорией газов, а электрический ток подобен газу, движущемуся в определенном направлении под воздействием внешнего давления.

* Вайкоф ссылается на следующие работы: Garrido J., Feo R., Bull. Soc. Franc. Miner., 61, 196, 1938; Frondel C. Amer. Min., 24, Part II, 7, 1939; Lang e P. W. Naturwiss., 27, 133, 1939. (Прим. В. Шокли).

Эта теория может быть с успехом применена к металлам, а также к полупроводникам, подобным германию и кремнию. В этом подходе (в той мере, в какой это относится к металлам) вызывает сомнение возможность применения одноэлектронного приближения, при котором не принимается во внимание взаимодействие между электронами. Однако это затруднение в случае полупроводников с малой концентрацией носителей заряда не представляется очень существенным.

Оказывается, что в некоторых случаях теория в общем удовлетворительно объясняет свойства полупроводников. Однако новые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что целый ряд аспектов этой теории применим только к определенным классам полупроводников и полностью не применим к другим. Вместе с тем то, что казалось наиболее спорным в основах теории, — зонная структура энергетического спектра — сохраняет свою справедливость далеко за пределами, налагаемыми существованием того периодического поля, из рассмотрения которого она была выведена.

Мы покажем, что зонная структура одинаково корректна и в случае периодического поля кристаллической решетки, и в аморфной среде и что движение свободных зарядов даже в кристаллах имеет мало общего с движением молекул в газе, которое обычно считается хорошей аналогией для рассматриваемого случая. Наконец, мы покажем, что более подходящим для этого описания движения часто оказывается совсем другой механизм, подобный индивидуальному обмену зарядами между соседними атомами.

В заключение будет показано, что распространение тепла не всегда можно описывать с помощью звуковых волн. Обычные теории электро- и теплопроводности имеют ограниченную область применения.

Пределы применимости общих теорий электронной проводимости [1—4]

Первоначально разработанный метод приближения и соответствующие математические методы, применяемые в теории электронной проводимости, основанной на зонной теории, противоречат условиям, существующим во многих полупроводниках. Определенные предположения хороши для одних типов полупроводников, но не применимы для других (например, представления о существовании средней скорости и средней длине свободного пробега). Отсутствие других приближений и математических методов (относящихся к структуре химической связи) не позволяет теории охватить наиболее важные свойства полупроводника.

Несмотря на большие успехи квантовой теории полупроводников, создается впечатление, что теория, столь успешно преодолевшая противоречия, характерные для электронной теории

металлов, при применении ее к полупроводникам, вышла далеко за пределы применимости своих основных положений.

Представление о свободных электронах, имеющих эффективную массу m^* и подчиняющихся статистике Ферми, хорошо согласуется с поведением металла. Однако в некоторых случаях возникают сомнения относительно адекватности и полезности такой картины, распространенной на случаи любых полупроводников.

1. Физические параметры полупроводников лежат в широких пределах. Величина удельной электропроводности меняется у них от $10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрация носителей свободных зарядов — от 10^{10} см^{-3} до 10^{21} см^{-3} , а подвижность — от 10^{-1} до $10^5 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ при комнатной температуре.

Подвижность μ и соответствующая средняя длина свободного пробега носителей заряда при комнатной температуре связаны соотношением:

$$l \approx 10^{-8} \sqrt{\frac{m^*}{m_0}} \mu.$$

Малой величине m^*/m_0 соответствует большое значение μ . Поэтому пределы изменения средней длины свободного пробега l меньше, чем соответствующие пределы изменения величины μ .

Для электронных полупроводников средняя длина свободного пробега лежит в пределах от 10^{-9} до 10^{-4} см. Сравним эти значения с величиной межатомных расстояний $a \approx (3 \div 5) \cdot 10^{-8}$ см и длиной волны свободных электронов и дырок, двигающихся с тепловой скоростью при комнатной температуре, $\lambda \approx 7 \cdot 10^{-7}$ см. Оказывается, что для всех полупроводников с подвижностью $\mu < 100 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ $l < \lambda$, а для $\mu < 5 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ $l < a$.

Однако свободное направленное движение со средней скоростью v имеет место только на расстоянии l . Поэтому ясно, что для всех полупроводников с подвижностью, меньшей $100 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \times \times \text{сек}^{-1}$, понятие скорости носителей заряда теряет свой смысл.

Только в случае полярных кристаллов, рассмотренных С. И. Пекаром [5], это противоречие в какой-то мере смягчается и пределы применимости обычных методов расчета оказываются более широкими.

Для того чтобы оценить, какое значение для теории полупроводников имеет существование материалов с $\mu < 100 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \times \times \text{сек}^{-1}$, необходимо показать, что громадное большинство известных полупроводников принадлежит этому классу. Вопреки настойчивым поискам материалов с $\mu > 1000$, т. е. с $l \gg \lambda$, найдено не более двадцати таких соединений. Однако имеется много соединений, для которых $\mu < 5 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, а у некоторых из них даже $\mu < 1 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Таковы, например, Se, В, NiO, Fe₂O₃, Ga₂Se₃, Ga₂Te₃, In₂Se₃, In₂Te₃ [6—10]. Морин [9] показал, что для NiO и Fe₂O₃ подвижность не превышает даже $0.004 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \times \times \text{сек}^{-1}$.

Величина l , вычисленная для таких полупроводников по обычной формуле, оказывается равной $l = (10^{-10} - 10^{-8})$ см, т. е. меньшей, чем межатомные расстояния. Вряд ли необходимо доказывать, что механизм подвижности в таких полупроводниках должен быть совершенно иным и что в их случае понятие средней длины свободного пробега не имеет смысла. Электронные волны затухают в пределах элементарной ячейки кристаллической решетки.

В таких условиях невозможно говорить о средней скорости или определить траекторию таких электронов. Перенос их в ходе диффузии или под влиянием внешнего поля может рассматриваться как пребывание в пределах элементарной ячейки кристаллической решетки в течение определенного времени с последующим переходом в другие соседние ячейки с определенной вероятностью, зависящей от интенсивности теплового движения. Можно напомнить, что еще в 1927 г. Френкель [11] выдвинул в качестве основного положения своей теории металлов именно такое же предположение. Полупроводники с малой подвижностью лучше описываются теорией Френкеля, в то время как полупроводники с большой подвижностью — теорией Зоммерфельда и кинетической теорией газов.

2. Как показывают эксперименты [12—45], энергетический спектр мало меняется при переходе от твердого к жидкому состоянию, если при этом не изменяется ближний порядок (координационное число). Это легко понять, если рассматривать энергетические зоны как результат расщепления дискретных уровней энергии и атомов при их сближении друг с другом, расщепления, имеющего место еще до того, как волновые функции соседних атомов перекрываются. В таком случае энергетический спектр должен определяться средним расстоянием между подобными атомами. Являются ли расстояния строго неизменными или же они слабо меняются, что наблюдается в аморфном состоянии, представляется вопросом второстепенным. Зонная теория, основанная на периодических свойствах кристаллов, неприменима к полупроводникам с малой подвижностью или к жидким и стеклообразным полупроводникам со структурой, отличной от идеально упорядоченной. Однако представление об энергетических зонах само по себе имеет более широкий смысл и может быть распространено как на кристаллы, так и на жидкости и газы.

В полупроводниках, в отличие от металлов, основную роль играют электроны с энергией вблизи границ зоны. Изучение в последние годы циклотронного резонанса и влияния магнитного поля на сопротивление показало, что даже такие простые кристаллы, как германий и кремний, обладают сложной структурой энергетических уровней.

Свойства полупроводников нельзя охарактеризовать лишь представлением ширины запрещенной зоны и скалярной величины эффективной массы электронов и дырок. Явления, подобные переходу электронов между отдельными зонами энергии, наличие

винтовой, слоистой и нитевидной структур — все это приводит к тому, что энергия, а следовательно, и скалярное приближение, которые в течение многих лет использовались для объяснения различных явлений в полупроводниках, оказываются совершенно недостаточными даже для описания кристаллов кубической симметрии.

Наконец, с определенностью установлено, что спектр энергетических состояний не ограничен валентной зоной и зоной проводимости. Право гражданства уже получили поляроны, экситоны, плазмоны, примесные зоны, поверхностные уровни и целый ряд уровней, возникающих за счет дефектов, глубокие и мелкие примесные уровни, быстрые и медленные ловушки.

3. Все большее значение следует уделять изучению сил химического взаимодействия, соединяющих атомы в твердые тела.

В определенной степени так и обстоит дело с современными теориями полупроводников, поскольку они принимают в расчет природу химической связи и распределение зарядов внутри кристаллической ячейки. Если распределение зарядов симметрично, то рассматривается лишь акустическая ветвь спектра тепловых колебаний. Оптическая ветвь тепловых колебаний является определяющей для дипольного распределения зарядов. Рассеяние электронов в этих двух случаях трактуется по-разному.

Однако нельзя не видеть, что некоторые из этих общих положений недостаточны и что они часто приводят к заключениям, находящимся в противоречии с экспериментом (как, например, в вопросе о температурной зависимости подвижности).

Различие между полупроводниками и металлами, которые в соответствии с зонной теорией характеризуются заполнением уровней валентной зоны, возникает из-за насыщения химических связей в веществе. Исходя из теории Паули, Мозер и Пирсон [46] сформулировали в простой алгебраической форме условия заполнения валентной зоны. Уравнение Мозера и Пирсона объединяет полупроводниковый характер твердых тел с природой их атомов и химических связей, которые эти атомы образуют. Это заключение можно было бы обобщить: можно утверждать, что все свойства полупроводников, а именно: ширина запрещенной зоны, форма энергетических уровней, эффективная масса, подвижность, теплопроводность, фотопроводимость и т. д., определяются химическими связями, от которых и зависит характер структуры твердых тел — кристаллической или аморфной. Для ряда веществ В. П. Жузе [47—50] продемонстрировал корреляцию, существующую между значениями этих параметров и структурой.

Химическая связь имеет отношение к распределению электронной плотности внутри атома и даже в определенной степени проявляется в этом распределении. Поэтому можно считать, что структура электронного облака в пределах сердцевин атома является первостепенной характеристикой полупроводника. Эффективность такого подхода в изучении физических свойств полу-

проводников продемонстрировал А. Г. Самойлович при вычислении подвижностей электронов и дырок [51]. Он исследовал рассеяние электронов на заряженных атомах германия, а также рассеяние дырок на электронном облаке, связывающем атомы, и получил верную температурную зависимость подвижности. Он также теоретически подсчитал влияние магнитного поля, и его расчетные данные совпали с экспериментальными.

Полезность приближения, отмеченного выше, также иллюстрируется результатами, полученными Н. Д. Девятковой и Л. С. Стельбансом [52]. Эти авторы измерили теплопроводность кристаллов хлорида калия с F -центрами (центрами окраски). Было показано, что внесение $4.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ F -центров уменьшает теплопроводность H от $18.6 \cdot 10^{-3}$ до $16 \cdot 10^{-3}$ кал \cdot град. $^{-1} \cdot$ см $^{-1} \cdot$ сек. $^{-1}$. Когда мы оценили длину свободного пробега фононов, то пришли к заключению, что поперечное сечение столкновения F -центра с фононами в 10 раз превосходит площадь сечения кристаллического иона. Это означает, что каждый F -центр искажает вокруг себя объем кристалла, заключающий в себе около 30 ионов. Такой искаженный объем рассеивает плоские акустические волны с длиной волны, соответствующей его диаметру. К тому же F -центр отличается от обычного узла решетки, занятого отрицательным ионом хлора, только тем, что электронное облако у иона хлора отсутствует и заменено единичным центральным зарядом.

Характер химической связи в решетке определяет также и другие физические свойства материала.

4. Эксперименты Л. С. Стельбанса и его сотрудников [53] показывают, что подвижность электронов определяется преимущественно расположением положительных ионов, в то время как подвижность дырок — расположением отрицательных. Ионы располагаются таким образом, чтобы расстояния между соседними ионами было порядка нескольких ангстрем, в то время как длины волн электронов и дырок, согласно обычной зонной теории, составляют около десяти таких расстояний. Эти факты свидетельствуют о том, что электронные волны концентрируются вблизи ионов, имеющих заряд противоположного знака. Нарушение периодичности расположения именно этих зарядов приводит к рассеянию. Едва ли известны какие-нибудь случаи, когда на подвижность оказывали влияние дефекты в расположении ионов, имеющих заряд такого же знака, что и упомянутые выше носители заряда.

Все перечисленные случаи, в которых отмечены явления, имеющие отношение к основам общей квантовой теории полупроводников, указывают на то, что теории энергетических зон и кинетических процессов в полупроводниках должны быть разработаны на более широкой основе. Эти теории должны включать в себя не только полупроводники, близкие по своим свойствам к металлическим кристаллам, но и все твердые тела, в которых наблюдаются электронные токи, независимо от того, имеют ли они

периодическую структуру или нет. Другими словами, такого рода теории должны быть распространены также на жидкие и аморфные вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Мы приведем теперь данные о полупроводниках с подвижностью $\mu < 5 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$. Средняя длина свободного пробега у них, соответственно, меньше, чем постоянная решетки.

Вещество	Se	B	NiO	Fe ₂ O ₃
Подвижность μ , $\text{см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$ при $T = 300^\circ \text{ K}$	0.1—1 [6, 7]	10^{-3} —1 [10]	10^{-3} — 10^{-1} [9]	10^{-3} — 10^{-1} [9]
	γ -In ₂ Te ₃		n-Ga ₂ Se ₃	n-Ga ₂ Te ₃
Подвижность μ , $\text{см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$ при $T = 300^\circ \text{ K}$	0.1—1 [8]		1—10 [8]	1—20 [8]

Результаты, полученные Морином для NiO и Fe₂O₃, представляю для нас особый интерес: здесь вычисленное значение μ оказывается порядка $0.004 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$. В этих несовершенных кристаллах величина подвижности свободных зарядов не просто мала: она также указывает на необычную зависимость от температуры. Как правило, тепловое движение увеличивает рассеяние заряженных носителей и уменьшает их подвижность с ростом температуры. В этих полупроводниках, однако, подвижность растет с температурой. Тепловое движение увеличивает вероятность переходов зарядов от одного иона кристалла к другому. Вероятность перехода, для осуществления которого необходимо преодолеть определенный энергетический барьер E , пропорциональна $\exp(-E/kT)$; необходимая для перехода энергия черпается из энергии теплового движения. Зависимость подвижности от температуры будет иметь подобный же вид: $\mu \sim \exp(-E/kT)$.

Особенно убедительными являются результаты измерений электронных подвижностей на кристаллах Ga₂Se₃, Ga₂Te₃, In₂Se₃, In₂Te₃ (В. П. Жуэ). Эти соединения имеют структуру типа сульфида цинка, но каждый из трех узлов, занимаемых галлием или индием, остается свободным. Такая решетка характеризуется чрезвычайно высокой концентрацией дефектов (вакансий), которые препятствуют распространению электронных волн. Электроны вынуждены проходить через вакансии.

На рис. 1 показана зависимость $\log \mu = f(1/T)$ для электронов. Видно, что формула $\mu \sim \exp(-E/kT)$ очень хорошо подтверждается опытом. Значение E , полученное отсюда, близко к 0.1 эв.

Примечательно, что такой закон применим только к отрицательно заряженным носителям (электронам), рассеиваемым на очень несовершенной подрешетке положительных ионов галлия

или индия. Подвижность дырок несколько больше и имеет совсем другую температурную зависимость.

Нельзя не заметить аналогии между законами движения электронов в этих кристаллах и законами движения ионов в твердых электролитах. Такая аналогия указывает на сходство механизмов движения для электронов и ионов. Очевидно, необходимо изучать не рассеяние электронных волн в периодической решетке кристалла, а индивидуальный переход электронов от одного иона к другому.

Здесь уместно напомнить о таких давно известных фактах, как установление электронного характера тока в жидких раство-

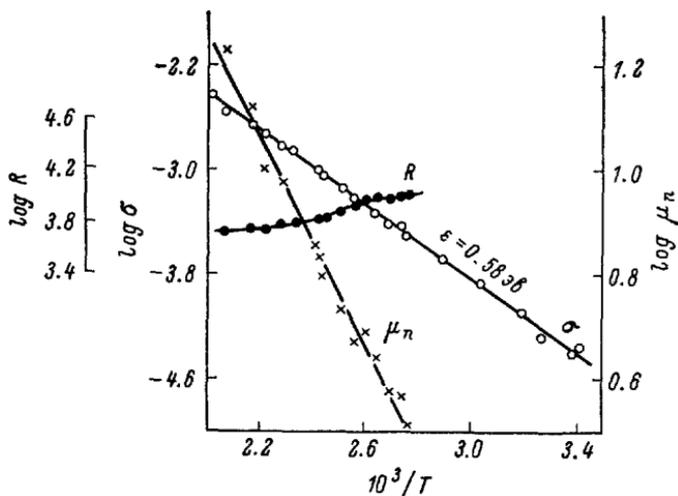


Рис. 1. Электропроводность (σ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), постоянная Холла (R , $\text{см}^2\cdot\text{кул}^{-1}$) и подвижность (μ_n , $\text{см}^2\cdot\text{в}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$) для $n\text{-In}_2\text{Te}_3$ [8] в зависимости от T ($^\circ\text{K}$).

рах натрия и калия в аммиаке [54—59], электронного тока в жидких металлах и определенных Борелиусом [22—23] полупроводниковых свойствах жидкого и аморфного селена.

Что касается кристаллической модификации селена, то давно известно [6, 7, 60], что подвижность дырок в нем меньше, чем $1 \text{ см}^2\cdot\text{в}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$. Измерение подвижности приводит к такой же формуле, что и для теллурида индия и других материалов, а именно $\mu \sim \exp(-E/kT)$. Предпринимались попытки объяснить необычную природу такой зависимости особыми гипотезами типа, например, гипотезы о непроводящих слоях между зернами поликристаллического селена. Когда подобная зависимость была обнаружена и для монокристаллического селена, то некоторые исследователи предположили, что тонкий непроводящий слой имеется также и в этих кристаллах. Кроме того, было также выдвинуто объяснение, подобное приведенному в этой статье.

После экспериментов В. П. Жузе [8] и Морина [9] едва ли можно сомневаться, что мы имеем здесь дело с новым механизмом электронной проводимости в полупроводниках, обладающих большим числом дефектов.

Эксперименты А. Р. Регеля и его сотрудников [12—20, 33] по изучению процессов плавления в полупроводниках показывают, что полупроводниковые свойства сохраняются и в жидком состоянии. Эти эксперименты, которые мы опишем позже, подтверждают ту точку зрения, что свойства любого вещества определяются природой химической связи и мало меняются при переходе от кристаллического к жидкому состоянию, т. е. при нарушении дальнего порядка. С другой стороны, свойства полупроводников коренным образом изменяются при резком или непрерывном изменении характера химической связи и координационного числа, т. е. ближнего порядка.

Наконец, мы можем сослаться на эксперименты Н. А. Горюновой и Б. Т. Коломийца [61—66] — их более детальное изложение будет дано ниже, в которых ряд полупроводниковых соединений был переведен в стеклообразное аморфное состояние с сохранением полупроводниковых свойств.

Факты, упомянутые в настоящей статье, позволяют сделать следующие выводы.

1. Кристаллическая структура твердых тел и наличие дальнего порядка не являются необходимым условием для существования типичных полупроводниковых свойств: запрещенной зоны, свободных электронов и дырок, больших значений термоэдс. Существование зонной структуры определяется какими-то более глубокими причинами, чем факт периодичности кристаллической решетки.

2. Движение зарядов не всегда происходит в соответствии с кинетическим уравнением. Траекторию электрона не всегда можно рассматривать в терминах свободного движения через ряд элементарных ячеек кристалла, сопровождаемого рассеянием за счет мгновенных процессов соударений. Иногда механизм переноса подобен, скорее, ряду отдельных прыжков.

3. Ближний порядок, характеризующий химические силы взаимодействия между атомами, имеет решающее значение для определения свойств полупроводников.

4. Рассмотрение жидких и стеклообразных полупроводников в рамках общей задачи исследования полупроводниковых материалов представляется вполне закономерным. Для этого требуется создание теории более общей, чем зонная теория, а также и построение новых математических методов.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

К тому моменту, когда квантовая теория была привлечена для описания металлов, уже было известно существование жидких металлов. Первые теории жидких металлов были выдвинуты

С. П. Шубиным [67—69] и Моттом [70, 71]. Обе теории основывались на экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что электрические свойства у металлов слабо меняются при плавлении, т. е. отсутствие дальнего порядка в металлах несущественно меняет их электрические свойства. Это заключение было подтверждено работами И. К. Кикоина и И. Г. Факидова [72—74], которые исследовали гальваноманнитные свойства жидких щелочных металлов и показали, что в жидких сплавах калия и натрия концентрация и подвижность электронов практически те же, что и в твердом состоянии.

В 1933 г. в работах С. П. Шубина [67, 68] был вновь предпринят анализ свойств жидких металлов. Шубин показал, что, несмотря на отсутствие в этих случаях дальнего порядка у потенциального поля, электроны обладают всеми характерными свойствами квазисвободных электронов. Шубин показал далее, что если можно трактовать тепловое движение ионов в жидкости как малые колебания около положения равновесия, то сопротивление жидких металлов будет пропорционально абсолютной температуре. Он объяснил наличие у жидкостей остаточного сопротивления, выдвинув новую идею о том, что взаимодействие электронов, связанных с некоторым числом изоэнергетических состояний ионов жидкости, приводит к процессу непосредственного рассеяния электронов на ионах. Результаты его работы представляют исключительный интерес. Отметим, что в его статье был также затронут вопрос о применении развитой автором теории к твердым металлическим растворам, в случае которых, несмотря на нарушение идеальной периодической структуры потенциала, ряд свойств хорошо объясняется в общих терминах на основе представлений об энергетических зонах.

Фрёлх [75] подобно Шубину [67, 68] исследовал электропроводность жидких металлов, в особенности жидкого висмута. Он также сохраняет представление о зонном строении энергетического спектра в жидкостях. Однако в этом случае края зон оказываются размытыми из-за локальных изменений плотности.

Сохранение зонной энергетической структуры для состояний электронов в жидкости следует из расщепления дискретных атомных уровней (оставляя в стороне вопрос о вырождении) за счет взаимодействия между отдельными атомами на расстояниях примерно таких же, какие характерны для кристаллов. Эта полуколичественная картина позволяет нам считать существование энергетических зон более или менее общим свойством вещества, находящегося в конденсированном состоянии. Однако без дальнейшего анализа она не дает ответа на вопрос о том, может ли подвижность электронов (или дырок) достигать больших значений при отсутствии дальнего порядка. Более того, как следует из обычной зонной теории, рассеяние электронов (а следовательно, их подвижностей) связано с потерей периодичности. Такого рода «разрушение» периодичности стимулируется как тепловым дви-

жением, так и дефектами структуры. Поэтому был сделан вывод о том, что в жидких и аморфных телах отступление от периодичности должно увеличивать сопротивление примерно на порядок по сравнению с кристаллами. Однако эксперимент показал, что сопротивление в металлах при плавлении в среднем увеличивается почти вдвое.

Шубин [67, 68] в общих чертах объяснил поведение жидких металлов исходя из обычного одноэлектронного приближения. Однако вопрос о сопротивлении жидких полупроводников остался нерешенным, хотя существование зонной структуры энергии для жидких полупроводников и было ясно показано.

Почти одновременно с работами Шубина [67, 68] была опубликована статья Мотта [70], также посвященная вопросу об электронной проводимости жидких металлов. Мотт исходил из того, что при плавлении металла структура, обусловленная ближним порядком, сохраняется. Он молчаливо полагал, что в твердом состоянии наличие заметного числа локальных дефектов несущественно.

Мотт учел, далее, что переход ионов (или атомов) в жидкости из одного положения равновесия в другое происходит медленно по сравнению со скоростью электронов. Поэтому, если допустимо адиабатическое приближение, то результаты электронной теории металлов в твердом кристаллическом состоянии могут быть перенесены на случай жидкого состояния. Необходимо только принять во внимание определенные изменения в собственной частоте колебаний ионов (или атомов), имеющие место вследствие расширения решетки при плавлении. Исключения составляют висмут, сурьма и галлий, в которых, кроме сказанного, необходимо рассмотреть вопрос о заполнении энергетических зон валентными электронами.

На основании этих представлений Моттом было показано, что для всех «нормальных» металлов следует ожидать существования количественного соотношения между изменениями удельного сопротивления при плавлении и теплотой плавления. Основное соотношение, полученное в его работе, имеет следующий вид:

$$\sigma_s/\sigma_l = \exp(80L_f/T_f),$$

где σ_l и σ_s — электропроводности металла в жидком и твердом состояниях при температуре плавления T_f^0 К, а L_f — теплота плавления в килоджоулях на грамм-атом.

Для целого ряда металлов (лития, натрия, калия, рубидия, цезия, меди, серебра, золота, олова, свинца и алюминия) формула Мотта превосходно согласуется с экспериментальными данными.

Модель Мотта чрезвычайно проста и оказывается достаточно точной, поскольку рассматривается только скачок в изменении электрических свойств при плавлении.

Другой подход к вопросу возник еще на заре квантовой теории металлов. Прежде всего, Френкель [76] предположил, что движение электронов в веществе (твердых телах и жидкостях) можно рассматривать исходя из аналогии с рентгеновскими лучами.

В соответствии с его представлениями считается, что электроны в жидкостях обладают определенной подвижностью. Однако количественная теория, построенная на этой основе, отсутствует. Правда, с помощью этих идей Кришман и Батя [77] вывели ряд соотношений, пригодных для вычисления удельного сопротивления жидких металлов, но их результаты, опубликованные в короткой заметке, не сравнивались сколько-нибудь подробно с экспериментальными данными, хотя в некоторых случаях ими и получены корректные данные.

Теория Фаркаша [54] о проводимости растворов щелочных металлов в аммиаке является непосредственным развитием идей Френкеля об электропроводности. Теория Фаркаша объяснила зависимость электропроводности упомянутых растворов от концентрации щелочного металла. Из теории Фаркаша вытекает также представление о решающей роли туннельного эффекта при переходе электронов от одного атома щелочного металла к другому. Ясно, что эта теория не включает в себе дальний порядок. Образование энергетических зон на основе туннельного эффекта исследовалось в работе Адировича [78].

Хунг [79] использует аналогичные идеи для объяснения эффекта Холла в примесных полупроводниках при очень низких температурах. Имея дело со сравнительно малой концентрацией примесей (10^{14} — 10^{17} см⁻³), автор предполагает, что примеси образуют примесную зону, несмотря на случайный характер распределения примесных атомов. Анализ экспериментальных данных позволяет оценить подвижность носителей тока в примесной зоне. Ее значение находится в пределах от 10^{-4} до 10^2 см²·в⁻¹·сек⁻¹. В различных статьях разбирается вопрос о проводимости в примесной зоне [79—87].

Пекар и Кривоглаз [88] используют идею о поляронной проводимости, соответствующей переходу от одного F' -центра к другому, вопреки случайному распределению F' -центров. Этот процесс возможен благодаря туннельному эффекту, особенно при достаточно большой концентрации F' -центров ($\approx 10^{18}$ см⁻³).

В работах М. Ф. Дейгена [56—59] электропроводность, оптические и магнитные свойства растворов щелочных металлов в аммиаке объясняются на основе теории поляронов. В этом случае также существенны локальные нарушения, которые имеют место, а отсутствие дальнего порядка не играет большой роли для исследуемых свойств. Результаты вычислений Дейгена дают хорошее качественное и даже количественное согласие с экспериментальными данными. Это позволяет считать, что данное им объяснение свойств аммиачно-металлических растворов вполне корректно.

Мы отметим статью И. З. Фишера [89], где исследуется механизм движения электронов и дырок в жидких полупроводниках. Движение электронов и дырок в приближении сильной связи

рассчитывается без предположения о существовании длины свободного пробега и импульса, т. е. без предположения о том, что волновые функции электронов или дырок в первом приближении являются плоскими волнами (Блох) и что $l \gg \lambda$, где λ — длина волны. Вместо этого автор выдвигает свой механизм квантового перехода между соседними атомами. Как уже было показано, неравенство $l \gg \lambda$ не выполняется для многих полупроводников при комнатной температуре; в еще меньшей степени вероятно, чтобы оно выполнялось для большинства жидких полупроводников. Предварительная численная оценка, проведенная в соответствии с теорией Фишера, которая, как указывалось выше, была развита преимущественно для жидкостей, дает величину $D = 1 \text{ см}^2 \cdot \text{сек.}^{-1}$; подвижность может быть вычислена из соотношения $\mu = qD/kT$. Фишер также показывает, что в жидкостях не следует ожидать примесной проводимости.

Теория электропроводности в жидком состоянии в последние годы развивалась в работах А. И. Губанова [90—95]. Им были рассмотрены как одномерная, так и трехмерная модели. Основные выводы теории Губанова заключаются в утверждении, что энергетический спектр электронов в жидкостях или в аморфных телах имеет такую же зонную структуру, как и в кристалле. Состояния электронов описываются волновыми функциями, построенными с помощью бегущих волн, соответствующих движению квазисвободных электронов, обладающих некоторой эффективной массой. Нарушение дальнего порядка с сохранением ближнего приводит к незначительному изменению энергетического спектра электронов, и, следовательно, энергетический спектр жидкого и аморфного полупроводника может быть вычислен так же, как в кристалле, если при этом известен ближний порядок.

А. И. Губанов оценил ширину запрещенной зоны в полупроводниках при их плавлении или переходе из кристаллического в аморфное состояние при условии, что эти превращения не приводят к изменению координационного числа, т. е. при сохранении ближнего порядка. Обыкновенный сдвиг энергетических уровней ΔE складывается из сдвига, связанного с увеличением объема, и сдвига, обусловленного нарушением дальнего порядка при постоянном объеме. Предполагается, что оба эффекта малы и могут быть вычислены независимо. Оказывается, однако, что оба эти слагаемых могут быть одного порядка величины и иметь противоположные знаки. Поэтому невозможно заранее предсказать окончательный знак суммарного эффекта. Отсюда вытекает, что внимательно следует изучить представляющие интерес вещества.

А. И. Губанов также оценил изменение эффективной массы при потере дальнего порядка с сохранением ближнего. Согласно его оценке, изменения эффективной массы оказываются малыми. Оценка обоих эффектов, рассмотренных выше, может быть также произведена на основе данных об изменении энергетического спектра электронов при деформации кристалла.

Средняя длина свободного пробега носителей заряда должна уменьшаться при плавлении (или переходе в аморфное состояние) по двум причинам. Во-первых, как уже показал Мотт [70], средняя длина свободного пробега l_{ph} , обусловленная рассеянием на фонах, уменьшается. При этом учитывается только изменение величины температуры Дебая θ , т. е. изменение частоты колебаний атомов. Для $T > \theta$ $l_{ph} \sim \theta^2$. Кроме того, учет $l_{ph} \sim 1/m^{*2}$ для металлов и атомных полупроводников придает большую точность формуле Мотта [70].

Во-вторых, помимо рассеяния на тепловых колебаниях, в жидкостях и аморфных телах имеется специфический тип рассеяния, обусловленный структурными неоднородностями, связанными с отсутствием дальнего порядка. Было установлено [94, 96, 97], что длина свободного пробега l_d связана с параметром потери дальнего порядка следующим образом: $l_d \simeq a/B^2$, где a — постоянная кристаллической решетки, а B — степень нарушения ближнего порядка, равная корню квадратному из удвоенной величины так называемого коэффициента структурной диффузии. Оценка [94, 96, 97] дает $B^2 \simeq 0.01$ и, соответственно, $l_d \simeq 10^{-6}$ см. В жидком состоянии при высоких температурах может оказаться, что $l_d > l_{ph}$, а так как обратные величины длин пробегов складываются при вычислении числа рассеивающих центров, можно допустить, что рассеяние, связанное с потерей дальнего порядка, не оказывает существенного влияния на длину свободного пробега. Для аморфных полупроводников при низкой температуре определяющее значение может иметь l_d и длина свободного пробега будет много меньше, чем в кристаллах при той же температуре.

При потере дальнего порядка подвижность носителей тока будет в основном изменяться пропорционально свободному пробегу, т. е. изменение эффективной массы не очень велико. Влияние изменения эффективной массы на подвижность носителей заряда без труда учитывается в качестве некоего дополнительного эффекта.

На основе идей, в общих чертах описанных выше, и следуя Мотту [70], Губанов приходит к заключению, что изменение в истинном значении электропроводности полупроводников при плавлении может быть выражено формулой:

$$\sigma_l/\sigma_s = (\mu_l/\mu_s) \exp(-\Delta E/2kT_m),$$

где σ_l и σ_s — электропроводности в жидком и твердом состояниях, соответственно, μ_l и μ_s — подвижности носителей тока в жидком и твердом состояниях; ΔE — изменение ширины запрещенной зоны при плавлении; T_m — температура плавления в градусах Кельвина, а k — постоянная Больцмана.

Согласно Губанову [94], проблема о примесных уровнях в жидкостях и аморфных телах требует специального изучения — как теоретического, так и экспериментального. Однако Губанов вы-

сказал мнение, что в жидких и аморфных полупроводниках дефекты (например, пустые узлы в кристаллической решетке) и атомные несовершенства (примеси) не дают таких отчетливых разрывов в квазипериодичности, как в кристаллах, в которых это приводит к исчезновению локальных уровней. В частности, именно этими эффектами Губанов объясняет экспериментально наблюдаемые случаи [61—66] значительного уменьшения проводимости при переходе от кристаллического состояния к аморфному.

Суммируя результаты теорий Шубина, Мотта и Губанова, относящиеся к электрическим свойствам веществ, у которых нарушен дальний порядок, можно сказать, что они свидетельствуют о том, что потеря дальнего порядка не имеет очень большого значения при условии сохранения ближнего порядка. В основе этих теорий лежит одноэлектронное приближение и учет одного только ближнего порядка. Эти два обстоятельства ограничивают общий характер результатов, полученных до сих пор. Однако они дают достаточно ясную картину о соотношении между значениями ближнего и дальнего порядков, указывая на решающую роль ближнего порядка.

Рассмотренные выше статьи Френкеля [11, 76], Дейгена [56—59], Пекара и Кривоглаза [88] и Фишера [89] стоят несколько в стороне. В данных статьях рассматриваются другие механизмы движения электронов в жидком состоянии. Эти исследования представляют большой научный интерес, но их вклад в теорию носит фрагментарный характер.

При критическом обсуждении теорий, основанных на одноэлектронном приближении [1—5, 98—112], высказывались мнения, что многие следствия этих теорий, вероятно, носят более общий характер, чем это непосредственно следует из основных положений [1, 98].

Относительно электронных свойств жидких полупроводников можно высказать следующие утверждения [98, 99]. Система электронных уровней в жидкостях должна зависеть от среднего расстояния между атомами, которое меняется в широких пределах. Электрические поля, обусловленные соседними атомами, и расщепление электронных уровней отдельных атомов, вызванное этими полями, отчасти отличаются для разных атомов. Поэтому вырождение может сниматься, и часто более правильно рассматривать электроны связанными с отдельными атомами. Тепловое движение приводит к тому, что часть внешних электронов атомной оболочки переходит в свободное состояние.

Наличие дырочной проводимости в жидких полупроводниках показывает, что это явление характеризует не только периодическую структуру кристалла. Полная аналогия, существующая между свойствами твердых и жидких электронных полупроводников, требует совместного изучения обоих состояний. Наши наблюдения показали, что в твердых полупроводниках представление об электронах, не связанных с отдельными атомами, иногда

лучше описывает физическое явление, чем квантовая теория обобщенных электронов периодической решетки. Одно из этих представлений хорошо описывает предельный случай металлов, в то время как другое — предельный случай изоляторов. Для полупроводников же обе картины отражают различные аспекты наблюдаемых явлений. В некоторых материалах преобладает один из них, в других — иной.

ЖИДКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

До последнего времени электронная проводимость жидкостей была очень мало изучена. Это было связано с двумя обстоятельствами: экспериментальными трудностями и отсутствием квантово-механической теории электронных свойств в жидкостях. Последнее обусловлено тем фактом, что современная теория кинетических электронных процессов основывается на одноэлектронном приближении и предполагает наличие периодического поля кристаллической решетки.

В настоящее время существование электронной проводимости в жидкостях установлено вне всяких сомнений. Можно сослаться на эксперименты, связанные с электронными импульсами в жидком аргоне [113—115]. Этот вывод подтверждается также наблюдениями, относящимися к свойствам растворов щелочных металлов в аммиаке, упомянутыми выше [54—59, 116], электропроводностью жидких металлов [21, 71] и электрическими свойствами многих интерметаллических соединений и полупроводников, рассматриваемых в этой главе [12—43, 45, 117].

Решающую роль в определении электрических свойств играет ближний порядок, под которым мы будем понимать: 1) химическую природу атомов, 2) геометрию их взаимного расположения и 3) абсолютное расстояние между ними. Все эти факторы определяют природу химической связи.

Можно думать, что процесс плавления оказывает наиболее заметное влияние на электропроводность таких веществ, у которых имеется достаточно обширная система гомополярных связей в кристаллической решетке. Особыми свойствами гомополярной связи являются ее направленность и насыщенность. При плавлении указанные свойства в значительной степени должны быть утрачены, а это приведет к изменению электрических свойств и даже к разрушению и перестройке структуры. В то же время при плавлении можно ожидать последующих изменений в характере связи. Во-первых, поскольку плавление разрушает упорядоченную решетку и нарушает или изгибает направленные ковалентные связи, оно должно приводить к переходу в металлическое состояние с соответствующим увеличением координационного числа. Металлическое состояние стабильно даже при хаотическом, «газообразном» типе ближнего порядка, если только расстояния между атомами достаточно малы. Переход в металлическое со-

стояние, следовательно, сохраняется при дальнейшем нагревании. Во-вторых, тепловое расширение с увеличением нагревания должно в итоге привести к такому уменьшению взаимодействия электронных оболочек соседних атомов, что атомы станут изолированными и вещество перейдет из металлического в диэлектрическое состояние. Изменение такого рода возможно всегда. Анализ его дается в статье Я. Б. Зельдовича и Л. Д. Ландау [118], в которой рассматривается возможность такого перехода вплоть до критической точки.

Третий тип изменений, который можно ожидать при плавлении в случае значительного разрушения первоначальной структуры, связан с локализацией электронов либо около группы атомов (образование молекул), либо около отдельных атомов (образование атомов или ионов). Связь между такими атомами или молекулами будет кулоновской для ионов и вандерваальсовской — для молекул. Дальнейший нагрев жидкости с ее соответствующим расширением приведет к усиливающейся изоляции молекул или атомов (и ионов), т. е. система становится стабильной при дальнейшем нагревании. Осложнения возможны лишь при температурах, при которых начинается процесс диссоциации молекул.

Изменения могут быть постепенными; это и в самом деле наблюдается в некоторых случаях. Если в фазе непосредственно после плавления ближний порядок таков, что сохраняется взаиморасположение атомов, соответствующее структуре твердого кристалла, то изменения электрических свойств незначительны. Однако при дальнейшем нагревании может оказаться, что ближний порядок в жидкости перейдет в какой-то иной устойчивый вариант. Если это состояние является металлическим, то нагревание первоначально образовавшейся жидкости будет увеличивать число свободных электронов. Электропроводность ее будет также увеличиваться, приближаясь к электропроводности металла. Если же это состояние соответствует молекулярной или атомной структуре, то сопротивление жидкости все время будет оставаться большим, как это имеет место в случае диэлектриков или полупроводников с низкой проводимостью. Примеры таких процессов будут приведены ниже.

Надо иметь в виду, что, наряду с упомянутыми типичными случаями, могут встречаться и более сложные, носящие характер промежуточных. Анализ типичных элементарных ситуаций может служить отправным пунктом для исследований более сложных случаев. Поэтому мы будем давать оценку экспериментальных данных в соответствии с основными типами полупроводников.

Существование электронной проводимости в расплавленных металлах и полупроводниках можно считать фактически доказанным. Экспериментальный материал, рассматриваемый ниже, в основном относится к электропроводности групп веществ в жидком и твердом состояниях. Рассмотрение ведется на основе наличия связей между химическим составом и структурой твердых тел

и жидкостей и их электрическими свойствами. Для того чтобы охарактеризовать структуру жидкостей, необходимо не только представлять преобладающее (среднее) взаимное расположение атомов и соответствующие средние расстояния между ними, но и учитывать их действительную конфигурацию, являющуюся следствием ближнего порядка, поскольку эта конфигурация однозначно определяет характер жидкости.

Мы представляем экспериментальный материал, преследуя определенную цель — дать анализ его в соответствии с природой химической связи. Особое внимание отводится группе веществ с кристаллической решеткой типа алмаза и цинковой обманки, а также веществам с линейной системой гомополярных связей. Эти вещества привлекают наше внимание не только потому, что они принадлежат к группе материалов, имеющих широкое техническое применение, но и потому, что на их примере ясно видно соотношение между структурой и электрическими свойствами. Мы попытаемся показать это в конце статьи.

Оксиды и сульфиды металлов

Хорошо известно, что подавляющее большинство кристаллических оксидов и сульфидов являются электронными полупроводниками. Большинство из них имеет чрезвычайно высокие точки плавления и обладает при этих температурах высоким давлением паров. Эти обстоятельства препятствуют широкому изучению их электрических свойств в жидком состоянии.

До недавнего времени проводилось исследование электрических свойств жидких оксидов и сульфидов металлов, причем обычно предполагалось, что все эти вещества являются ионными проводниками и что электронная проводимость у них практически отсутствует. Эти соображения подтверждались многочисленными исследованиями по электропроводности жидких стекол [37, 119], у которых не было обнаружено признаков электронной проводимости.

По мере того как увеличивался ряд исследованных жидких оксидов и сульфидов металлов, были обнаружены вещества с заметной долей электронной проводимости, и было показано, что в некоторых оксидах [12, 13, 20, 21, 29, 34, 40, 120] и сульфидах [12, 13, 20, 21, 24, 35, 43, 44] металлов в жидком состоянии проводимость носит преимущественно электронный характер.

Значение электропроводности является одним из лучших признаков электронной проводимости. Подвижность ионов никогда не превышает 10^{-3} см²·в⁻¹·сек.⁻¹. Поэтому, если ионы присутствуют в жидкости, ионная электропроводность не может превышать 5 ом⁻¹·см⁻¹. В самом деле, во всех случаях, когда имеются основания предположить существование электролитической проводимости в веществе, эксперимент дает величину, которая не превышает 5 ом⁻¹·см⁻¹ (см., например, рис. 2). Таким образом, все жидкие проводники с $\sigma > 10$ ом⁻¹·см⁻¹ должны об-

ладать преимущественно электронной проводимостью. В силу этого должен быть сделан вывод, что электронной проводимостью обладает ряд жидких металлических окислов и сульфидов, которые уже были исследованы. К их числу относятся $\text{FeO—Cu}_2\text{O}$, $\text{FeS—Cu}_2\text{O}$, CuS .

Наличие заметной доли электронной проводимости в таких жидкостях также подтверждается исследованием чисел переноса (доли ионной составляющей проводимости) и химической активности при плавлении. Особенно хорошо это показано в случае CuS [43, 44].

Сравнение температурных зависимостей электропроводности в материалах с ионной и электронной проводимостью также позволяет судить о различии между ними. Электропроводность стекол значительно изменяется с температурой в области размягчения. Это соответствует большим изменениям вязкости, с которой непосредственно связана ионная проводимость. Вязкость большинства других расплавленных электролитов очень мало меняется с температурой. Это приводит к малой температурной зависимости ионной проводимости (если при этом степень диссоциации соединения незначительно меняется с температурой). Примером этого может служить проводимость галогенов щелочных металлов. На рис. 2 приведены температурные зависимости их электропроводностей как в твердом, так и в жидком состояниях. В твердом состоянии ионная проводимость всех этих веществ резко увеличивается с температурой, тогда как в жидком она остается почти постоянной. С другой стороны, при сохранении ближнего порядка в процессе плавления электронная проводимость в жидкости возрастает с температурой приблизительно так же, как и в твердом состоянии.

Наконец, данные об изменении термоэдс при плавлении также позволяют различать электронный и ионный характер проводимости [18, 23, 25, 27, 35]. К сожалению, измерения эффекта Холла для такого типа жидких полупроводников еще не выполнены. Такие измерения должны дать ценную информацию о законах электронной проводимости в расплавах.

Анализ всего сочетания свойств жидких окислов и сульфидов позволил ряду исследователей сделать вывод о доминирующей роли электронной проводимости у следующих веществ: Tl_2S [12, 13, 20, 98], Bi_2O_3 [12, 13, 20], V_2O_5 [21, 34], Sb_2S_3 [21], $\text{FeS—Cu}_2\text{S}$

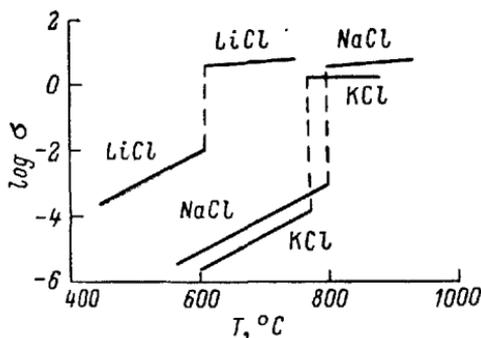


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости LiCl , NaCl , KCl в твердом и жидком состояниях.

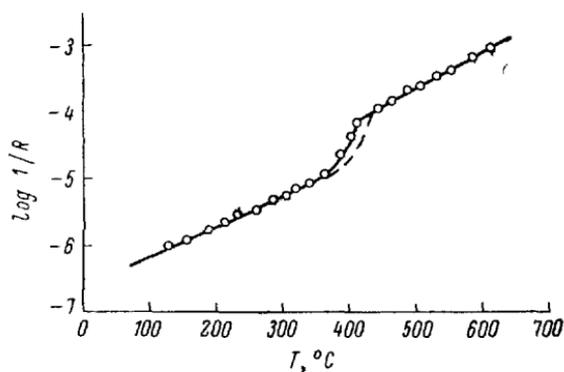


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости жидкого и твердого TlS_2 в относительных единицах [20]. †

Рис. 4. Температурная зависимость проводимости Bi_2O_3 в относительных единицах [20].

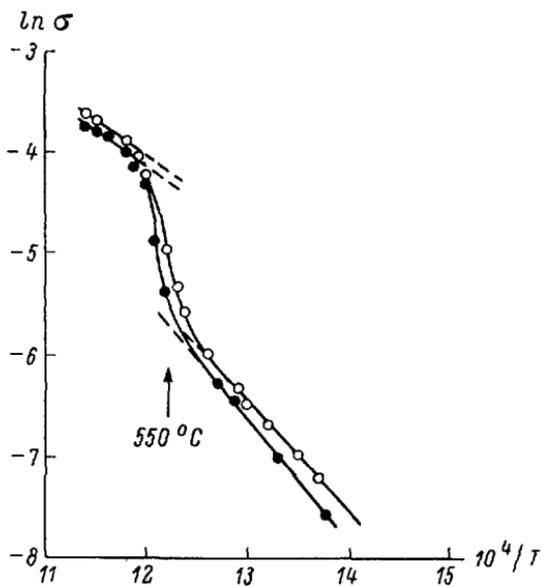
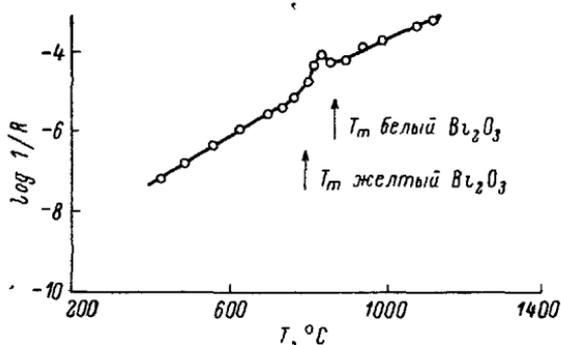


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности двух образцов Sb_2S_3 (разной степени очистки) в твердом и жидком состояниях (σ , $om^{-1} \cdot cm^{-1}$, T , °К) [21].

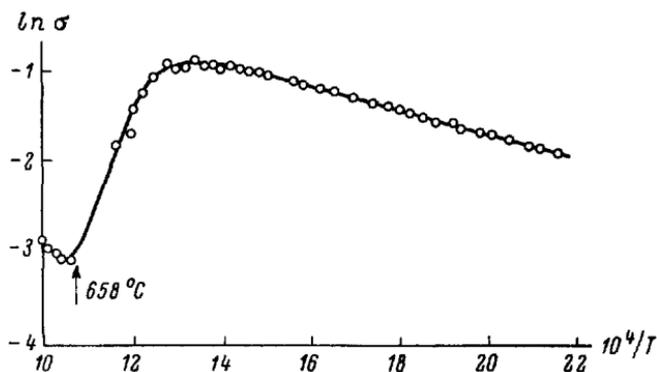


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности V_2O_5 в жидком и твердом состояниях (σ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, T , $^{\circ}\text{К}$) [21].

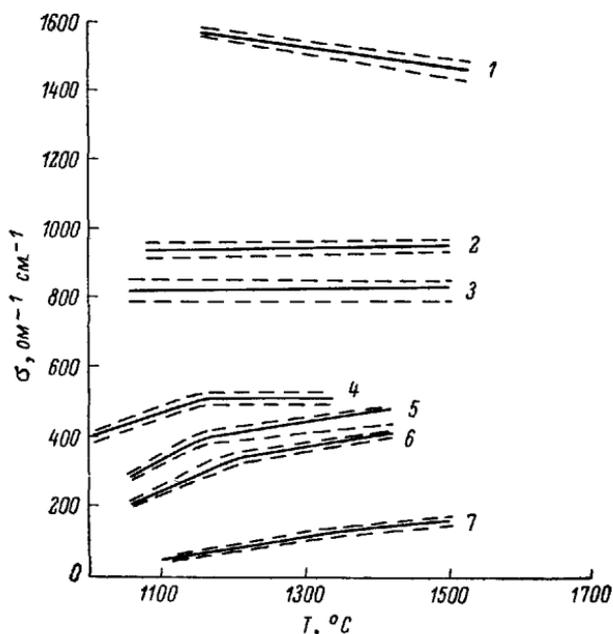


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности системы $\text{FeS}-\text{Cu}_2\text{S}$ в жидком состоянии [35].

1 — FeS ; 2 — 25% Cu_2S , 3 — 35% Cu_2S ; 4 — 50% Cu_2S ,
5 — 65% Cu_2S , 6 — 75% Cu_2S , 7 — Cu_2S .

[35], $V_2O_5-Fe_2O_3$ [34], V_2O_5-CuO [34], $V_2O_5-CaO-Fe_2O_3$ [34], Cu_2O [120], $FeO-Li_2O$ [40, 121], $FeO+5\% MnO$ [29], CaO [29], TiO_2 [29], Al_2O_3 [29].

Однако детальный разбор свойств электронной и ионной проводимости не был сделан. Его проведение составляет одну из задач, которая должна быть решена в целях лучшего понимания законов, описывающих проводимость в жидких сульфидах и окислах.

Несмотря на то что проводимость жидких окислов и сульфидов может принимать довольно большие значения, как это имеет место, например, в случае Fe_2O_3 , FeS и Cu_2S (рис. 7—10), ни у одного из перечисленных веществ значение проводимости не дости-

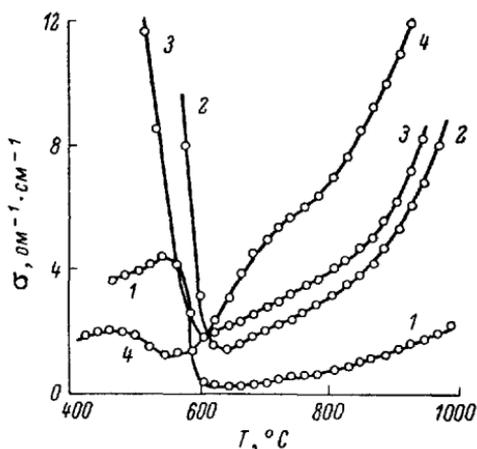


Рис. 8. Температурная зависимость электропроводности системы V_2O_5-CuO в твердом и жидком состояниях [34].
1 — 10% CuO ; 2 — 30% CuO ; 3 — 40% CuO ;
4 — 50% CuO .

гает величины, характерной для металлов, т. е. у этих веществ не может быть осуществлен переход к металлической связи, хотя это иногда и предполагается [35]. Однако в области достаточно высоких температур многие окислы и сульфиды диссоциируют. В этом случае достигается состояние равновесия, при котором система состоит из двух различных окисных фаз. Такая ситуация возникает в системе $Cu-O_2$ [120]. Естественно, что подобный случай и переходная ситуация требуют особого изучения.

Некоторые наиболее характерные результаты исследования проводимости жидких окислов и сульфидов металлов представлены на рис. 3—10.

Результаты измерений для Tl_2S , Bi_2O_3 и Sb_2S_3 приведены на рис. 3, 4, 5. Из этих данных следует, что процесс плавления Tl_2S , Sb_2S_3 и Bi_2O_3 в основном не меняет величину их удельных

сопротивлений, а также характер поведения температурных зависимостей. Все три вещества в жидком состоянии ведут себя

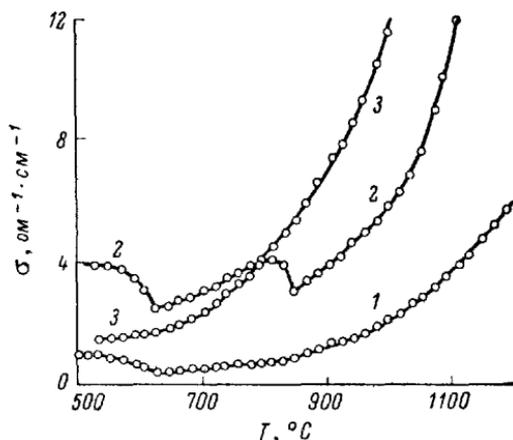


Рис. 9. Температурная зависимость электропроводности в расплаве системы $V_2O_5-Fe_2O_3$.

Кривым 1—3 отвечает 15, 19,4 и 30,5% Fe_2O_3 , соответственно [34].

так же, как обычные проводники. Конечно, необходимо рассматривать зависимость удельного сопротивления не только от подвижности носителей, но и от их концентрации. При этом условии корректный анализ этих результатов, однако, затруднен. Тщательное изучение удельного сопротивления и термоэдс трехокси висмута вплоть до температуры $720^\circ C$ проведено Менсфилдом [122]. Его результаты свидетельствуют о том, что при температурах ниже $500^\circ C$ преобладает электронная проводимость и что ее вклад в общую проводимость увеличивается с ростом температуры. Таким образом, можно сделать вывод, что при температурах в районе точки

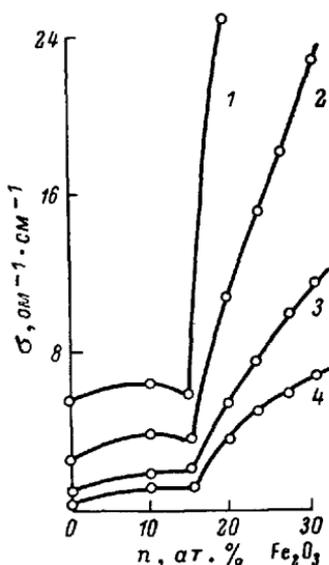


Рис. 10. Изотермическая проводимость для системы $V_2O_5-Fe_2O_3$.

Кривым 1—4 отвечает 1200, 1100, 1000, $900^\circ C$, соответственно [34].

плавления и ниже ее проводимость Bi_2O_3 носит, в основном, электронный характер. Маловероятно, чтобы температурная за-

висимость удельного сопротивления Tl_2S , Bi_2O_3 и Sb_2S_3 обуславливалась только температурной зависимостью подвижности. Большинство исследованных расплавов сульфидов и окислов металлов ведут себя, как нормальные полупроводники, и обладают отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. Энергия активации после плавления оказывается приблизительно такой же, что справедливо и для сопротивления. Этот тип изменения электрических свойств при плавлении найден и у большинства сульфидов и окислов, но иногда имеет место более заметный вклад ионной проводимости.

Ниже мы увидим, что еще один ряд веществ сохраняет после плавления температурную зависимость удельного сопротивления, характерную для полупроводников, и что класс жидких полупроводников может быть значительно расширен.

Вещества со структурой алмаза и цинковой обманки

Особенно сильное изменение электрических свойств при плавлении можно ожидать у веществ с гомополярной связью в кристаллической решетке. Действительно, присущие гомополярной связи насыщенность и направленность должны легко разрушаться при плавлении, а это приведет к изменению электрических свойств. Укажем в связи с этим на экспериментальные данные по проводимости жидкого германия, кремния, $CdTe$, $HgSe$, $HgTe$, $InSb$, $GaSb$. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют данные о проводимости в жидком состоянии других веществ со структурой алмаза или цинковой обманки.

Как известно, кремний и германий кристаллизуются в решетке типа алмаза, а $CdTe$, $HgSe$, $HgTe$, $GaSb$ и $InSb$ — в решетку типа цинковой обманки. Предполагается, что в кристаллах этих веществ химическая связь носит в известной степени ковалентный характер. К тому времени, когда заинтересовались жидкими состояниями этих соединений, были известны только данные, относящиеся к непосредственному исследованию структуры жидкого германия [123] и жидкого $InSb$ [124] с помощью рентгеновских лучей. В качестве характерных параметров, фиксирующих изменение ближнего порядка, могут служить плотность и коэффициент теплового расширения.

Специалисты по рентгеновским лучам считают [125], что «. . . точные измерения удельного веса почти так же важны для суждения о структуре жидкостей, как и тщательные рентгеновские исследования». Хотя мы и не разделяем эту точку зрения, представляющуюся нам слишком категорической, тем не менее мы считаем, что данные о плотности веществ в твердом и жидком состояниях и коэффициенте температурного расширения могут рассматриваться в качестве серьезного основания для суждения о характере изменений в геометрии ближнего порядка при плавлении. Изменение коэффициента температурного расширения в твердом

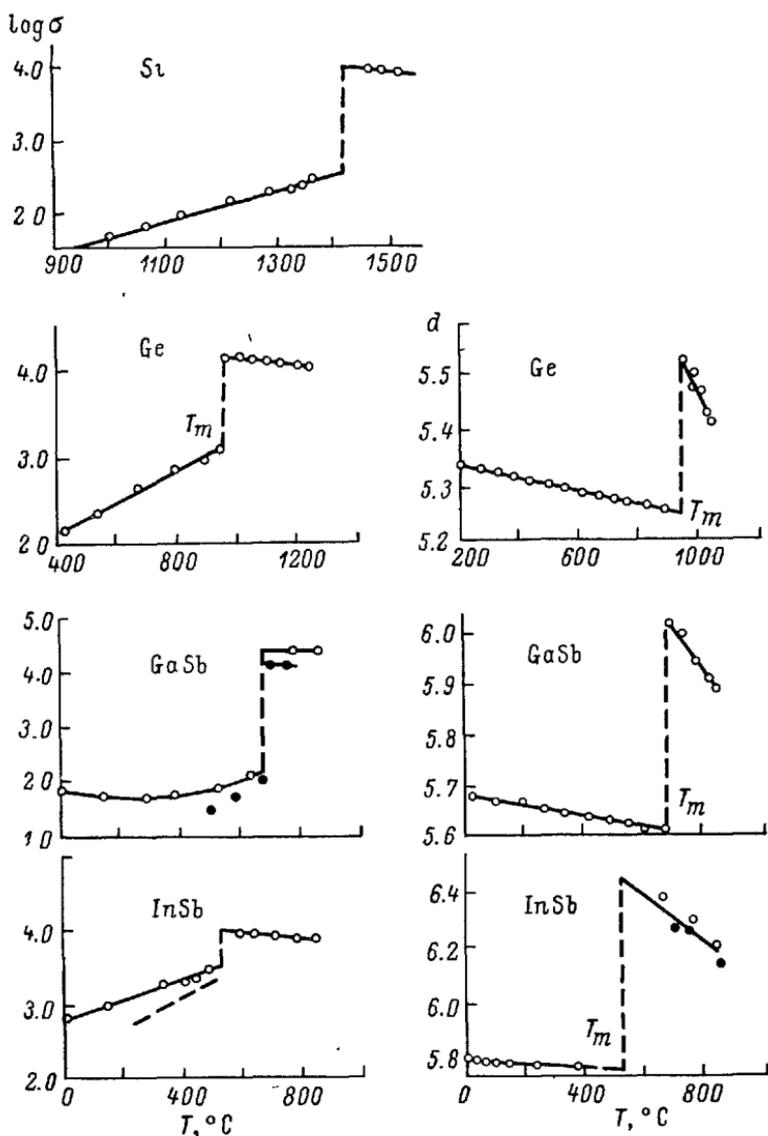


Рис. 11. Температурная зависимость электропроводности (σ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и плотности (d , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$) кремния, германия, GaSb и InSb в твердом и жидком состояниях (T , $^\circ\text{C}$) [12—17]).

теле долгое время использовалось как один из лучших методов изучения превращений в твердом веществе при изменении температуры.

На рис. 11—14 приведены результаты измерений электропроводности, эффекта Холла и плотности германия, кремния, GaSb, InSb, HgTe, HgSe и CdTe в жидком состоянии.

Хотя в твердом состоянии все перечисленные выше вещества имеют подобную структуру и характер химической связи, при плавлении обнаруживается большое разнообразие в изменении их свойств. Можно подчеркнуть, что отступление от стехиометрического состава и наличие примесей других элементов в твердом состоянии существенно влияет на электрические свойства полупроводников, но, как правило, слабо сказывается на характере изменения этих свойств при плавлении (см. рис. 13). Этот вывод подтверждается всеми результатами, полученными к настоящему времени. Для первых четырех веществ (кремния, германия, GaSb, InSb) плавление сопровождается резким увеличением электропроводности. У кремния электропроводность увеличивается в 30 раз, у германия — в 15. Абсолютное значение электропроводности у всех этих веществ в жидком состоянии того же порядка, что и у обычных жидких металлов, т. е. около $10\,000\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Таким образом, судя по электрическим свойствам, характер химической связи у них меняется от гомополярного на металлический. Температурная зависимость сопротивления этих жидкостей также находится в согласии с коэффициентом температурного расширения металлов. Данные Буша и Фогта [126] по эффекту Холла (см. рис. 14) в жидком InSb и результаты А. И. Блум [127] по термоэдс InSb, GaSb и германия свидетельствуют о том, что коэффициент Холла и термоэдс в этих жидкостях имеют значения того же порядка, что и металлы. Увеличение плотности при плавлении у этих трех веществ и кремния находится в согласии с изменением их электрических свойств. В добавление к этому, данные по рентгеновским исследованиям германия [123] свидетельствуют о том, что плавление сопровождается изменением координационного числа от 4 в твердом состоянии до 8 — в жидком. Аналогичные результаты были получены у жидкого сплава кремний—германий [131]. У InSb координационное число увеличивается от 4 до 6 [124].

Итак, у этой группы веществ при плавлении увеличивается координационное число, а гомополярный характер химической связи меняется на металлический. В соответствии с этим, вышеупомянутые вещества в жидком состоянии обладают металлическим типом проводимости вместо полупроводникового типа, характерного для их твердой фазы. Отметим, что такие различия должны также приводить к существенным расхождениям в растворимости примесей в твердой и жидкой фазах.

Вещества группы $A_{II}B_{VI}$ со структурой цинковой обманки ведут себя по-разному. Одним из таких соединений является тел-

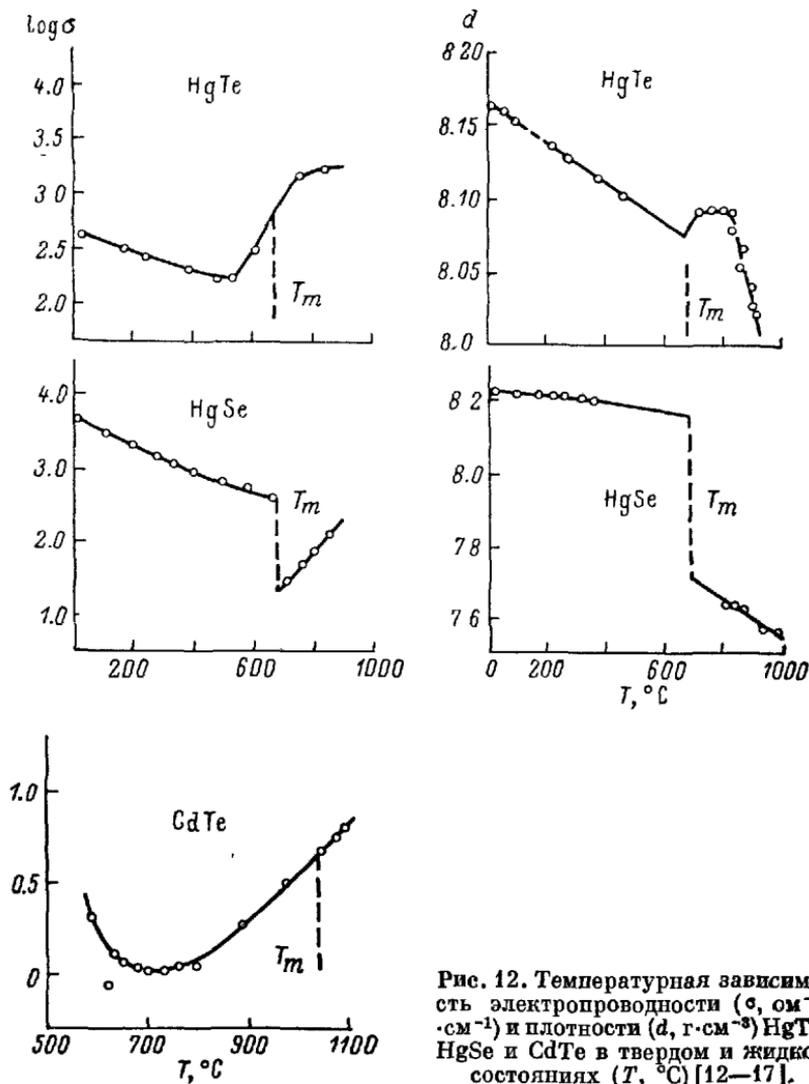


Рис. 12. Температурная зависимость электропроводности (σ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и плотности (d , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$) HgTe, HgSe и CdTe в твердом и жидком состояниях (T , $^{\circ}\text{C}$) [12—17].

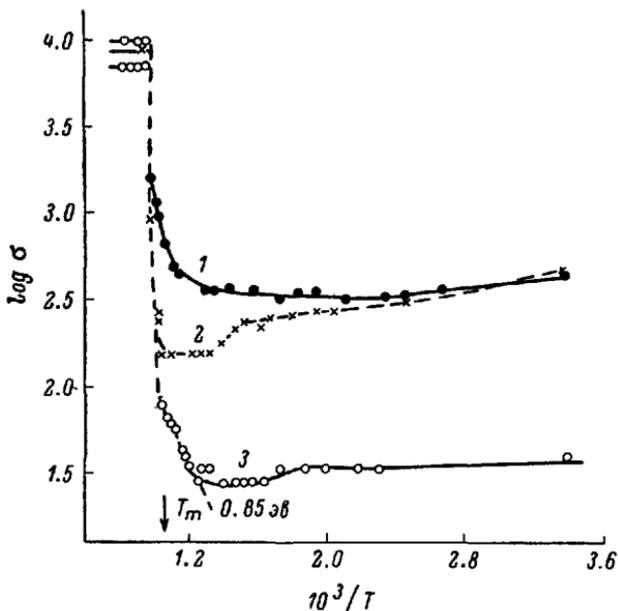


Рис. 13. Зависимость электропроводности (σ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) GaSb в твердом и жидком состояниях для образцов различной чистоты от температуры T ($^{\circ}\text{К}$) [13—20].

1 — сильно легированный p -GaSb; 2 — n -GaSb; 3 — слабо легированный p -GaSb.

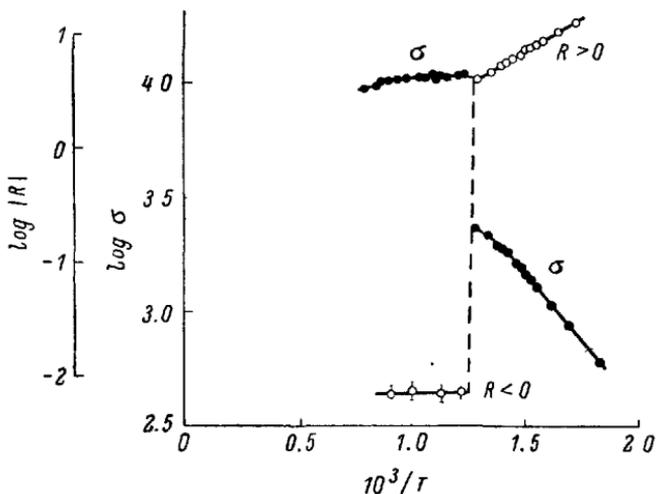


Рис. 14. Зависимость электропроводности (σ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и постоянной Холла (R , $\text{см}^3\cdot\text{а}^{-1}\cdot\text{сек.}^{-1}$) InSb в твердом и жидком состояниях от температуры T ($^{\circ}\text{К}$) [126].

$$\frac{\sigma_{\text{ж}}}{\sigma_{\text{т}}} = 0.24, \quad \frac{R_{\text{ж}}}{R_{\text{т}}} = +450, \quad \Delta E_{\text{тж}} = 0.47 \text{ эВ.}$$

лурид ртути. Вплоть до настоящего времени электрические и физические свойства, а также плотность этого вещества не изучались. Бриджмен [132] заметил, что HgTe является единственным соединением, объем которого увеличивается при его образовании из составляющих элементов. Другая особенность этого соединения заключается в том, что под влиянием давления в $10^4 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ оно разлагается с выделением некоторого количества ртути. Были изучены также электрические свойства и плотность HgTe , HgSe , CdTe в твердом и жидком состояниях [13,14, 16]. Результаты соответствующих измерений представлены на рис. 12.

Видно, что в твердом состоянии HgTe обладает «металлической» температурной зависимостью удельного сопротивления. Вообще говоря, соединение такого типа должно быть классифицировано как полупроводник, но, по-видимому, ширина запрещенной зоны у него мала. Кроме того, его довольно трудно получить в чистом виде. Как мы уже видели, наличие примесей не существенно для анализа характера влияния процессов плавления на электропроводность.

При плавлении HgTe его удельное сопротивление резко падает, и дальнейший нагрев приводит к быстрому уменьшению этой величины. Это соответствует сложному характеру изменения плотности данного соединения в жидком состоянии. Заметим, что при достаточно высоких температурах ($T > 800^\circ \text{C}$) удельное сопротивление расплавленного HgTe приближается к сопротивлению жидкой ртути и теллура.

Можно объяснить наблюдаемую температурную зависимость удельного сопротивления и плотности как результат известной диссоциации HgTe при плавлении с образованием раствора или смеси HgTe , ртути и теллура, где содержание ртути и теллура известно. Дальнейший подъем температуры приводит к быстрому разложению сохранившегося соединения HgTe , которое выражается в резком падении сопротивления. Итак, HgTe , этот своеобразный представитель соединений типа $A_{II}B_{VI}$, может служить примером вещества с чрезвычайно специфическим изменением свойств и структуры при плавлении.

Селенид ртути также обладает решеткой типа цинковой обманки. Электрические свойства и плотность его были рассмотрены в ряде статей [13—16]. Подвижность носителей тока в этом соединении около $7000 \text{ см}^2\cdot\text{в}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$.

Интересные аномалии наблюдаются в свойствах твердых растворов теллурида и селенида ртути [133]. Достижение носителями тока большой подвижности в этих твердых растворах существенно с точки зрения вопросов, обсуждаемых в данной статье. В растворе состава 40% HgTe —60% HgSe наблюдавшаяся величина подвижности оказалась равной $14\ 200 \text{ см}^2\cdot\text{в}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$.

Данные по температурной зависимости плотности и электропроводности представлены на рис. 12. Эти результаты свидетель-

ствуют о «металлическом» характере температурной зависимости сопротивления. По своей природе это соединение должно быть полупроводником, но, как и в HgTe , очевидно, оно имеет малую ширину запрещенной зоны. Получение исключительно чистого HgSe также связано с большими трудностями. В процессе плавления имеет место неожиданное увеличение удельного сопротивления в 20 раз. Выше точки плавления наблюдаемая температурная зависимость удельного сопротивления носит полупроводниковый характер, причем энергия активации $E=2.3$ эв.

По аналогии с селеном и теллуром (см. подраздел 4.3) можно предположить, что расплавленный HgSe имеет молекулярную структуру, но доля диссоциированных молекул в нем незначительна. Косвенным подтверждением этого служит тот факт, что HgSe испаряется почти без разложения. Разрушая структуру соединения, плавление приводит, во-первых, к неожиданному увеличению сопротивления в 20 раз и, во-вторых, к изменению металлического характера температурной зависимости сопротивления в твердом состоянии на полупроводниковый — в жидком состоянии. Характер изменения электропроводности HgSe при плавлении противоположен изменению электропроводности германия; ситуация здесь в некоторой степени подобна переходу от металлического к аморфному (или жидкому) селену. Плавление HgSe приводит к резкому уменьшению электропроводности и плотности. Отмеченное уменьшение плотности при плавлении подтверждает сделанное ранее предположение об изменении координационного числа. Это утверждение согласуется также с тенденцией ряда ртутных соединений к образованию структуры с малыми координационными числами. Примером этого может служить соединение HgS , родственное HgSe , и молекулярные кристаллы HgBr_2 и HgCl_2 . Известны две модификации HgS . Одна из них, метакиноварь, имеет кристаллическую структуру типа цинковой обманки, подобную структуре селенида ртути. Другая, киноварь, имеет искаженную решетку, в которой каждый атом ртути имеет два ближайших соседа. Существенно отметить, что при высоких температурах ($T > 400^\circ\text{C}$) метакиноварь превращается в киноварь, т. е., как и в HgSe , имеется налицо тенденция изменения координационного числа при нагревании от 4 до 2 (если оно лимитируется только ближайшими соседями). Обе модификации HgS различаются своими электрическими свойствами: метакиноварь является значительно лучшим проводником, чем киноварь. Другими словами, при неизменном составе уменьшение числа ближайших соседей ртути и серы приводит к уменьшению электропроводности вещества.

Нам кажется, что совокупность всех данных по электропроводности, плотности и свойствам других ртутных соединений с достаточной определенностью позволяет сделать вывод о том, что при плавлении HgSe число ближайших соседей уменьшается до 2 или, возможно, даже до 1 (молекулярная жидкость).

Теллурид кадмия $CdTe$ является также соединением типа $A_{II}B_{VI}$ и обладает структурой цинковой обманки. Как известно, теллурид кадмия является типичным полупроводниковым материалом [134, 135]. Из его положения в периодической таблице, а также из рассмотрения его физических свойств следует, что химическая связь в нем носит менее металлический характер, чем в $HgSe$ и $HgTe$. Интересно было выяснить, как это обстоятельство отражается на изменении электропроводности при плавлении.

Исследование электропроводности $CdTe$ методом вращающегося магнитного поля [20], выполненное по нашей просьбе Елпатовской, показало, что в жидком состоянии сильного увеличения металлических свойств $CdTe$ не наблюдается (см. рис. 12). Жидкий $CdTe$ имеет электропроводность приблизительно на два порядка ниже, чем жидкий металл. Температурный коэффициент сопротивления у жидкого $CdTe$ отрицательный, т. е. $CdTe$ сохраняет в жидком состоянии свои полупроводниковые свойства. Наличие примесей, в особенности высокое содержание кадмия и теллура, оказывает малое влияние на основные результаты, приведенные выше. Даже при этих условиях жидкий $CdTe$ имеет приблизительно такое же значение электропроводности.

Плавление $CdTe$ не переводит его в металлическое состояние. Температурная зависимость σ сохраняет при этом типично полупроводниковый характер. К тому же электропроводность в этом веществе едва меняется в процессе плавления. Поскольку не возникает сомнений относительно электронного характера проводимости в твердом состоянии и так как он не меняется при плавлении, то естественно допустить, что и в жидком состоянии $CdTe$ имеет электронную проводимость.

Таким образом, чем меньше выражен металлический характер связи в твердом состоянии у веществ типа $A_{II}B_{VI}$, тем в большей степени эти вещества сохраняют полупроводниковые свойства в жидкой фазе. Вероятно, что и у других соединений типа $A_{II}B_{VI}$ с кристаллической структурой типа цинковой обманки полупроводниковые свойства в жидком состоянии будут также сохраняться. Аналогичные выводы, вероятно, остаются в силе для некоторых соединений $A_{III}B_V$, обладающих структурой цинковой обманки.

Сохранение полупроводниковых свойств при плавлении группой веществ типа $A_{II}B_{VI}$, вероятно, также согласуется с явно выраженной тенденцией (по сравнению с веществами группы $A_{III}B_V$) к образованию «молекулярных» структур, которые особенно отчетливо видны в соединениях ртути ($HgSe$, $HgTe$).

Вещества с линейными системами гомополярной связи (теллур, селен, сера)

Электрические свойства и структура теллура, селена и серы в твердом и жидком состояниях были детально изучены в рабо-

тах [6, 7, 12—14, 18—20, 22—28, 30—33, 36, 38, 39, 41, 42, 117, 136—139].

Мы начнем с рассмотрения электрических свойств селена в жидком состоянии [12—14, 18—20, 22, 23, 28, 30, 32, 33, 36, 39, 41, 42, 136]. В приведенный список входят работы Борелиуса и его школы [22, 23]. В этих работах показано, что в сверхохлажденном жидком состоянии у селена явно проявляется характерная для полупроводников связь между электропроводностью и температурой. Это подтверждается более поздними исследованиями [28, 30, 32, 36]. Измерения проводились контактным потенциометрическим методом с использованием платиновых зондов вплоть до температуры 380°C. При плавлении кристаллического селена его сопротивление увеличивается скачком. Величина скачка сильно зависит от предварительной тепловой обработки селена, и в точке плавления сопротивление может увеличиваться в 30 000 раз.

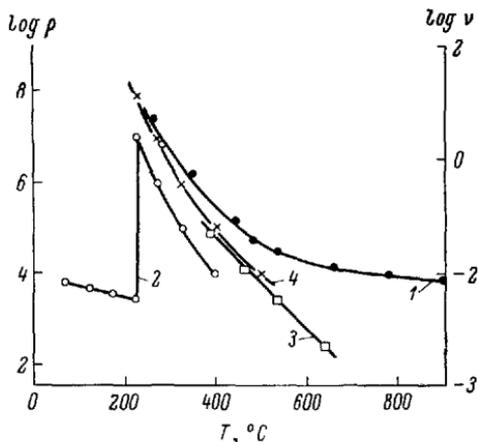


Рис. 15. Температурная зависимость кинематической вязкости ν (кривая 1) и удельного сопротивления ρ , ом·см) (кривые 2—4) селена.

1 — Блум и Регель, 2 — Борелиус; 3 — Пеллабон, 4 — Хенкельс

Сводка основных экспериментальных данных представлена на рис. 15, 16 и 23. Поскольку плотность кристаллического селена заметно уменьшается при плавлении (приблизительно на 13%), то представляется естественным

и такой же характер изменения его сопротивления.

Была также измерена термоэдс жидкого селена [23]. Оказалось, что ее знак, как и в твердом селене, соответствует дырочной проводимости. Величина и температурная зависимость термоэдс в жидком селене находятся в согласии с данными, относящимися к обычной теории полупроводников. Следовательно, селен представляет собой пример химического элемента, обладающего полупроводниковыми свойствами как в твердом, так и в жидком состояниях. Можно отметить, что полупроводниковые свойства оказываются даже более характерными для жидкого состояния, чем для кристаллического. Энергия активизации у селена в жидком состоянии равна 2.31 эв [22, 28, 32, 36, 41].

В работах Борелиуса [22, 23], в которых, помимо всего прочего, рассматривались электропроводность и термоэдс расплавленного селена, была выдвинута гипотеза о наличии у селена двух модификаций с различными физическими свойствами. Эта гипотеза

не была подтверждена в более поздних исследованиях Хенкельса [28, 36], посвященных электропроводности жидкого селена. Результаты Хенкельса оказываются в хорошем согласии с данными работы Пеллабона [41], который исследовал электропроводность селена в температурном интервале 390—690°C.

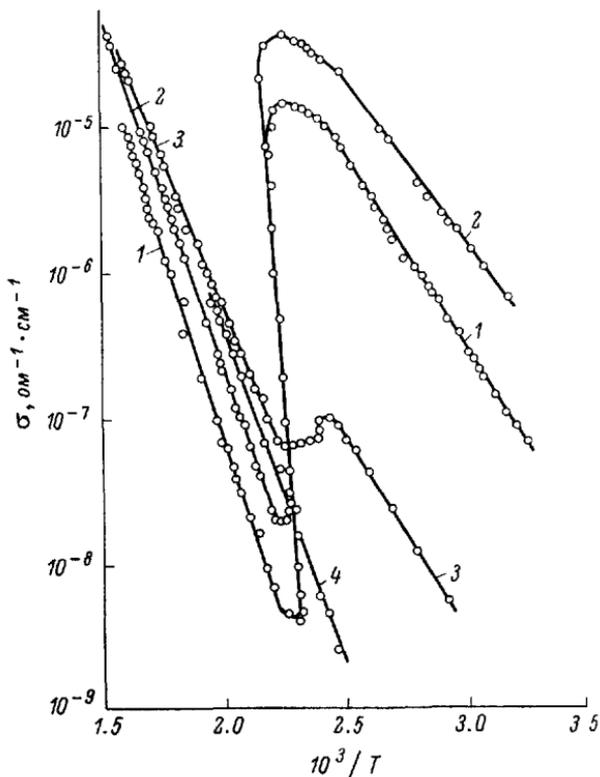


Рис. 16. Зависимость электропроводности селена в твердом и жидком состояниях от степени чистоты селена по отношению к кислороду в функции температуры T (°K) [32].

1, 2, 3 — образцы с разной степенью очистки от кислорода; 4 — максимальная степень чистоты. Скорость охлаждения — постоянна для всех образцов.

Изучение вязкости селена [19, 139] показало, что у него отсутствует максимум вязкости, подобный наблюдавшемуся в случае серы [140], где этот максимум служил доказательством разрушения кольцевой и перехода к цепочечной структуре. Более позднее исследование с помощью рентгеновских лучей [136] показало, что селен сохраняет в жидком состоянии молекулярную цепочечную структуру. Это вытекает из данных, указывающих на то, что селен должен быть отнесен к группе веществ, образующих после плавления молекулярную жидкость.

Изменение электрических свойств селена при переходе из твердого в жидкое состояние полностью соответствует его структурному изменению. Это прямо следует из данных по термоэдс для селена [23], свидетельствующих о том, что он является дырочным полупроводником как в твердом, так и в жидком состояниях. Плавление селена сопровождается резким увеличением его удельного сопротивления (рис. 15, 16, 23) — приблизительно в 30 000 раз. В то же время температурная зависимость сопротивления жидкого селена значительно сильнее, чем у твердого, т. е. энергия связи носителей тока увеличивается. Все эти факты находятся в хорошем согласии с тем, что связи между молекулами (цепями) селена оказываются ослабленными. Переход селена из аморфного (или сверхохлажденного) состояния [22, 32, 141, 142] в жидкое не сопровождается заметным изменением электропроводности, что находится в полном согласии с отсутствием структурных изменений. Таким образом, селен оказывается примером вещества, у которого существование электронной проводимости убедительно доказывается как в твердом, так и в жидком состояниях.

Теллур является еще одним элементом той же группы. В твердом состоянии он также обладает полупроводниковыми свойствами. В жидком состоянии у теллура исследовались электропроводность [12—14, 19, 20, 24, 26, 27], термоэдс, эффект Холла [18, 25, 27], температурная зависимость [143], плотность [33, 144], вязкость [19] и структура [117].

Наиболее важные его характеристики приведены на рис. 17—20.

Совокупность полученных данных указывает на то, что теллур в жидком состоянии вблизи точки плавления сохраняет свои полупроводниковые свойства [12—14, 19, 20, 33]. Только при нагревании свыше 550°C он становится практически жидким металлом [12—14, 19, 20, 27, 33, 38]. Изменение электрических свойств теллура при плавлении и последующем нагреве превосходно согласуется с данными по изменению структуры и характера связи [12, 13, 19, 27, 33, 117]. Плавление теллура сопровождается небольшими аномальными изменениями плотности (рис. 20). Вблизи точки плавления вязкость теллура сравнительно высока [19]. Это, вероятно, указывает на сохранение цепочечной структуры молекул теллура, наличие которой подтверждается рентгеновскими исследованиями [117]. Однако при достижении температур, лежащих за пределами точки плавления в интервале не более чем 10°C , вязкость жидкого теллура резко уменьшается и достигает значения, характерного для жидких металлов (рис. 20). Этот факт, несомненно, указывает на разрушение цепочечной структуры молекул теллура. Изменение электрических свойств теллура согласуется с этими структурными изменениями в жидкости. В самом деле, резкое уменьшение вязкости теллура совпадает с таким же резким падением удельного сопро-

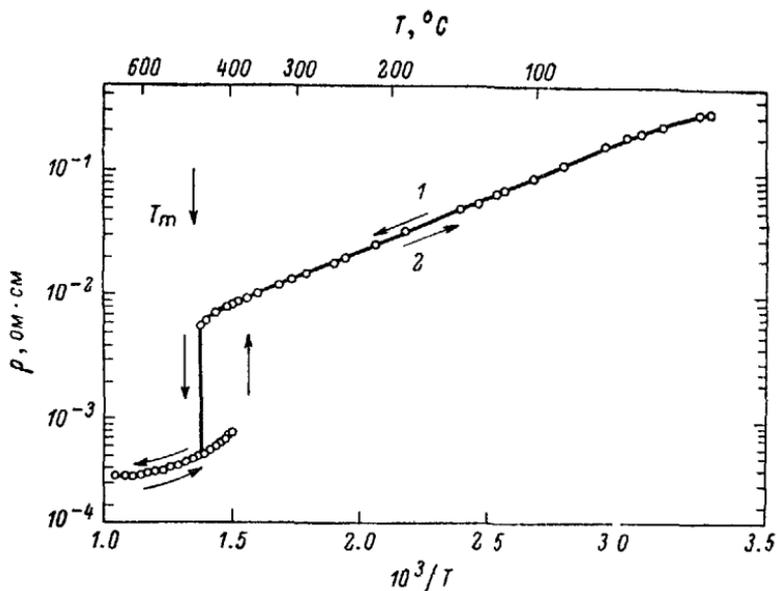


Рис. 17. Зависимость удельного сопротивления теллура в твердом и жидком состояниях от температуры T ($^{\circ}\text{K}$) [27].

1 — нагревание; 2 — охлаждение.

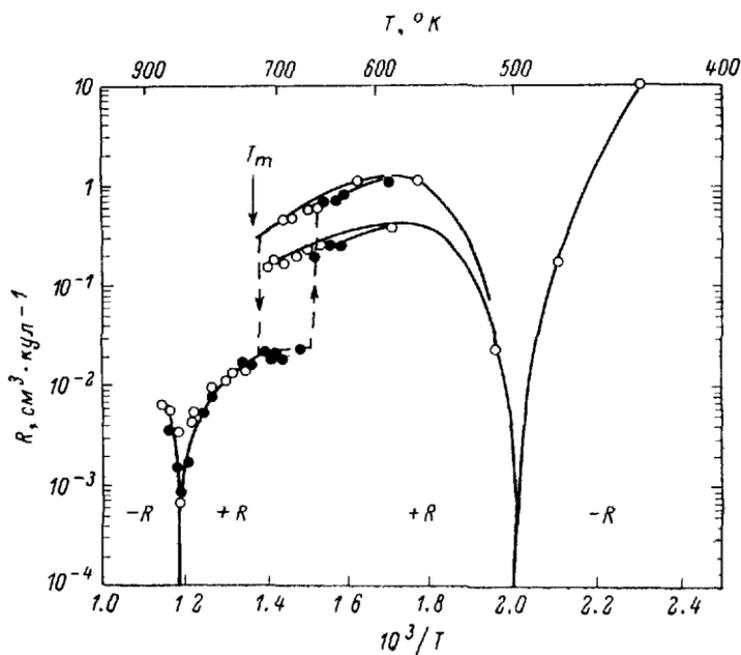


Рис. 18. Зависимость постоянной Холла теллура в твердом и жидком состояниях от температуры T ($^{\circ}\text{K}$) [27].

○ — нагревание; ● — охлаждение.

тивления [12—14, 19, 20 37]. При температурах выше 550°C коэффициент Холла и термоэдс уже достигают значения, характерного для многих жидких металлов. Быстрое изменение электрических свойств жидкого теллура в интервале температур $450\text{—}550^{\circ}\text{C}$ не соответствует поведению обычного полупроводника. В данном случае, по-видимому, необходимо учесть тот факт, что плавление частично разрушает цепочки и приводит к изменению преобладающего характера химической связи в теллуре [12—14,

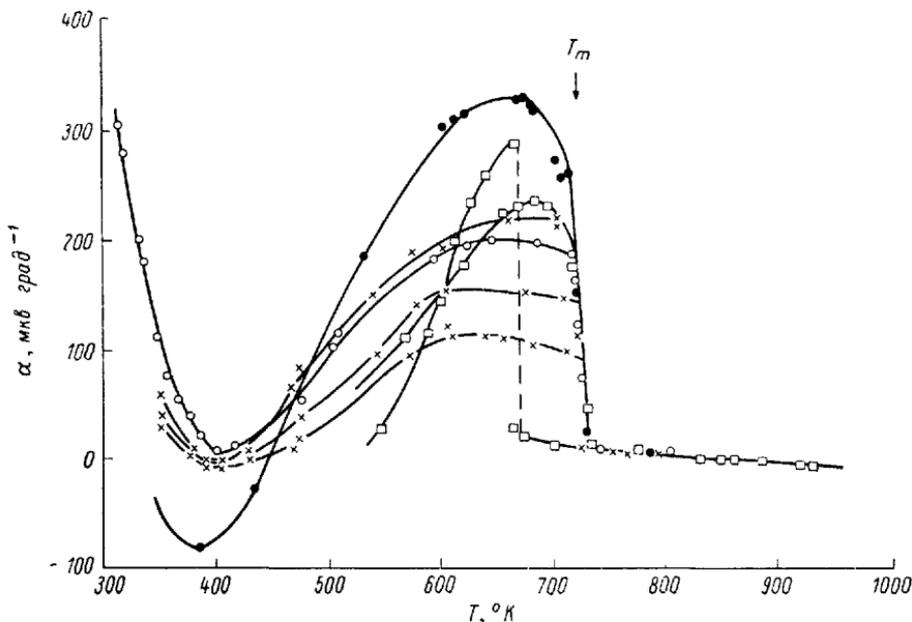


Рис. 19. Зависимость термоэдс α теллура в твердом и жидком состояниях [27].

19, 20, 27, 33, 38]. В работе Эпштейна, Фритцше и Ларк-Горвитца [27] оценивается влияние процессов разрушения цепочек теллура при температурах вблизи точки плавления. Структурные особенности жидкого теллура отражаются не только на вязкости теллура, но также и на плотности системы. Ее плотность мало меняется при плавлении и достигает максимального значения в жидком состоянии, которое соответствует структурному изменению при переходе к преимущественно металлическому состоянию. Этот размытый переход в электрических и структурных свойствах особенно хорошо виден в расплавленной системе теллур—селен [12—14, 18—20]. В расплаве теллур—селен, содержащем более чем 10% селена, этот интервал растягивается более чем на 100°C (рис. 21—23). Как это с очевидностью следует из данных по температурной зависимости электропроводности, вязкости и плотности, положение максимума по отноше-

нию к точке плавления сдвигается в область более высоких температур.

Здесь уместно упомянуть, что при измерениях электропроводности расплавленной системы Te-S , выполненных в узком интервале температур Краузом и Джонсоном [24], наблюдалось резкое уменьшение сопротивления при увеличении температуры.

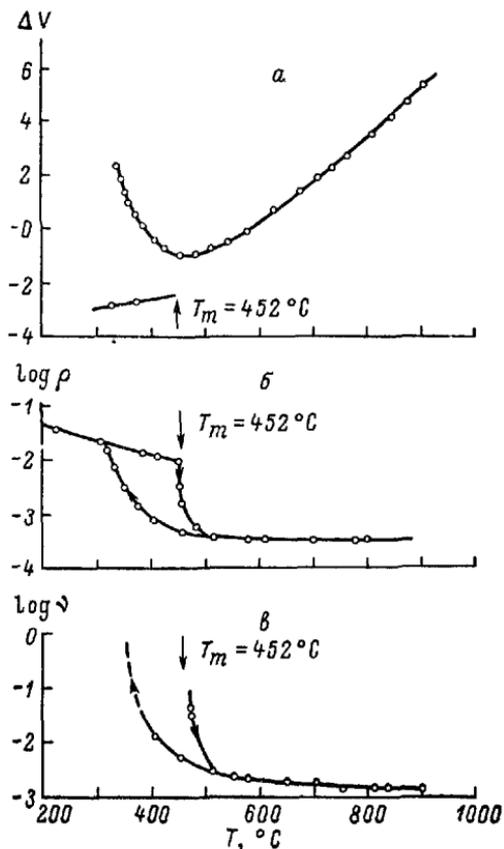


Рис. 20. Температурная зависимость объема (а), удельного сопротивления (ρ , ом·см) (б) и кинематической вязкости (ν , единицы CGS) (в) теллура [19, 33].

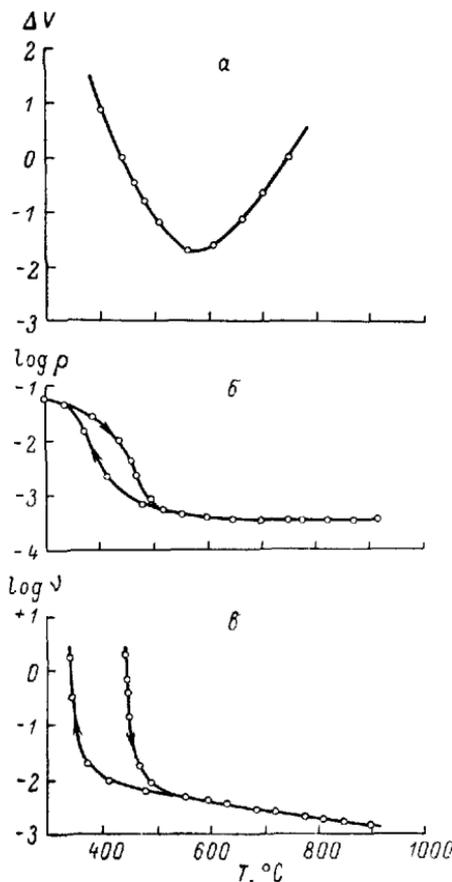


Рис. 21. Температурная зависимость объема (а), удельного сопротивления (ρ , ом·см) (б) и кинематической вязкости (ν , единицы CGS) (в) расплава 90 вес.% теллура + 10 вес.% селена [19, 33].

Так как системы качественно аналогичны, очень может быть, что изменение электропроводности с температурой, которое наблюдал Крауз только в очень малой области температур, будет иметь аналогичный характер и для более широкого температурного интервала (рис. 20—22). Возможно, что объяснение изме-

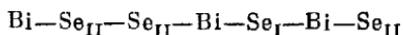
нения электропроводности системы Te-S с изменением состава и температуры аналогично сформулированному выше для системы Te-Se и теллура.

Не задерживаясь на подробном обсуждении свойств жидких смесей селен—теллур, мы только отметим, что исследовались они несколькими авторами [12—14, 18—20, 30, 31, 38]. Результаты,

полученные ими, показывают, что, в общем, электрические свойства при плавлении носят характер плавного перехода от селена к теллуру как в количественном, так и в качественном отношениях. Аномалии, наблюдаемые при малых концентрациях примесей [19], могут быть, по-видимому, объяснены особыми комбинациями атомов примеси, которые имеют заметное влияние на твердые растворы селена и теллура [138].

Вещества со слоистой структурой

В веществах со слоистой структурой имеется характерное различие между типом химической связи в слоях и между слоями. Типичными примерами веществ со слоистой структурой являются графит, CdI_2 и слюда. К этому типу могут быть также отнесены следующие вещества: NiTe_2 , CdTe_2 , FeTe_2 , Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$, Bi_2S_3 . Они имеют характерную структуру чередующихся слоев типа, например, такой:



(аналогично и у Bi_2Te_3). В то же время связи между слоями и

внутри слоев существенно различаются. Это обстоятельство отражается как на механических, так и на электрических свойствах этих веществ. Они являются полупроводниками. В твердом состоянии химическая связь у них имеет явно выраженный металлический характер; они сходны с металлами и по внешнему виду. До недавнего времени их электрические свойства были мало

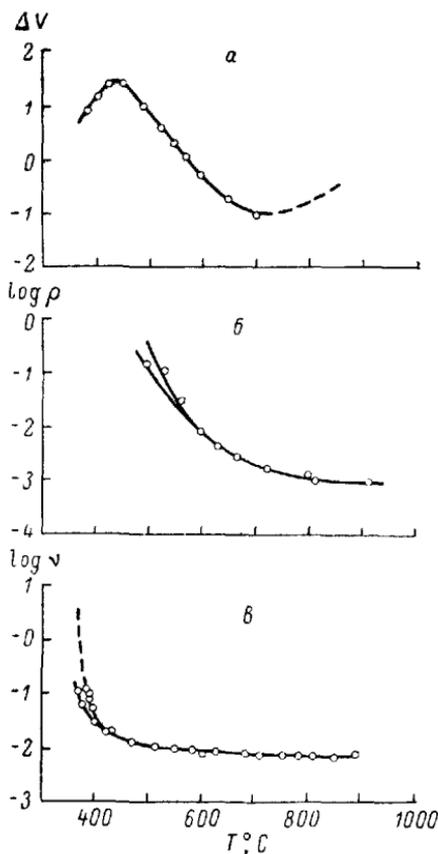


Рис. 22. Температурная зависимость объема (а), удельного сопротивления (ρ , ом·см) (б) и кинематической вязкости (ν , единицы CGS) (в) расплава 70 вес. % теллура + 30 вес. % селена [19, 33].

изучены. Наиболее подробно исследованы свойства Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 ; в [53, 145, 146] рассматривались особенности химической связи и возможности практического использования термоэлектрических свойств этих полупроводников.

Из данных, приведенных на рис. 24 и 25, где представлены результаты измерений электропроводности Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 [12, 13, 20], видно, что вплоть до температуры 600°C у Bi_2Se_3 и 250°C у Bi_2Te_3 электропроводность образцов примесная. Ее темпера-

турная зависимость имеет металлический характер и обусловлена уменьшением подвижности с увеличением температуры. При более высоких температурах, когда начинает проявляться собственная проводимость, знак температурного коэффициента меняется. Образцы различной чистоты дают различные области примесной проводимости. Характер изменения электропроводности образца при плавлении в то же время остается неизменным. Для Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 характерно увеличение электропроводности при плавлении. Однако в жидком состоянии вблизи точки плавления электропроводность их не достигает величин, свойственных жидким металлам, а примерно на порядок меньше. Температурный коэффициент сопротивления в жидком состоянии отрицателен, т. е. имеет полупроводниковый характер. Эти обстоятельства позволяют заключить, что у жидких Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 вблизи точки плавления

гомополярные связи сохраняются больше и что эти связи разрушаются при нагреве расплава до более высоких температур. Надо ожидать, что при достаточном нагреве система переходит в состояние, в котором связи носят преимущественно металлический характер. Таким образом, хотя жидкие Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 являются полупроводниками в окрестности точки плавления, так же как и в твердом состоянии, при дальнейшем нагреве они переходят в металлическое состояние, что уже наблюдалось у теллура (или в еще большей степени — у сплава теллур—селен). Избыток висмута, теллура или селена может затемнить эту кар-

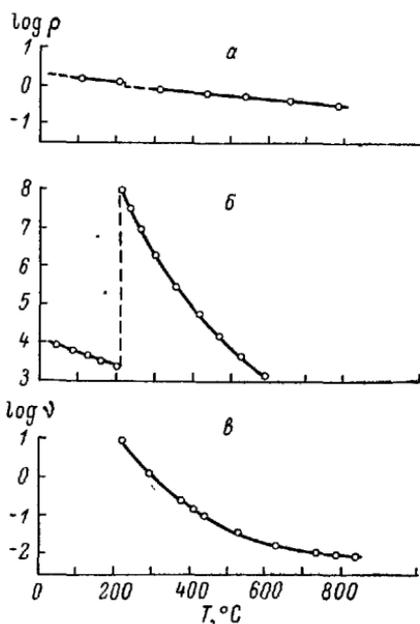


Рис. 23. Температурная зависимость удельного сопротивления (ρ , ом-см) расплава 30 вес.% теллура + 70 вес.% селена (а); удельного сопротивления селена (б) и кинематической вязкости (ν , единицы CGS) (в) селена [19, 33].

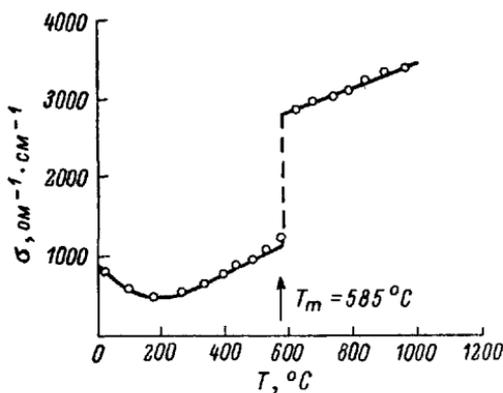


Рис. 24. Температурная зависимость электропроводности Bi_2Te_3 (стехиометрический состав) в твердом и жидком состояниях [12, 20].

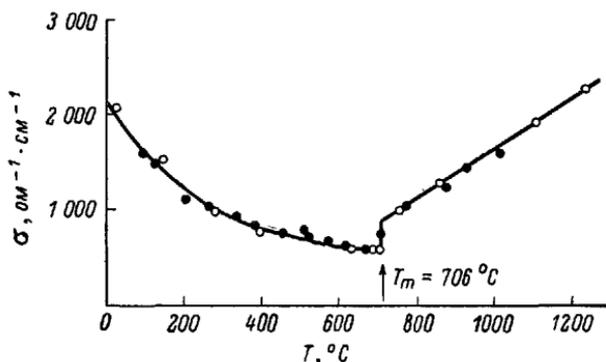


Рис. 25. Температурная зависимость электропроводности Bi_2Se_3 (стехиометрический состав) в твердом и жидком состояниях [12, 20].

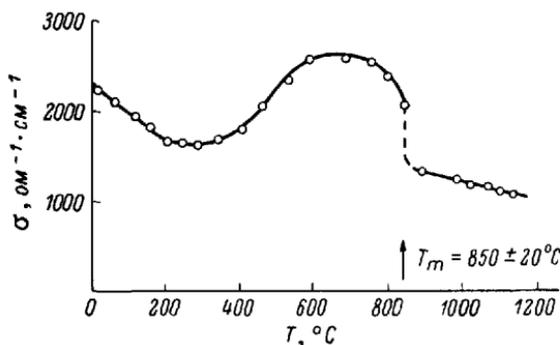


Рис. 26. Температурная зависимость электропроводности NiTe_2 в твердом и жидком состояниях [20].

тину увеличением примесной квазиметаллической проводимости, но не изменить общего характера явления.

При плавлении NiTe_2 , CoTe_2 и FeTe_2 [20] не образуется жидкость с чисто металлическими свойствами. Электропроводности

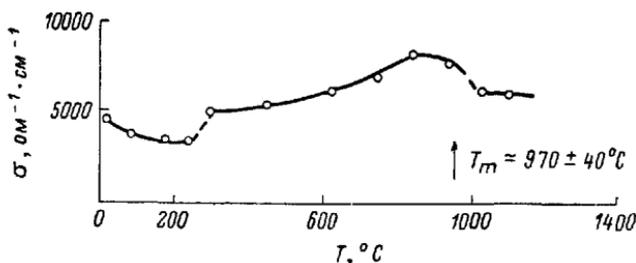


Рис. 27. Температурная зависимость электропроводности CoTe_2 (приблизительно стехиометрический состав) в твердом и жидком состояниях [20].

таких жидкостей приблизительно на порядок ниже проводимости, типичной для жидких металлов (рис. 26—28). Кроме того, нагревание не приводит к быстрому разрушению остатков неметаллических связей молекул, как это происходит в случае с теллуrom. Сложный вид температурной зависимости электропроводности,

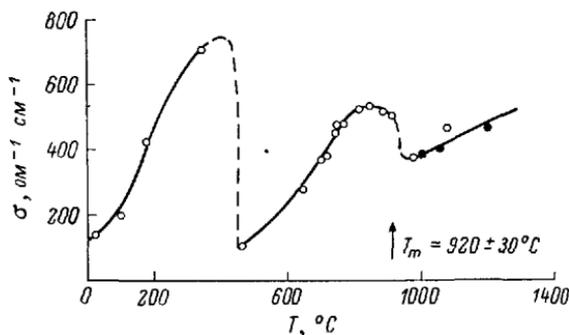


Рис. 28. Температурная зависимость электропроводности FeTe_2 (приблизительно стехиометрический состав) в твердом и жидком состояниях [20].

видимо, связан с наличием структурных превращений, особенно вероятных у FeTe_2 .

В заключение отметим, что, хотя прямые данные по электропроводности CdI_2 и слюды в жидком состоянии отсутствуют, можно предположить с достаточной уверенностью, что плавление их не приводит к переходу в металлическое состояние. Следовательно, в веществах со слоистой структурой характер изменения электропроводности в формальном отношении оказывается зависящим от химического состава.

Вещества со структурой NaCl

PbTe, PbSe и PbS относятся к полупроводниковым материалам, имеющим большое практическое значение. Все они имеют структуру типа NaCl. На рис. 29 и 30 представлены результаты измерений электропроводности PbTe и PbSe. У этих двух веществ вплоть до 760 и 600°C, соответственно, имеет место примесная проводимость со знаком температурного коэффициента сопротивления, характерным для металлов. Величины электропроводностей различных образцов в этой области температур значительно отличаются друг от друга. Приблизительный предел наблюдаемых изменений сопротивления

отмечен прерывистой линией. Выше этих температур, в области собственной проводимости, со-

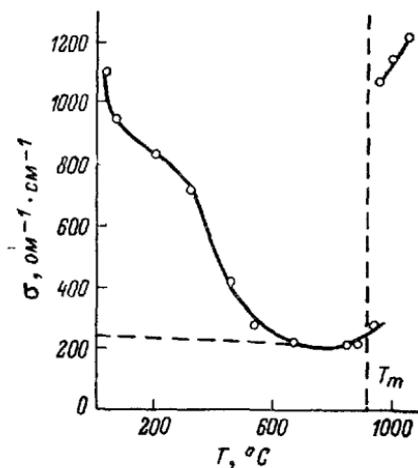


Рис. 29. Температурная зависимость электропроводности PbTe в твердом и жидком состояниях [12, 20].

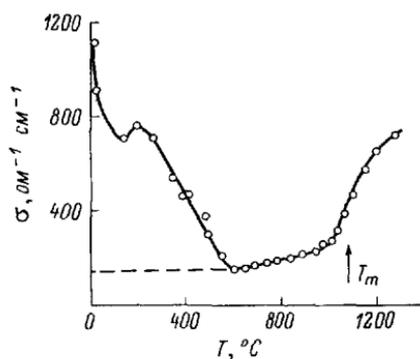


Рис. 30. Температурная зависимость электропроводности PbSe в твердом и жидком состояниях [12, 20].

противление обладает отрицательным температурным коэффициентом. При плавлении электропроводность увеличивается, но ее абсолютная величина вблизи точки плавления, несомненно, меньше, чем у жидких металлов. При дальнейшем нагреве жидкости наблюдается увеличение проводимости. Эти факты позволяют сделать вывод, что PbTe и PbSe в значительной степени сохраняют свои полупроводниковые свойства при плавлении и лишь постепенно приближаются к металлическому состоянию по мере дальнейшего нагревания. В этом отношении они подобны (так же как и Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3) теллuru и расплавленной смеси теллур—селен.

Большинство веществ со структурой NaCl имеет главным образом ионный характер связи. В расплавленном состоянии они обычно обладают преимущественно ионной проводимостью с незначительными «следами» электронной проводимости. В качестве

примеров могут служить все галогены щелочных металлов (рис. 2).

Таким образом, для соединений со структурой NaCl также наглядно продемонстрирована связь между изменениями электронной проводимости при плавлении и химическими свойствами.

Вещества с несовершенной кубической структурой типа Cu_2Te

Соединения Cu_2Te и Cu_2Se являются примерами интересного типа дефектной структуры. Рентгеновские исследования показывают, что в этих структурах необходимо различать два типа атомов меди: Cu_I и Cu_{II} . Эти атомы располагаются в различных местах решетки и обладают поэтому различными свойствами. Решетка в целом имеет кубическую симметрию. Атомы меди первого типа неподвижны и располагаются в узлах решетки. Атомы меди второго типа занимают часть восьмигранных ячеек по статисти-

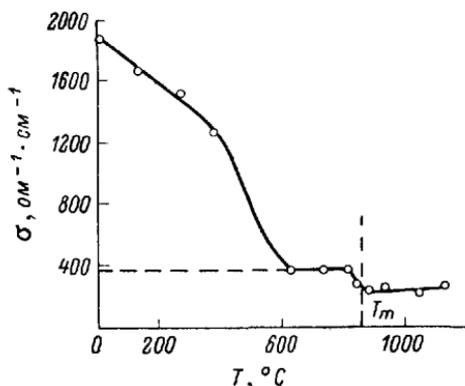


Рис. 31. Температурная зависимость электропроводности Cu_2Te (стехиометрического) в твердом и жидком состояниях [12, 20]

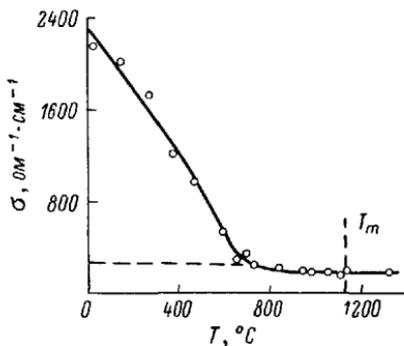


Рис. 32. Температурная зависимость электропроводности Cu_2Se (приблизительно стехиометрический состав) в твердом и жидком состояниях [12, 20].

ческому закону и способны сравнительно легко переходить из одного положения равновесия в свободное соседнее положение. Именно это обстоятельство объясняет аномально высокую ионную проводимость таких веществ в твердом состоянии. Рейнгольд и его сотрудники исследовали их электрические свойства [147]. В твердом состоянии наряду с ионной проводимостью они обладают преимущественно электронной проводимостью.

Ag_2S также имеет структуру того же типа; электронный характер его проводимости был надежно установлен уже тридцать лет тому назад. У этой группы веществ с полупроводниковыми свойствами даже в твердом состоянии имеет место нарушение

в регулярности дальнего порядка из-за хаотического расположения катионов второго типа. Эти вещества в известном смысле более похожи на аморфные твердые тела или твердые растворы полупроводников. По-видимому, имеет все основания предположение о том, что плавление не будет приводить к сколько-нибудь заметному изменению электропроводности этих веществ, поскольку у них отсутствует изменение в характере химической связи, как это наблюдалось, например, при плавлении германия.

На рис. 31 и 32 представлены графики изменения электропроводности образцов Cu_2Te и Cu_2Se с температурой. Приведенные данные относятся к образцам практически стехиометрического состава. Подобные исследования были выполнены для образцов с 5%-ным избытком и недостатком компонентов, входящих в соединение. Температурная зависимость проводимости сохранила прежний характер, изменение проводимости при плавлении было незначительным, а ее величина осталась приблизительно такой же. Прерывистыми линиями на графиках отмечены примерные положения пределов значений электропроводности для образцов с различным содержанием примесей. При высоких температурах значения проводимости хорошо воспроизводились и сохранялись практически неизменными. Таким образом, эта группа веществ представляет собой интересный пример веществ, у которых отсутствует влияние плавления на электропроводность. Поведение соединений типа Ag_2Te и Ag_2Se , вероятно, носит аналогичный характер.

Интерметаллические соединения

Как было ясно показано В. П. Жузе и Б. И. Болтаксом [148], интерметаллические соединения дальтоновского типа образуют новую обширную группу полупроводниковых материалов. Эти выводы получили непосредственное экспериментальное подтверждение в ряде работ, и в настоящее время изучение электрических свойств данной группы материалов быстро развивается.

Экспериментальные данные по температурной зависимости электропроводности $ZnSb$ приведены на рис. 33 [20, 149], из которого видно, что плавление $ZnSb$ сопровождается ощутимым увеличением электропроводности. Это увеличение максимально для состава, близкого к стехиометрическому, имеющему наибольшее значение удельного сопротивления. В жидком состоянии все расплавы обладают электропроводностью, близкой к электропроводности жидких металлов. Зависимость сопротивления расплава от температуры и состава соответствует зависимостям, найденным в случаях, когда структура твердого тела частично сохраняется непосредственно после плавления. Дальнейшее нагревание расплава приводит к быстрому разрушению упорядоченных областей.

Сравнение результатов исследований электронной проводимости жидкостей

Несмотря на большое разнообразие температурных зависимостей электропроводности, совокупность исследований, выполненных по электронной проводимости расплавов, позволяет нам выделить три основных типа изменений электронной проводимости при переходе из твердого в жидкое состояние.

1. Вещество является полупроводником как в твердом, так и в жидком состояниях. К этому типу веществ относится практи-

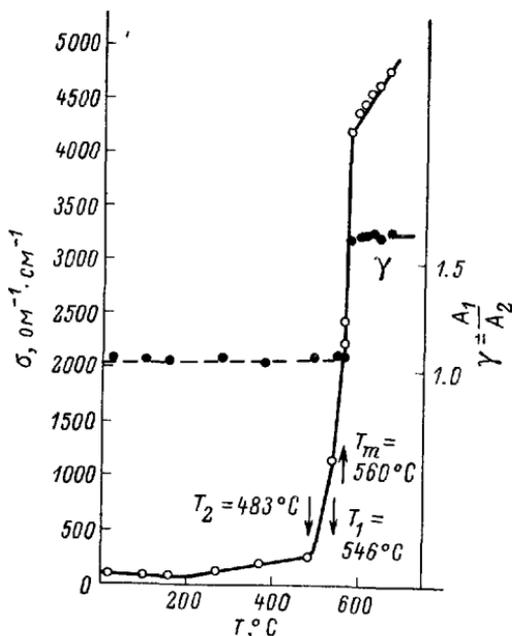


Рис. 33. Температурная зависимость электропроводности (σ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и коэффициента затухания колебаний ($\gamma = A_1/A_2$, где A_1 и A_2 — амплитуды колебаний) ZnSb в твердом и жидком состояниях (38 вес.% Zn + 62 вес.% Sb).

чески все окислы (у которых электронная проводимость преобладает в твердом состоянии), сульфиды, селениды и теллуриды металлов (особенно легких металлов). Селенид ртути HgSe дает пример того случая, когда примесная проводимость твердых тел обуславливает «металлический» знак температурного коэффициента сопротивления почти вплоть до точки плавления твердого тела. Однако в жидком состоянии они, несомненно, обладают полупроводниковыми свойствами.

Представляется возможным провести дополнительное разделение между случаями резкого увеличения температурного коэф-

коэффициента электропроводности при плавлении (смесь Se—Te с избытком селена, HgSe) и случаями приблизительно постоянного температурного коэффициента (Bi_2O_3 , Tl_2S , CdTe и другие). Как показывает анализ экспериментальных данных, резкое увеличение температурного коэффициента при плавлении связано с усилением в жидком состоянии молекулярных связей, соответственно, с относительным ослаблением межмолекулярных связей.

2. Вещество является полупроводником или полуметаллом в твердом состоянии и становится металлическим в жидком состоянии. Практически все элементарные полупроводники и интерметаллические соединения принадлежат к этой группе. Ряд теллуридов и селенидов с высоким атомным весом очень близки к этой группе.

Можно провести дополнительное разграничение между случаями, в которых переход от полупроводника к металлу осуществляется непосредственно в момент плавления (германий, кремний, GaSb, InSb и другие), и случаями, в которых этот переход происходит в определенной «переходной области» при температурах выше точки плавления. В этой области температур осуществляются радикальные перемены в ближнем порядке и в характере химической связи. Жидкий теллур—кремний, обогащенный теллуrom, служит лучшим тому примером. Многие теллуриды и селениды (например, свинца и висмута) и интерметаллические соединения ведут себя аналогично.

Для этой группы веществ изменение температурного коэффициента электропроводности при повышении температуры жидкости имеет характерную особенность, которая связана с постепенным изменением ближнего порядка и соответствующим изменением характера химической связи. Вообще говоря, можно ожидать, что вещества, которые после плавления сохраняют свои полупроводниковые свойства и обладают положительным и практически постоянным температурным коэффициентом электропроводности (используя логарифмическую шкалу), будут достигать металлической проводимости при достаточно сильном нагреве. Следовательно, разделение между группами веществ в какой-то мере носит искусственный характер и проводится на основе более подробного анализа изменений электрических свойств жидкостей при достижениях ими критических точек. Такое разделение достаточно очевидно на практике.

Кроме упомянутых выше случаев существенного изменения структуры ближнего порядка при нагревании жидкостей, всегда существует эффект увеличения концентрации незанятых атомами узлов решетки (вакансий), который непосредственно отражается на величине электронной проводимости, особенно при исследованиях в очень широком интервале температур. Поскольку речь идет об этом увеличении, имеет место существенное различие между стеклообразным и жидким состояниями. В широком ин-

тервале температур, но в пределах существования стеклообразного состояния, структура вещества может рассматриваться как застывшая, и, хотя в ней и отсутствует дальний порядок, она неизменна во времени. Поэтому можно пренебречь изменением числа вакансий в случае нагревания веществ, находящихся в стеклообразном состоянии. Совсем иначе, однако, обстоит дело в случае жидкостей. При данной температуре их ближний порядок сохраняется только статистически. Вместе с заметным увеличением концентрации вакансий при нагреве это различие между жидким и стеклообразным состояниями должно учитываться при детальном анализе свойств расплавов.

3. Вещество является металлом в твердом состоянии; в жидком состоянии также сохраняет свои металлические свойства. К этой группе принадлежат все твердые металлы, их сплавы и интерметаллические соединения с металлической проводимостью.

При классификации типов электронной проводимости, характеризующих переход из твердого в жидкое состояние, возникает, естественно, вопрос, в какой мере данный тип зависит от примесей. Как показывают экспериментальные данные, у всех исследованных веществ примеси не меняют характера самого явления. Только у системы непрерывных твердых растворов теллур—селен при изменении состава от теллура к селену имеет место постепенное изменение типа перехода, что и было естественным ожидать. Малое количество примеси может оказывать влияние только в тех случаях, когда эта примесь коренным образом меняет характер связей в веществе. Проведенные поиски такого типа вещества оказались безуспешными.

АМОРФНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Существование электронной проводимости у некоторых аморфных веществ было отмечено рядом исследователей [60, 66, 137, 141, 150—160]. Прежде всего, мы обсудим полупроводниковые свойства аморфного селена [60, 137, 141, 152, 154—159]. Убедительным доказательством полупроводникового характера свойств аморфного селена служит не только тип температурной зависимости его удельного сопротивления, но и исследования по фотоэффекту этого материала [137, 152, 154, 157]. Полупроводниковыми свойствами в аморфном состоянии обладают сурьма, германий, кремний, теллур, селен и As_2S_3 [160]. Апкер и Тафт наблюдали фотоэффект в аморфных пленках [150].

В последние годы исследованиями Н. А. Горюновой и Б. Г. Коломийца [61—66] было показано, что стеклообразные электронные полупроводники образуют обширную группу веществ в системах: $P-As-S-Se-Te-Tl$. В этих исследованиях были определены область состава и условия образования стеклообразных полупроводников. Было также сделано предсказание о появлении других аналогичных систем. Исследования электрических

свойств этих новых групп стеклообразных полупроводников только начинаются [62, 66]. Тем не менее именно в последнее время был установлен характер изменений электрических свойств при кристаллизации стекол и было показано, что фотопроводимость и электронная проводимость, наблюдаемые у них, могут быть *n*- и *p*-типа. Было показано также, что при плавлении стеклообразных полупроводников их проводимость меняется постепенно, без скачка. Оказывается, что это явление носит общий характер, так как ранее оно наблюдалось у селена [22, 28, 32, 141], а также обычно во всех случаях, когда получалась переохлажденная жидкость. Вышеупомянутое изменение в жидком состоянии легко связывается с отсутствием резкого изменения структуры и характера химической связи.

Необходимо добавить, что авторы [66] наблюдали фотоэффект не только в твердых стеклообразных полупроводниках, но и в их расплавах.

Подвижность дырок и электронов в аморфном селене не существенно отличается от подвижности последних в кристаллическом селене [60].

Электронная проводимость органических аморфных и жидких веществ

О существовании электронной проводимости у большого класса красителей (около 30) было сообщено Т. А. Варганяном [161], который показал, что температурная зависимость их фотопроводимостей имеет типичный полупроводниковый характер.

Влияние света на электрические свойства органических жидкостей наблюдалось некоторыми исследователями [162—164]. Полученные результаты интерпретировались как свидетельство существования в них фотопроводимости, причем предполагалось доказанным, что такие системы характеризуются электронной проводимостью. Недавно было высказано мнение о том, что электронная проводимость и полупроводниковые свойства имеются и у различных частей живых организмов; тем самым изучение полупроводников оказывается связанным с очень важными проблемами биофизики.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Неупорядоченные твердые растворы [53, 71, 79—81, 133, 143, 145, 146, 165—192] с высокой концентрацией растворенных в них атомов похожи на аморфные материалы. Это сходство проявляется в том, что атомы в кристалле, распределяясь случайно, создают структуру, у которой дальний порядок нарушен, а ближний — сохранен. Недавно Герман, Гликсман и Парменгер опубликовали превосходный обзор, посвященный теории твердых растворов [167]. Наиболее хорошо в нем изложена теория твердых раство-

ров замещения. Можно отметить три основных типа работ в этой области. Первые из них [168—170] используют для решения задачи в одномерном и трехмерном случаях методы, развитые в работе Кронига и Пенни. Результаты этих вычислений, вообще говоря, нельзя признать вполне определенными для реальных веществ, но все они свидетельствуют о том, что нарушение дальнего порядка при сохранении в основном ближнего порядка не приводит к сколько-нибудь существенному изменению энергетического спектра возможных электронных состояний. В то же время ширина запрещенной зоны несколько изменяется, и граница между запрещенной и разрешенной зонами оказывается размытой.

Вторая группа расчетов [171—174] была также выполнена с помощью модели Кронига—Пенни, но здесь был использован аналитический метод и предпринята попытка разъяснения общих закономерностей. Полученные результаты также нельзя приложить к реальным кристаллам, но общий характер выводов оказался аналогичным выводам, сделанным в исследованиях первого типа.

Наконец, в третьей группе расчетов [175—177, 181] на твердые растворы полупроводников был распространен метод Нордгейма [165], разработанный для случая твердых растворов металлов. Хотя для анализа свойств твердых растворов нельзя использовать теорию возмущений, она может, однако, быть применена, если в качестве нулевого приближения ввести в рассмотрение «виртуальный периодический потенциал»; тогда остающаяся (непериодическая) часть потенциала любого твердого раствора допускает рассмотрение этого вопроса в рамках этой теории. Третья группа расчетов позволяет построить количественную теорию свойств полупроводников в системе непрерывных твердых растворов замещения. На ее основе были проанализированы свойства системы германий—кремний. Теоретические выводы оказались в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Результаты вычислений третьего типа качественно согласуются с результатами вычислений первого и второго типов. При образовании твердых растворов замещения отдельные атомы не обязательно дают изолированные примесные уровни; скорее, их присутствие выражается в некотором изменении ширины запрещенной зоны. Расчеты третьего типа указывают на уменьшение электронной плотности на границе зоны, эквивалентное уменьшению эффективной массы или увеличению подвижности. Однако, как отметили Герман, Гликсман и Парменгер, этот эффект маскируется дополнительным рассеянием, обусловленным разностью между потенциалами атомов различного сорта, из которых состоит твердый раствор. Можно отметить, что эти вычисления показали, что движение электронов (при одноэлектронном приближении) характеризуется волновым числом, которое при решении этих задач являлось «достаточно хорошим квантовым числом», т. е. константой движения.

Экспериментальное изучение электрических и оптических свойств твердых растворов подтвердило то обстоятельство, что, несмотря на нарушение в регулярности чередования атомов различного сорта, твердые растворы обычно занимают промежуточное положение между компонентами, из которых они образованы.

Исследования структуры края поглощения твердых растворов $PbTe-PbSe$ и $PbSe-PbS$ Скайлоном показали, что запрещенная зона изменяется с составом почти по линейному закону как для прямых переходов, так и для переходов с участием фононов. Ширина валентной зоны и зоны проводимости (которые могут быть оценены из данных по величинам эффективных масс элект-

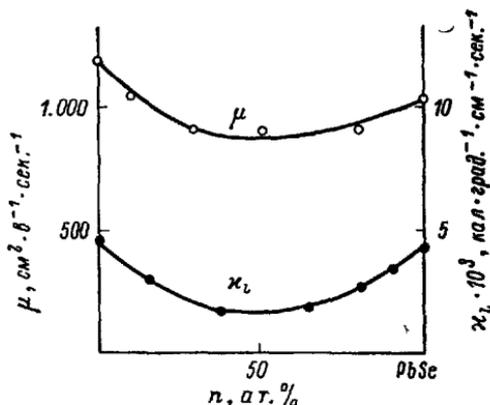


Рис. 34. Подвижность электронов μ и теплопроводность k_p твердых растворов $PbTe-PbSe$ [1, 53].

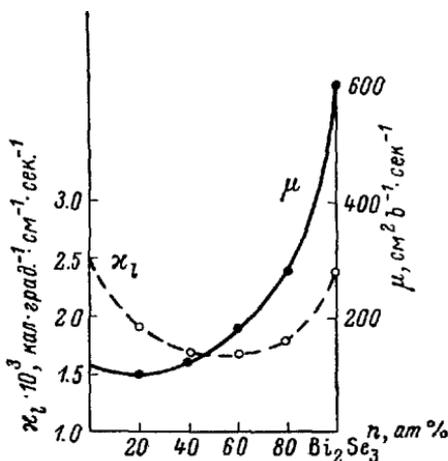


Рис. 35. Подвижность электронов μ и теплопроводность k_p твердых растворов $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ [1, 53, 146].

тронов и дырок) в этом случае меняется подобным же образом. Свойства твердых растворов, которые образованы из полупроводников, обладающих сложной зонной структурой, оказываются еще более сложными. В этом случае изменение межатомных расстояний приводит к изменению относительного расположения отдельных минимумов, что при определенных составах вызывает прерывистое (а не плавное) изменение всех электрических свойств. Именно такими оказываются растворы $Ge-Si$ и $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$. Следовательно, изучение растворов подобных соединений может дать ценную информацию об их зонной структуре в точности таким же образом, каким изучение влияния механических деформаций позволяет судить об электрических свойствах твердых растворов.

Большой интерес представляет также изучение механизма рассеяния электронов и фононов в твердых растворах, образован-

ных изоморфными соединениями. Естественно ожидать, что фононы будут в большей степени рассеиваться чужеродными (нейтральными) атомами, чем электроны, так как их длины волн при комнатной температуре могут быть в 10 раз меньше, чем у электронов. Так оно и оказывается в действительности; это иллюстрируется рис. 34 и 35, на которых приведены кривые подвижности и теплопроводности кристаллических твердых растворов $PbTe-PbSe$ и $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$. Как видно из рис. 34, теплопроводность раствора 50% $PbTe-50\% PbSe$ в 2.5 раза меньше, чем у $PbTe$, тогда как подвижность электронов в растворе меньше, чем в $PbTe$ всего лишь на 25%.

Увеличение отношения μ/χ_1 между подвижностью носителей тока μ и теплопроводностью χ_1 имеет место также в растворах

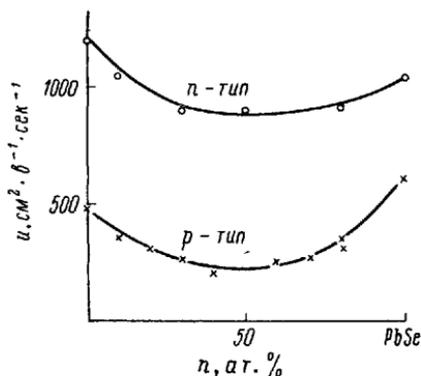


Рис. 36. Подвижность электронов и дырок в твердых растворах $PbTe-PbSe$ [53].

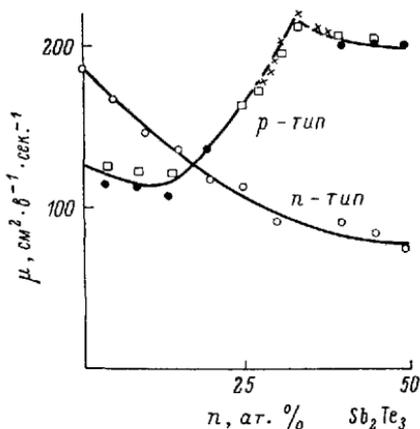


Рис. 37. Подвижность электронов и дырок в твердых растворах $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ [53, 145].

$Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$; это видно из рис. 35. В этом случае подвижность электронов сперва не меняется с увеличением содержания Bi_2Se_3 , но в дальнейшем резко возрастает, а теплопроводность уменьшается в 1.5 раза для состава 50% $Bi_2Te_3-50\% Bi_2Se_3$.*

Эти соображения должны быть учтены при улучшении материалов, используемых в термоэлементах в качестве положительных ветвей. Путем замещения теллурида висмута в твердом растворе $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ [145] значение термоэлектрической эффективности $Z = \alpha^2 \sigma / \chi_1$ (где α — термоэдс, σ — проводимость и χ_1 — теплопроводность) было увеличено более чем в 2 раза. Однако такая

* Увеличение подвижности в этом случае зависит от того, что эффективная масса электронов в селениде висмута достигает величины, которая в 3 раза меньше, чем эффективная масса электронов в теллуриде висмута (см. рис. 35, 37).

система (в которой можно соответствующим подбором примесей создавать как электронную, так и дырочную проводимости) оказывается совсем неэффективным материалом для отрицательных ветвей термоэлементов. Ее эффективность значительно меньше не только в сравнении с вышеупомянутыми твердыми растворами, но и значительно меньше, чем у теллурида висмута и теллурида свинца. Дальнейшее изучение данного вопроса показало, что замещение отдельных составных частей соединения их аналогами сказывается на подвижности носителей. При замещении части анионов кристаллической решетки подвижность дырок суще-

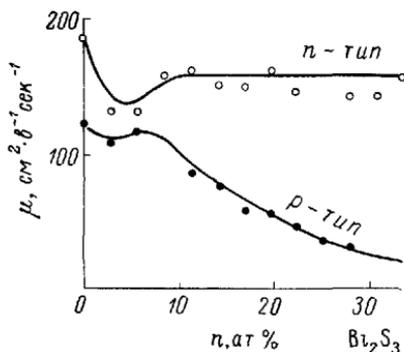


Рис. 38. Подвижность электронов и дырок в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{S}_3$ [53].

ственно уменьшается. С другой стороны, частичное замещение катионов оказывает сильное влияние на подвижность электронов. Это иллюстрируется кривыми рис. 36—38, на которых приведены зависимости подвижностей электронов и дырок от состава в системах PbTe—PbSe , $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{S}_3$. В первом и третьем случаях частично замещены анионы, а во втором — катионы. Во всех этих системах удавалось получить как электронную, так и дырочную проводимости введением небольшого количества подходящей примеси. Как можно видеть из рис. 38, в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{S}_3$ подвижность электронов едва меняется, тогда как подвижность дырок уменьшается в 6 раз. В системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ подвижность электронов уменьшается в 2 раза, а подвижность дырок даже увеличивается. Увеличение подвижности в данном случае обусловлено тем, что в Sb_2Te_3 подвижность дырок больше, чем в Bi_2Te_3 . Максимум, отвечающий составу 67% Sb_2Te_3 , соответствует образованию у такого состава упорядоченного твердого раствора.

Соображения, выдвинутые выше, позволяют сделать вывод о том, что даже в полупроводниках с очень слабой ионной связью электроны движутся главным образом через подрешетку катионов, а дырки — через подрешетку анионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования электронной проводимости веществ с нарушенным дальним порядком (твердые растворы, дефектные структуры, аморфные и жидкие вещества) показали, что все они могут обладать электронными полупроводниковыми свойствами. Электрические свойства этих веществ качественно хорошо объясняются на основе представлений о решающей роли ближнего порядка, т. е. характера химической связи.

Для этой группы веществ все еще не решены следующие экспериментальные задачи: исследование термоэлектрических, гальваномагнитных и термомагнитных явлений, влияние примесей и рекомбинации на длину свободного пробега, явления в поверхностных слоях и фазовые переходы, т. е., все эксперименты, которые способствовали бы раскрытию фундаментальной природы полупроводников с малыми значениями подвижностей.

Теория электрических свойств веществ с нарушенным дальним порядком, особенно аморфных и жидких веществ, находится только в начале своего развития. Убедительно показано, что многие результаты теории, которая была развита для кристаллов, могут быть обобщены на случай систем с нарушенным дальним порядком. Однако для многих веществ в аморфном и жидком состояниях, а также для некоторых кристаллических полупроводников не применимы теоретические представления о распространении плоских волн, импульсе и средней скорости. Поэтому теоретический аппарат нуждается в дальнейшем усовершенствовании с той целью, чтобы с его помощью были охвачены все типы твердых и жидких полупроводников. К настоящему времени единственную версию такого обобщения предложил Фишер, но она нуждается в дальнейшем развитии.

Л и т е р а т у р а

1. И о ф ф е А. Ф. Физика полупроводников. М.—Л., 1957; П е к а р С. И. Исследование по электронной теории кристаллов. М.—Л., 1951; З е й т ц Ф. Современная теория твердого тела. М.—Л., 1949; Ш о к л и В. Теория электронных полупроводников. М., 1958; M o t t N. F., G u r n e y R. W. Electronic Processes in Ionic Crystals. Clarendon, Oxford, 1950; P e i e r l s R. E. Quantum Theory of Solids. Oxford, London, 1955; S l a t e r J. S. The Quantum Theory of Matter. McGraw-Hill, London, 1952; S p e n k e S. Elektronische Halbleiter. Springer, Berlin, 1955; N o r d h e i m L. Ann. Phys., 9, 607, 1931.
2. И о ф ф е А. Ф. Вест. АН СССР, 16, 10, 1952.
3. И о ф ф е А. Ф. Некоторые задачи в области физики полупроводников. В кн.: «Вопросы теории и исследования полупроводников и процессов [полупроводниковой металлургии]. М., 1955, стр. 9.
4. И о ф ф е А. Ф. ЖТФ, 27, 1153, 1957.
5. П е к а р С. И. Исследование по электронной теории кристаллов. М.—Л., 1951.
6. P l e s s n e r K. W. Proc. Phys. Soc., B64, 671, 1951.
7. И г л и ц и н М. И. ЖТФ, 22, 885, 1952.

8. Жузе В. П., Сергеева В. М., Шелых А. И. ЖТФ, 30, 11, 1960.
9. Morin F. J. Bell. Syst. Tech. J., 37, 1047, 1958.
10. Uno R. J. Phys. Soc. Jap., 13, 669, 1958.
11. Frenkel J. I. Atti de Congresso del Fisici Como. Elettrologia, Cap. IV, 1927, p. 66.
12. Регель А. Р. О связи электронной проводимости жидкостей с их структурой. В кн.: «Вопросы теории и исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии». М., 1955, стр. 12.
13. Регель А. Р. О связи строения жидкостей с их электрическими свойствами. В кн.: «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии». Киев, 1954, стр. 117.
14. Блум А. И., Мокровский Н. П., Регель А. Р. Вестник АН СССР, 16, 139, 1952.
15. Блум А. И., Регель А. Р. ЖТФ, 21, 316, 1951.
16. Мокровский Н. П., Регель А. Р. ЖТФ, 22, 1281, 1952.
17. Мокровский Н. П., Регель А. Р. ЖТФ, 23, 779, 1953.
18. Блум А. И., Регель А. Р. ЖТФ, 23, 783, 1953.
19. Блум А. И., Регель А. Р. ЖТФ, 23, 964, 1953.
20. Регель А. Р. Исследование по электронной проводимости жидкостей. Докт. дисс., ЛГУ, 1957.
21. Юрков В. А. ЖТФ, 22, 223, 1952.
22. Borelius G., Pihlstrand F., Anderson L., Gullberg K. Ar. Mat. Astr. Och. Fysik, 30A, 1, 1944.
23. Borelius G., Gullberg K. Ar. Mat. Astr. Och. Fysik, 31A, 1, 1944.
24. Graus C. A., Johnson E. W. J. Phys. Chem., 32, 1281, 1928.
25. Epstein A., Fritzsche H. Bull. Amer. Soc., 29, 18, 1954; Phys. Rev., 94, 1426, 1954.
26. Epstein A., Fritzsche H. Phys. Rev., 93, 922, 1954.
27. Epstein A., Fritzsche H., Lark-Horovitz K. Phys. Rev., 107, 412, 1957.
28. Henkels H. W. J. Appl. Phys., 21, 725, 1950.
29. Inouye J., Tomlinson J. W., Chipman J. Trans. Faraday Soc., 49, 796, 1953.
30. Litzell V. J. Chem. Phys., 20, 672, 1952.
31. Nussbaum A. Phys. Rev., 94, 337, 1954.
32. Eckhart F. Ann. Phys., Lpz., 14, 233, 1954.
33. Мокровский Н. П., Регель А. Р. ЖТФ, 25, 2093, 1955.
34. Эсин О. А., Зайцев В. Л. ЖНХ, 3, 2143, 1958; 2, 1998, 1957; Вестник АН СССР, 6, 7, 1958.
35. Pound G. M., Derge G., Osuche G., Mattes L. Metals, 7, 481, 1955.
36. Henkels H. W., Maezuk J. J. Appl. Phys., 24, 1056, 1953.
37. Van Arkel A., Flood E. A., Bight N. Canad. J. Chem., 31, 1009, 1953.
38. Johnson V. A. Phys. Rev., 98, 1567, 1955.
39. Saker E. W. Proc. Phys. Soc., B65, 785, 1952.
40. Simnad M. T., Derge G. J. Chem. Phys., 21, 933, 1953.
41. Pellabon M. P. Compt. Rend., 173, 295, 1921.
42. Уразовский С. С., Луфт Б. Д. ЖФХ, 22, 409, 1948.
43. Ольшанский Я. И. ДАН СССР, 71, 701, 1950.
44. Ольшанский Я. И. Вестник АН СССР, 2, 211, 1953.
45. Keyes R. W. Phys. Rev., 84, 367, 1951.
46. Mooser E., Pearson W. B. Canad. J. Phys., 34, 1369, 1956.
47. Жузе В. П. ДАН СССР, 99, 711, 1954.
48. Жузе В. П. ЖТФ, 25, 2079, 1955.
49. Жузе В. П., Конторова Т. А. ЖТФ, 28, 1727, 1958.

50. Жузе В. П., Сергеева Д. М., Штрум Е. П. ЖТФ, 28, 2093, 1958.
51. Самойлович А. Г., Товстюк К. Д. ЖТФ, 27, 1753, 1957.
52. Девяткова Е. Д., Стильбанс Л. С. ЖТФ, 22, 968, 1952.
53. Айрапетянц С. В., Ефимова Б. А., Ставицкая Т. С., Стильбанс Л. С., Сысоева Л. М. ЖТФ, 27, 2167, 1957.
54. Farkas L. Z. Phys., 161, 355, 1932.
55. Ogg K. A. J. Amer. Chem. Soc., 68, 158, 1946.
56. Дейген М. Ф. Тр. инст. физики АН УССР, т. 5, 119, 1954.
57. Дейген М. Ф. Тр. инст. физики АН УССР, т. 5, 105, 1954.
58. Дейген М. Ф. ЖЭТФ, 26, 300, 1954.
59. Дейген М. Ф. ЖЭТФ, 26, 293, 1954.
60. Spear W. F. Proc. Phys. Soc., B70, 669, 1957.
61. Горюнова Н. А. Исследования в химии полупроводников. Докл. дисс., М., 1958.
62. Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т. Вестник АН СССР, 20, 1496, 1956.
63. Коломиец Б. Т., Горюнова Н. А. В сб.: «Вопросы металлургии и физики полупроводников». М., 1957, стр. 110.
64. Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т., Шило В. П. ЖТФ, 28, 981, 1958.
65. Венгель Т. И., Коломиец Б. Т. ЖТФ, 27, 2484, 1957.
66. Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т. ЖТФ, 28, 1922, 1958.
67. Шубин С. ЖТФ, 3, 461, 1933.
68. Shubin S. Phys. Z. SU, 5, 105, 1934.
69. Shubin S., Vonsovskii S. Proc. Roy. Soc., A145, 159, 1934.
70. Mott N. F. Proc. Roy. Soc., A146, 465, 1934.
71. Mott N. F., Jones H. The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford, London, 1936.
72. Kikoin I., Fakidov I. Z. Phys., 71, 393, 1931.
73. Кикоин И., Факидов И. ЖЭТФ, 3, 36, 1933.
74. Факидов И. ДАН СССР, 13, 123, 1948.
75. Fröhlich H. Elektronentheorie der Metalle. Leipzig, 1936.
76. Френкель Я. И. ЖРФХО, ч. Физ., 56, 505, 1924.
77. Kriechan K. S., Bhatia A. V. Nature, 156, 503, 1945.
78. Адирович Э. И. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов. М.—Л., 1951.
79. Hung C. S. Phys. Rev., 79, 727, 1950.
80. Baltensperger W. Phil. Mag., 44, 1355, 1953.
81. Клингер М. И. ЖТФ, 28, 254, 1958; 27, 379, 1957; 27, 1915, 1957; Самойлович А. Г., Нирович В. М. ЖТФ, 27, 2285, 1957; Клингер М. И., Зозуля Ю. И. ЖТФ, 27, 2285, 1957.
82. Castella G. W., Seitz F. Proc. Reading Conf. Semiconducting Materials, Acad. Press, N. Y., 1951, p. 8.
83. Erginsou C. Phys. Rev., 88, 893, 1952.
84. Stern F., Talley R. M. Phys. Rev., 100, 1638, 1955.
85. Aigrain P. Physica, 20, 978, 1954.
86. Mott N. F. Canad. J. Phys., 34, 1356, 1956.
87. Conwell E. M. Phys. Rev., 103, 51, 1956.
88. Пекар С. И., Кривоглаз М. А. В сб.: «Памяти Сергея Ивановича Вавилова». М., 1952, стр. 334.
89. Фишер И. З. ДАН СССР, 117, 339, 1957.
90. Губанов А. И. ЖЭТФ, 26, 139, 1954.
91. Губанов А. И. ЖЭТФ, 28, 401, 1955.
92. Губанов А. И. ЖЭТФ, 30, 862, 1956.
93. Губанов А. И. ЖТФ, 26, 1651, 1956.
94. Губанов А. И. ЖТФ, 27, 2510, 1957.
95. Губанов А. И. ЖТФ, 27, 3, 1957; Гордеев Г. В. ЖТФ, 28, 539, 1958.

96. Глауберман А. Е. ДАН СССР, 100, 3, 1955.
97. Глауберман А. Е., Цветков В. П. ДАН СССР, 106, 623, 1956.
98. Иоффе А. Ф. В кн.: «Юбилейный сборник, посвященный тридцатилетию Великой Октябрьской социалистической революции», ч. I. М.—Л., 1947, стр. 305.
99. Иоффе А. Ф. Вестник АН СССР, 15, 477, 1951.
100. Френкель Я. И. Вестник АН СССР, 10, 61, 1946.
101. Френкель Я. И. Электричество, 8, 5, 1947.
102. Пекар С. И. ЖЭТФ, 18, 525, 1948.
103. Волькенштейн Ф. Ф. УФН, 18, 288, 1949.
104. Волькенштейн Ф. Ф. УФН, 43, 11, 1951.
105. Волькенштейн Ф. Ф. ЖТФ, 21, 1544, 1951.
106. Вонсовский С. В. УФН, 48, 289, 1952.
107. Пекар С. И. ЖТФ, 22, 1062, 1952.
108. Вонсовский С. В. Тр. инст. физики АН УССР, 5, 3, 1954.
109. Пекар С. И. УФН, 60, 191, 1956.
110. Ансельм А. И. УФН, 60, 179, 1956.
111. Бонч-Бруевич В. Л. УФН, 56, 55, 1955.
112. Бонч-Бруевич В. Л. УФН, 60, 213, 1956.
113. Хофштантер Р. УФН, 9, 426, 1949.
114. Davidson N., Lausch A. E. Phys. Rev., 74, 220, 1948.
115. Hutchinson G. W. Nature, 162, 610, 1948.
116. Levy R. A. Phys. Rev., 102, 31, 1956.
117. Buschert R., Geib I. G., Lark-Horowitz K. Phys. Rev., 98, 1157, 1957.
118. Зельдович Я. Б., Ландау Л. Д. ЖЭТФ, 14, 32, 1944.
119. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.—Л., 1952.
120. Зуев К. П. ФТТ, 1, 1102, 1959.
121. Hofmann H., Marinek B. Arch. Eisenhüttenwesen, 25, 523, 1954.
122. Mansfield R. Proc. Phys. Soc., 62, 476, 1949.
123. Hendus H. Z. Naturf., 2, 505, 1947.
124. Buschert R., Geib I. G., Lark-Horowitz K. Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 111, 1956.
125. Баррет Ч. С. Структура металлов. М., 1948.
126. Busch G., Vogt O. Helv. Phys. Acta, 27, 241, 1954.
127. Блум А. И. ФТТ, 1, 761, 1959.
128. Аблова М. С., Регель А. Р. ЖТФ, 27, 2170, 1957.
129. Domenicali C. A. J. Appl. Phys., 28, 749, 1957.
130. Pfann W. G., Benson K. E., Wernick J. K. J. Electron., 2, 597, 1957.
131. Аблова М. С., Елпатьевская О. Д., Регель А. Р. ЖТФ, 26, 1366, 1956.
132. Bridgeman P. V. New Investigation in the Region of High Pressures. 1948.
133. Никольская Е. И., Регель А. Р. ЖТФ, 25, 1347, 1955.
134. Болтакс Б. И., Коноров П. П., Матвеев О. А. ЖТФ, 25, 2329, 1955.
135. Welker H. Naturwiss., 29, 275, 1956.
136. Richter H., Herge F. Naturwiss., 44, 31, 1957.
137. Moss T. S. Photoconductivity in the Elements. 1952.
138. Ланге В. Н., Регель А. Р. ФТТ, 1, 561, 1959.
139. Dobinska S., Weselowski J. Bull. Acad. Soc., 65, 639, 1943.
140. Bacon R. F., Fanelli R. J. Amer. Chem. Soc., 65, 639, 1943.
141. Наследов Д. Н., Малышев Е. К. ЖТФ, 16, 1127, 1946.
142. Жузе В. П. Технические применения эффекта Холла. В кн.: «Полупроводники в науке и технике», т. I. М.—Л., 1957, стр. 368.

143. Амирханов Х. И., Багдиев Г. Б., Каджпаев П. А. ДАН СССР, 117, 953, 1957.
144. Klemm W., Spinzer H., Lingenberg W., Junker H. Monatshefte für Chemie, 83, 629, 1952.
145. Айрапетянц С. В., Ефимова Б. А. ЖТФ, 28, 1768, 1958.
146. Гордякова Г. Н., Кокош Г. В., Силани С. С. ЖТФ, 28, 3, 1958.
147. Rheinhold H., Schmitt K. Z. Phys. Chem., 44, 75, 1939.
148. Жузе В. П., Болтакс Б. И. Вестник АН СССР, 16, 155, 1952.
149. Matsuura I. Sci. Rep. Res. Insts. Tôhoku Univ., 16, 462, 1927.
150. Taft E., Arker L. Bull. Amer. Phys. Soc., 29, К 3, 1954; Phys. Rev., 96, 1496, 1954.
151. Тарасов В. Д. ЖФХ, 32, 2221, 1958.
152. Наследов Д. Н., Неменов Л. М., Шаравский П. В. ЖТФ, 2, 97, 1937.
153. Richter H., Kulcke W., Specht H. Z. Naturf., 7A, 511, 1952.
154. Gilles M. A. J. Chem. Phys., 19, 1921, 1951.
155. Fürst O., Glocker R., Richter H. Z. Naturf., 4, 540, 1949.
156. Ausbacher F., Ehrenberg W. Proc. Phys. Soc., A64, 362, 1951.
157. Коломойцев Ф. И., Коджеспახов Ф. Ф. ЖТФ, 27, 899, 1957.
158. Шидловский М. К. ЖТФ, 24, 837, 1954.
159. Наследов Д. Н., Малышев Е. К. ЖТФ, 16, 1135, 1946.
160. Конозенко И. Д. УФН, 52, 561, 1954.
161. Вартанян Т. А. Вестник АН СССР, 16, 169, 1952; 20, 1541, 1956; 21, 523, 1957.
162. Jeanguenin P. Helv. Phys. Acta, 17, 219, 1944.
163. Кузнецов В. Д., Кудрявцева В. М. Тр. Томского Гос. унив., 1923, стр. 72.
164. Копылов Ю. А. Кинетика электропроводности и фотопроводимости жидких полупроводников. Автореф. канд. дисс. Днепропетровск, 1958.
165. Nordheim L. Ann. Phys. Lpz., 9, 607, 1931.
166. Slater J. C. J. Appl. Phys., 8, 385, 1937.
167. Herman F., Glicksman M., Parmenter R. H. Semiconductor Alloys. In: Progress in Semiconductors, 2. Heywood, London, 1957, p. 1.
168. James H. M., Ginzberg A. S. J. Phys. Chem., 57, 840, 1953.
169. James H. M. Phys. Rev., 76, 1611, 1949.
170. Landauer R., Helland J. C. J. Chem. Phys., 22, 1655, 1954.
171. Saxon D. S., Hunter R. A. Philips Res. Rep., 4, 81, 1949.
172. Luttinger J. M. Philips Res. Rep., 6, 303, 1951.
173. Kerner E. H. Phys. Rev., 95, 687, 1954.
174. Kerner E. H. Proc. Phys. Soc., A69, 234, 1956.
175. Parmenter R. H. Phys. Rev., 97, 587, 1955.
176. Parmenter R. H. Phys. Rev., 99, 1759, 1955.
177. Parmenter R. H. Phys. Rev., 104, 22, 1956.
178. Slater J. C. Phys. Rev., 84, 179, 1951.
179. Hart E. W. Phys. Rev., 95, 666, 1954.
180. Cloizeaux J. J. Phys. Radium, 16, 320, 1955.
181. Muto T. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 34, 377, 1938.
182. Смирнов А. А. ЖТФ, 8, 810, 1938.
183. Смирнов А. А. ЖТФ, 17, 730, 1947.
184. Смирнов А. А. ЖТФ, 17, 743, 1947.
185. Смирнов А. А. ЖТФ, 18, 368, 1948.
186. Кривоглаз М. А., Матисина З. А. ЖТФ, 28, 61, 155.
187. Кривоглаз М. А., Рыбак С. А. ЖТФ, 28, 940, 1958.

188. Н е р м а н F. Proc. Inst. Rad. Engrs. N. Y., 43, 1703, 1955.
189. Н е р м а н F. Phys. Rev., 95, 847, 1954.
190. Н е р м а н F. Physica, 20, 801, 1954.
191. Н е н и с ч Н. Н. Z. Phys. Chem., 198, 41, 1951.
192. Б л у м А. И. ЖТФ, 23, 788, 1953.
193. К у б а с ч е в с к и О. Trans. Faraday Soc., 45, 931, 1949.
194. К л е м м W. Z. Angew. Chem., 62, 133, 1950.

Статья (совместная с А. Р. Регелем) опубликована в сборнике Progress in Semiconductors, v. 4, 1960, pp. 237—291.

Приведена первая систематика изменений электрических свойств полупроводников при плавлении. Прослежена связь особенностей изменений электрических свойств полупроводников при плавлении с периодическим законом Д. И. Менделеева, природой химических связей и структурой полупроводников. Показана необходимость развития теории на случай неупорядоченных систем и, в частности, для материалов, у которых длина свободного пробега меньше межатомного расстояния.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие редактора	5
---------------------------------	---

ИЗЛУЧЕНИЕ. ЭЛЕКТРОНЫ

Заметка о фотоэлектрическом эффекте (По поводу статьи Э. Ладенбурга)	9
К теории лучистой энергии	12
По поводу работы Эренгафта «Об атомистическом строении электричества»	25
Элементарный фотоэлектрический эффект	26
Магнитное поле катодных лучей	83
Об электропроводности некоторых кристаллов и влиянии на нее облучения. <i>Совместно с В. Рентгеном</i> (перевод с нем. И. Л. Г а н д е л ь с м а н а)	90

ПОЛУПРОВОДНИКИ

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Об электрических и фотоэлектрических свойствах контактов между металлом и полупроводником. <i>Совместно с Я. И. Френкелем</i> (перевод с англ. Т. А. К о н т о р о в о й)	133
Фотоэлектродвижущие силы в кристаллах куприта. <i>Совместно с А. В. Иоффе</i>	156
Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в закиси меди. <i>Совместно с А. В. Иоффе</i>	175
Свойства запорного слоя твердых выпрямителей. <i>Совместно с А. В. Иоффе</i>	192

ПОЛУПРОВОДНИКИ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Электронные полупроводники в сильных электрических полях. <i>Совместно с А. В. Иоффе</i>	195
Полупроводники в сильных электрических полях. <i>Совместно с А. В. Иоффе</i> (перевод с англ. Ю. З. С а п ф и р о в а)	201

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Теплопроводность в полупроводниках. <i>Совместно с А. В. Иоффе</i> (перевод с англ. Ю. З. С а н ф и р о в а)	233
Измерение теплопроводности полупроводников вблизи комнатной температуры. <i>Совместно с А. В. Иоффе</i>	247
Два механизма теплопроводности	255
Теплопроводность твердых растворов полупроводников. <i>Совместно с А. В. Иоффе</i>	257

ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников	271
Термоэлектричество в полупроводниках	303
О повышении эффективности полупроводниковых термопар. <i>Совместно с С. В. Айрапетяном, А. В. Иоффе, Н. В. Коломоец, Л. С. Стильбансом</i>	313
Два новых применения явления Пельтье	314
Значение эффективной массы и подвижности для термоэлементов	318
Проблемы физики термоэлектричества. <i>Совместно с Л. С. Стильбансом</i> (перевод с англ. Ю. З. Сафирова)	320

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Полупроводники и сплавы	360
Нерешенные вопросы теории полупроводников	375
Некоторые задачи дальнейшего развития учения о полупроводниках	387
Два механизма движения свободных зарядов	396
Свойства различных полупроводников (перевод с англ. Ю. З. Сафирова)	399
Некристаллические, аморфные и жидкие электронные полупроводники. <i>Совместно с А. Р. Регелем</i> (перевод с англ. Ю. З. Сафирова)	411

Абрам Федорович Иоффе

**ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ, т. II
ИЗЛУЧЕНИЕ. ЭЛЕКТРОНЫ.
ПОЛУПРОВОДНИКИ**

*Утверждено к печати
Ордена Ленина Физико-техническим институтом
им. А. Ф. Иоффе АН СССР*

Редактор издательства Т. И. Сушкова
Художник М. И. Разулевич
Технический редактор Н. Ф. Виноградова
Корректоры Н. И. Журавлева, Э. Н. Липпа
и Н. З. Петрова

Сдано в набор 21 III 1975 г. Подписано к печати
16 VII 1975 г. Формат бумаги $60 \times 90^{1/4}$. Бумага № 2.
Печ. л. $29^{1/2} + 1$ вкл. ($1/8$ печ л.) = 29,63 усл. печ л.
Уч.-изд. л. 30,72. Изд. № 5943. Тип. зак. № 67.
М-22760. Тираж 3800. Цена 2 р. 30 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская линия, д 1

1-я тип. издательства «Наука».
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12



А. Ф. Иоффе.
Ленинград. 1940 г.