

О СООТНОШЕНИИ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И ШИРИНЫ ЗАПРЕТНОЙ ЗОНЫ ЭНЕРГИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ДИЭЛЕКТРИКЕ

А. А. ВОРОБЬЕВ

Между величиной электрической прочности кристаллов щелочно-галогенидных солей, с одной стороны, и энергией освобождения электронов в них, с другой, имеется почти линейная зависимость. Замечена была также зависимость между величиной электрической прочности и поляризационными свойствами этих же молекул. Представляет интерес рассмотреть зависимость энергии освобождения электронов в кристалле и поляризационными свойствами частиц, образующих его.

Электрическое поле плоской электромагнитной волны, распространяющейся в кристалле, вызывает поляризацию отдельных атомов или ионов кристалла. В первом случае при этом происходит в основном смещение электронных оболочек относительно атомных ядер. В ионных решетках при низких частотах, кроме того, смещаются отдельные ионы относительно друг друга. Вследствие большой массы ионов они не успевают следовать за полем высокой частоты.

Электрическая поляризация составных частей кристалла приводит к появлению электромагнитного поля, которое накладывается на электрическое поле падающей волны. Направления обоих полей в кристаллах вообще различны, так что появляется анизотропия диэлектрического коэффициента и коэффициента преломления.

Поглощение света в кристаллах основано на квантовых переходах внутренних электронов.

Оно состоит в основном в возбуждении, то есть переходе электронов на более высокие энергетические уровни. Так как электроны в кристалле не могут обладать любой энергией, а только соответствующей определенным энергетическим полосам, то поглощаемый световой квант должен обладать энергией, соответствующей возможным в кристалле энергетическим разностям. Поэтому, в общем случае, спектр поглощения для кристалла будет состоять из отдельных полос, ширина которых зависит от ширины энергетических полос и иногда может быть еще увеличена за счет теплового движения атомов в кристалле.

Таким образом, ширина запрещенных полос энергий в кристаллах может быть определена из спектра поглощения. Край полосы собственного поглощения кристаллов в ультрафиолетовой области соответствует переходу электронов из основной зоны энергий в зону проводимости. Такой переход электронов сопровождается возникновением фотопроводимости в кристалле. Дополнительные полосы поглощения указывают на наличие в кристалле дополнительных центров поглощения и переходов электронов. Например, существование F полосы в спектре поглощения ионных кристаллов объясняется переходом электронов от центров окраски (F -центров) в зону проводимости.

Чем больше поляризуемость частиц, составляющих кристалл, тем может быть слабее их связь со своим центром. При большей поляризуемости электроны могут легче переходить в зону проводимости. Поэтому может иметь место связь между величиной диэлектрического коэффициента и собственным поглощением света в кристалле.

Для примесных полупроводников Мотт определил соотношение:

$$\Delta E \sim \varepsilon^{-2}, \quad (1)$$

где ΔE —ширина запрещенного энергетического промежутка для электронов кристалла, называемая также энергией активации; ε —эффективный диэлектрический коэффициент. Его величина зависит от поляризации, окружающей место нарушения решетки. Численное значение величины ε лежит между статическим $\varepsilon_{ст}$ и оптическим (ε_0) диэлектрическими коэффициентами кристалла.

Согласно формуле (1) большое значение диэлектрического коэффициента, то есть большая поляризуемость решетки вблизи примесного атома, приводит к меньшему значению ΔE . Экспериментальные данные для полупроводников подтверждают качественно формулу (1), но эти данные малочисленны.

Таблица

Величины диэлектрического коэффициента ε , энергия края собственного поглощения в ультрафиолетовой области $\Delta U_{yф}$, энергия закрепления электронов в F —центрах для кристаллов щелочно-галогидных солей в электронвольтах.

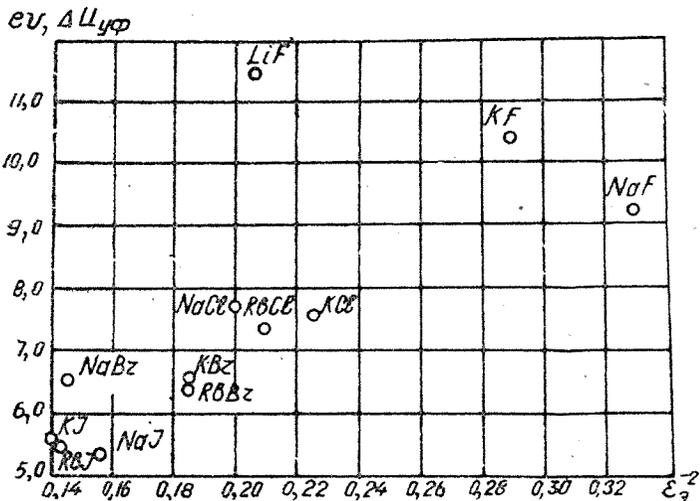
№ пп	Название вещества	$\varepsilon_{ст}$	ε_0	$\Delta U_{yф}$ ев	ΔU_F ев
1	LiF	9,27	1,92	11,5	4,95
2	LiCl	11,05	2,75	—	3,2
3	NaF	6,0	1,74	9,2	3,63
4	KF	6,05	1,85	10,4	2,71
5	NaCl	5,62	2,25	7,7	2,65
6	KCl	4,68	2,13	7,54	2,19
7	RbCl	5,0	2,19	7,34	1,98
8	NaBr	5,99	2,62	6,54	2,29
9	KBr	4,78	2,33	6,55	1,96
10	RbBr	5,0	2,33	6,38	1,71
11	NaJ	6,60	2,51	5,37	2,10
12	KJ	4,94	2,69	5,60	1,80
13	RbJ	5,0	2,63	5,50	1,59

В таблице приводятся данные для величины энергии перевода электронов из F —полосы и из основной зоны в зону проводимости в электронвольтах. Эти данные сопоставляются с электронной составляющей диэлектрического коэффициента.

На фиг. 1 и 2 приводятся для кристаллов щелочно-галогидного ряда зависимости между величиной энергии $\Delta U_{yф}$ края собственного поглощения в ультрафиолетовой области и электронной составляющей диэлектрического коэффициента ε_0^{-2} . На фиг. 2 эта зависимость приведена соответственно для энергии освобождения электронов из F —центров. Эти данные показывают, что для каждого щелочного металла имеется отдельная зависимость. Для солей калия и натрия зависимость величины ΔU_F от ε_0^{-2} близка к линейной, требуемой формулой (1).

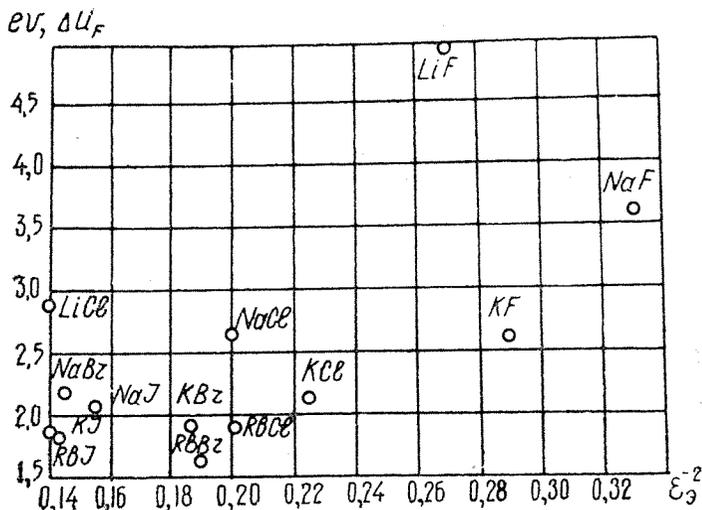
На фиг. 3 представлена зависимость между энергией края собственного поглощения в ультрафиолетовой области и электронной составляющей диэлектрического коэффициента для кристаллов щелочно-галогидных солей. Результаты, приведенные на фиг. 1—3, приводят к выводу, что энергия связи электрона уменьшается с увеличением поляризуемости

ионов. Значительное уменьшение энергии активации наблюдается при переходе от фтористых солей к хлористым и меньшее—при переходе к бромистым и иодистым солям. Эти изменения следует сопоставить



Фиг. 1. Зависимость между энергией края собственного поглощения в ультрафиолетовой области и ϵ_3^{-2} , где ϵ_3 —электронная часть диэлектрического коэффициента.

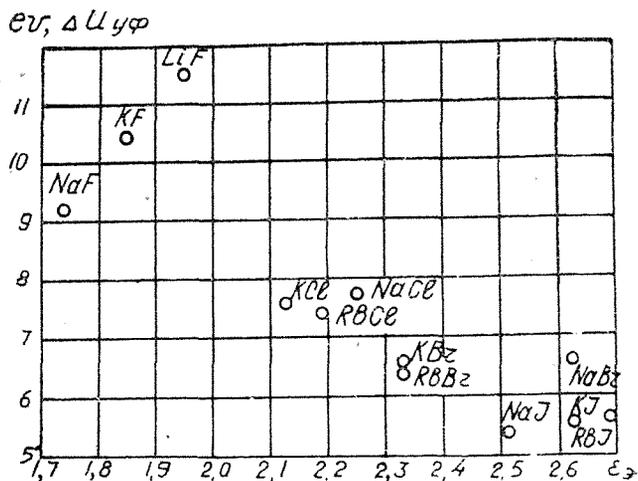
с энергией электронного сродства электрона к галоиду, то есть энергией, приобретаемой при образовании отрицательного иона. Вычисления величины энергии электронного сродства для галоидов из круговых про-



Фиг. 2. Зависимость между энергией перевода электронов из F полосы в зону проводимости и ϵ_3 .

цессов дали значения в электронвольтах, указанные в скобках: F (4,0); Cl (3,8); Br (3,4); J (3,1). Важно отметить, что наблюдается также возрастание энергии активации при возрастании диэлектрического коэффициента, как это имеет место для фтористых солей и бромистых. Это возрастание энергии активации связано с увеличением ионизационного потен-

циала щелочного металла. Ионизационный потенциал, то есть работа, необходимая для получения положительного иона из нейтрального атома в электронвольтах, приведена ниже в скобках: Li (5,371); Na (5,116); K (4,32); Rb (4,159).



Фиг. 3. Зависимость между энергией края собственного поглощения в ультрафиолетовой области $\Delta U_{\text{уф}}$ и электронной составляющей диэлектрического коэффициента $\epsilon_{\text{э}}$ для кристаллов щелочно-галогидных солей.

Сопоставление приведенных характеристик приводит к заключению, что величина энергии активации—поляризуемости молекул в решетке не определяется только работой ионизации щелочного металла или величиной электронного сродства галогенов. В общем для солей щелочно-галогидного ряда с увеличением диэлектрического коэффициента энергия освобождения электронов убывает.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А. Техника высоких напряжений. ГЭИ, 1945.
2. Ферми Э. Молекулы и кристаллы, 1947.
3. Буш Г. УФН, X, VII, в. 2, 258—325, 1952.
4. Рабинович Е. и Тило Э. Периодическая система элементов. ГТГИ, 1933.