

Д. Б. ГУРЕВИЧ, Н. А. ТОЛСТОЙ и П. П. ФЕОФИЛОВ

## НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ РЕЛАКСАЦИИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ $Bi_2S_3$ ,

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 25 III 1949)

1. Введение. Родство явлений фосфоресценции и фотоэлектрических явлений в полупроводниках неоднократно отмечалось в литературе. Хорошо известно, что ряд типичных кристаллофосфоров обладает фотопроводимостью <sup>(1)</sup> и что у некоторых фотоэлементов обнаружена люминесценция <sup>(2)</sup>. В основе теории как тех, так и других явлений лежит „зонная схема“ кристалла, решетка которого искажена нарушениями. Наряду с изучением влияния различных физических факторов (род объекта, освещенность, температура и т. д.) на установившиеся явления фосфоресценции и фотопроводимости, для выяснения механизма этих явлений не менее, если не более существенно знать кинетику установления стационарных состояний. Так, изучение процессов затухания фосфоресценции дало важные сведения о механизме этого явления. Как показывает опыт, релаксация фотопроводимости протекает весьма сходно с релаксацией фосфоресценции в том отношении, что оба процесса имеют достаточно быструю начальную стадию, в течение которой происходит существенная часть всего процесса, сменяющаяся в дальнейшем весьма медленной релаксацией, которая может длиться часами. Эта медленная часть релаксации подробно исследовалась для фосфоров, и закономерности ее существенно отличаются от закономерностей начальных стадий. Закономерности релаксации фотопроводимости на далеких стадиях, повидимому, весьма сходны с закономерностями релаксации длительной фосфоресценции. Теоретическая интерпретация этих далеких стадий по существу совпадает с теорией бимолекулярной рекомбинации в случае фосфоресценции <sup>(3)</sup>. Характер релаксации фотопроводимости в начальных стадиях, представляющийся особенно интересным в указанной связи, изучен крайне слабо.

Разработанный недавно новый метод изучения процессов релаксации <sup>(4)</sup> позволил подробно исследовать начальные стадии затухания и разгорания свечения ряда кристаллофосфоров <sup>(5)</sup>. Этот же метод может быть применен для изучения начальных ( $10^{-5}$ — $10^{-1}$  сек.) стадий нарастания и спадания проводимости полупроводниковых фотосопротивлений. Некоторые результаты, полученные этим методом для фотосопротивлений из сернистого висмута, излагаются ниже. Фотосопротивления из  $Bi_2S_3$  были разработаны Б. Т. Коломийцем и любезно предоставлены им для наших исследований.

2. Методика. Схема установки изображена на рис. 1. Пучки света от ламп накаливания  $L_1$  и  $L_2$ , проходящие через узкие щели  $Ш_1$  и  $Ш_2$ , прерываются вращающимся диском  $D$  с вырезами таким образом, что через щели проходят синхронные световые прямоугольные импульсы. Импульсы первого канала освещают изучаемое фотосопротивление  $Ф. С.$ , в цепи которого находится источник напряжения  $И. Н.$  и нагрузочное сопротивление  $r$ . Если последнее мало по сравнению

с фотосопротивлением  $R_{\phi}$ , то мгновенное значение падения напряжения на  $r$  пропорционально мгновенному значению фотопроводимости. Если  $r$  сравнимо с  $R_{\phi}$ , то необходимо вводить соответствующие поправки. Концы сопротивления  $r$  приключаются к входу  $Y$  катодного осциллографа  $К. О.$  Импульсы второго канала падают на фотоэлектронный умножитель  $\Phi. У.$  и в виде электрических П-импульсов направляются в „тауметр“  $T$ , осуществляющий экспоненциальную развертку луча осциллографа по горизонтали (4).

3. Результаты. Убедившись в существовании инерции фотопроводимости, лежащей в интервале времен, доступных „тауметру“,

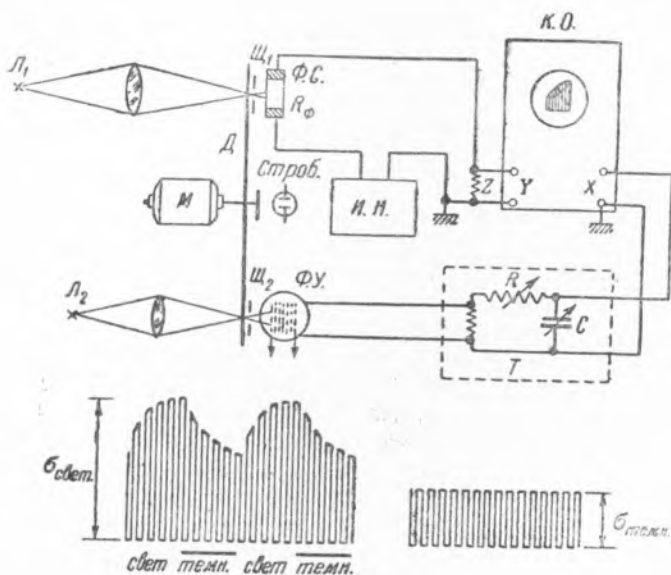


Рис. 1

мы выяснили вопрос об электрической инерции фотосопротивлений. Для этого мы взяли в качестве источника напряжения генератор электрических П-импульсов. Как при освещенном, так и при затемненном фотосопротивлении искажения П-импульсов не наблюдается. Следует заметить, что для вентильных фотоэлементов, напротив, имеет место весьма сильная электрическая инерция, обязанная своим существованием сложной электрической схеме фотоэлемента, содержащей значительные емкости и униполярные сопротивления. Таким образом, можно считать, что релаксационные явления при освещении фотосопротивления световыми П-импульсами отражают кинетику фотопроводимости.

Наращение фотопроводимости, как показывает опыт, достигает насыщения при тех температурах (за исключением самой низкотемпературной точки) и освещенностях, с которыми мы работали. Напротив, спадание фотопроводимости совершается сначала быстро, а затем, особенно при низкой температуре, чрезвычайно медленно. Поскольку процесс спадания может быть прослежен на осциллографе лишь за время, равное продолжительности одного П-импульса, необходимо знать „нулевой уровень“, т. е. то напряжение на сопротивлении  $r$ , которое соответствовало бы полному спаданию фотопроводимости. Для этой цели оказалось весьма удобным воспользоваться в качестве источника напряжения генератором П-импульсов. Если частота электрических П-импульсов будет значительно больше частоты П-импульсов света, то на экране осциллографа под кривой модуляции фотопроводимости

(оггибающей по отношению к электрическим импульсам) будет чертиться горизонтальная прямая, ограничивающая электрические П-импульсы снизу. Эта прямая вместе со второй оггибающей прямой, получаемой при выключении лампы  $L_1$ , дает возможность весьма просто определить относительный масштаб модулированной части явления. Вид кривых, получающихся на экране осциллографа (при линейной развертке во времени), изображен в нижней части рис. 1.

Получив кривые нарастания и спада фотопроводимости методом „парциальных времен“ (4), мы воспользовались для их интерпретации построением графика  $\theta(t)$ , где  $\theta = -\Delta\sigma / (\Delta\sigma)'$  есть взятая с отрицательным знаком обратная логарифмическая производная фотопроводимости. На этом графике экспоненциальные законы релаксации дают горизонтальную прямую, а гиперболические законы (удовлетворяющие уравнению  $y = y_0 / (1 - at)^\alpha$ ) — наклонную прямую с тангенсом угла наклона, равным  $1/\alpha$ , и отсекающую на оси ординат отрезок  $1/\alpha\alpha$ .  $\theta$  имеет смысл „мгновенного времени релаксации“ (4).

На рис. 2 приведены графики временного хода мгновенного времени спада фотопроводимости, снятые при одной и той же освещенности образца, но при разных температурах. Напряжение на фотосопротивлении равнялось 20 в.

Как видно, спадание фотопроводимости  $Vi_2S_3$  происходит по гиперболическому закону

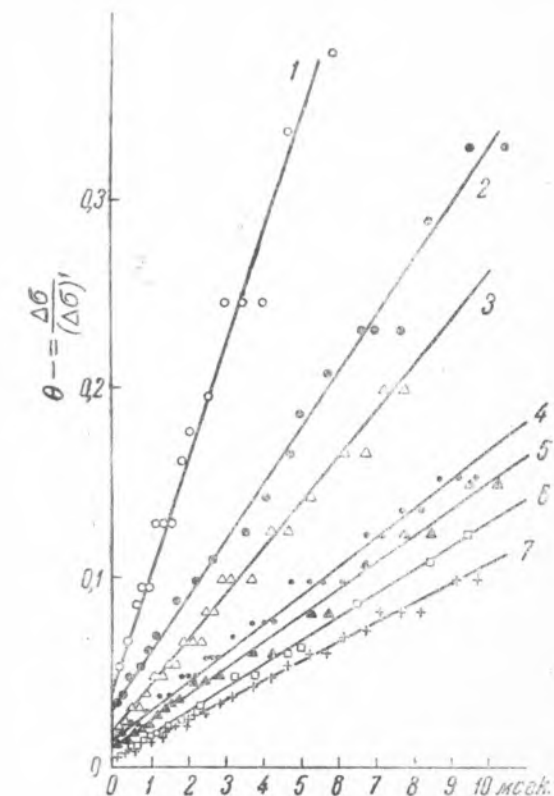


Рис. 2. 1 —  $T=189^\circ K$ ,  $\alpha=0,017$ ; 2 —  $T=235^\circ K$ ,  $\alpha=0,032$ ; 3 —  $T=265^\circ K$ ,  $\alpha=0,043$ ; 4 —  $T=285^\circ K$ ,  $\alpha=0,062$ ; 5 —  $T=300^\circ K$ ,  $\alpha=0,072$ ; 6 —  $T=311^\circ K$ ,  $\alpha=0,095$ ; 7 —  $T=326^\circ K$ ,  $\alpha=0,10$

$$\Delta\sigma = \frac{(\Delta\sigma)_{max}}{(1 + at)^\alpha} \quad (1)$$

(носящему в теории фосфоресценции название закона Беккереля). Характер зависимости  $\alpha$  от температуры иллюстрируется рис. 3. Как видно,  $\alpha$  меняется в исследованном интервале ( $189-326^\circ K$ ) от  $\alpha=0,016$  до  $\alpha=0,1$ , следуя закону

$$\alpha = \alpha_{T=0} e^{hT/u}, \quad (2)$$

где  $u = 6,2 \cdot 10^{-3} eV$ ,  $\alpha_{T=0}$  — безразмерный коэффициент, равный  $1,23 \cdot 10^{-3}$ . Величина  $a$  в формуле (1) вычисляется из отрезка, отсекаемого прямой  $\theta(t)$  на оси ординат ( $1/\alpha\alpha$ ). Поскольку эти отрезки в нашем случае весьма малы, определение величины  $a$ , соответствующей

Щей различным температурам, может быть произведено с точностью лишь в  $\pm 25\%$ . В пределах этой точности  $\alpha$  может считаться постоянным и равным  $\sim 1200 \text{ сек.}^{-1}$ .

Изменяя освещенность образца при постоянной температуре, мы убедились в том, что спадание фотопроводимости также неизменно

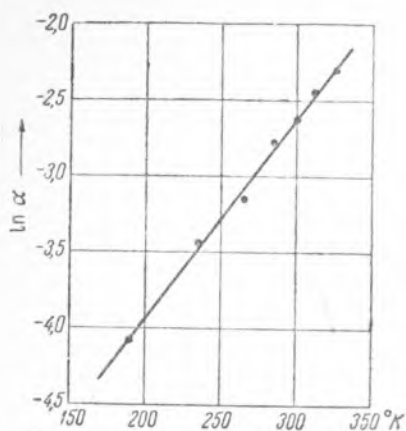


Рис. 3

Изложенные результаты показывают, что гиперболический закон (закон Беккереля), считавшийся до сих пор типичным для релаксации свечения кристаллофосфоров, оказывается характерным для релаксации фотопроводимости\*. Другое очевидное сходство явлений заключается в нелинейной связи стационарной (при насыщении) световой суммы фосфора и стационарной фотопроводимости с освещенностью.

Следует заметить, что закономерность (2) оказывается также справедливой и для тех участков кривой затухания кристаллофосфора (например  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ ), которые следуют закону Беккереля, а значение величины  $i$  имеет тот же порядок. Любопытно, что закон Беккереля проявляется в фотосопротивлении более отчетливо, чем в кристаллофосфорах, выполняясь, повидимому, с самого начала процесса релаксации.

Описанные закономерности еще ждут своего теоретического истолкования. Более подробные опыты, в частности, опыты с монохроматизированным светом, будут изложены в следующей статье.

Авторы сердечно благодарят Б. Т. Коломийца за предоставленные образцы и В. П. Жузе и Е. К. Пуцейко за интерес к их работе.

Поступило  
22 II 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Gudden и R. Pohl, Z. f. Phys., 2, 181, 361 (1920); R. Frerichs, Phys. Rev., 72, 594 (1947). <sup>2</sup> В. Е. Лашкарев и К. М. Косоногова, ДАН, 54, 125 (1946); Н. С. Хлебников и А. Е. Меламид, ДАН, 63, 649 (1948). <sup>3</sup> Н. Риль, Люминесценция, 1946. <sup>4</sup> Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ЖЭТФ, 19, в. 5 (1949); ДАН, 58, 389 (1947). <sup>5</sup> В. А. Архангельская, А. М. Бонч-Бруевич, Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН, 64, № 2 (1949).

\* Этому же закону, как мы убедились, следует релаксация фотопроводимости селеновых, галлофидных и некоторых других фотосопротивлений

происходит по гиперболическому закону, причем  $\alpha$  возрастает с увеличением освещенности. Характер зависимости  $\alpha$  от  $I$  оказался сходным с характером зависимости  $\Delta\sigma$  от  $I$ . Последняя является резко нелинейной и близка к параболической:

$\Delta\sigma \sim \sqrt{I}^\beta$ , где  $\beta \approx 3-4$ . Рис. 4 показывает, что связь  $\alpha$  с  $\Delta\sigma$  в пределах нашего опыта линейна:

$$\alpha = \alpha_{I=0} + p\Delta\sigma. \quad (3)$$

Таким образом, вместо двух сложных зависимостей  $\alpha(I)$  и  $\Delta\sigma(I)$  можно получить исключением параметра  $I$  весьма простую зависимость (3).

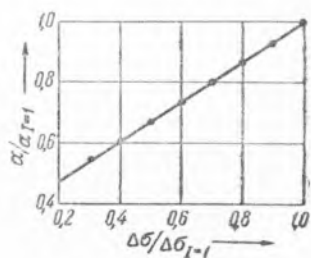


Рис. 4.  $T = 290^\circ \text{K}$