

В. П. ЖУЗЕ и С. М. РЫВКИН

О МЕХАНИЗМЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ЗАКИСИ МЕДИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 16 VII 1949)

Комплексное исследование температурной зависимости фотопроводимости закиси меди, сделанное одним из авторов (6), привело к результатам, которые схематично изображены на рис. 1, где по оси абсцисс отложена обратная температура, а по оси ординат логарифм темновой проводимости (σ), стационарной фотопроводимости ($\Delta\sigma_{\text{стац}}$), времени жизни носителей фототока (τ) и коэффициента, характеризующего квантовый выход внутреннего фотоэффекта (β). На этом схематическом чертеже игнорируются некоторые второстепенные детали экспериментальных кривых (например, небольшой спад стационарной фотопроводимости при низких температурах и т. п.).

Для объяснения этих кривых, а также того ранее установленного факта (1, 2), что знаки носителей, созданных светом и теплом, совпадают, предлагается „зональная“ схема, изображенная на рис. 2. Темновая проводимость Cu_2O имеет дырочный характер и, как известно, при обычных температурах может быть объяснена появлением „дырок“ в нижней зоне в результате теплового переброса части электронов на акцепторные уровни кислорода.

Для объяснения существования определенной связи между темновой проводимостью и фотопроводимостью, которая проявляется в совпадении абсолютных значений наклонов прямых на рис. 1, предполагается, что свет переводит электроны в верхнюю зону не из нижней зоны, как считается обычно, а с акцепторных уровней кислорода, куда электроны были предварительно заброшены тепловым движением (тепловым переходом электронов на более высокие уровни пренебрегаем). Таким образом, фотоэффект носит примесный характер*. Поскольку в темноте число электронов на акцепторных уровнях равно числу дырок в нижней зоне, ясно, что должна существовать связь между квантовым выходом внутреннего фотоэффекта и темновой проводимостью.

Для объяснения того, что фотопроводимость имеет дырочный характер, предполагается, что заброшенные светом в верхнюю зону электроны весьма быстро выпадают на многочисленные уровни прилипания. Отсюда они рекомбинируют с дырками в основной зоне. Фотопроводимость появляется за счет изменения числа дырок в нижней зоне. Поскольку считается, что электроны в верхней зоне существуют весьма недолго, быстро приликая к уровням M' , то действие

* Следует отметить, что на существенную роль примеси кислорода при внутреннем фотоэффекте в некоторых полупроводниках (PbS , Ti_2S и др.) уже указывалось ранее (3, 4).

света сводится по сути дела к перераспределению электронов, ранее находившихся на уровнях M , между уровнями M и M' .

Такое перераспределение приводит к установлению нового равновесия между нижней зоной и уровнями M и, следовательно, к новой концентрации подвижных дырок в нижней зоне. Прежде чем написать основные уравнения баланса электронов для уровней M' и M и дырок для нижней зоны, введем следующие обозначения: число уровней прилипания M' , число электронов на них m' (полагаем, что всегда $m' \ll M'$), число акцепторных уровней M , число электронов на них m , а в отсутствие света m_m , число дырок в нижней зоне n , а в отсутствие света n_m .

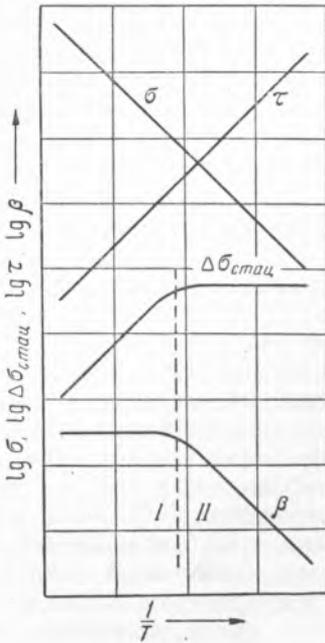


Рис. 1

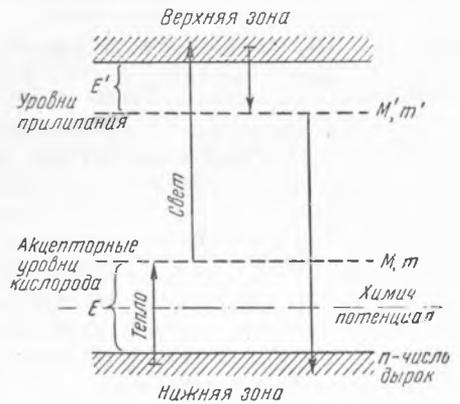


Рис. 2

Из опыта имеем, что $E \gg kT$, предполагаем также, что и $E' \gg kT$ (рис. 2).

Исходя из всего сказанного выше, можно написать:

$$\begin{aligned} \frac{dm'}{dt} &= pmI - \gamma_2 m' n, \\ \frac{dm}{dt} &= Q - pmI - \gamma_1 m n, \\ \frac{dn}{dt} &= Q - \gamma_1 n m - \gamma_2 n m'. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь p — некий постоянный коэффициент вероятности фотоэффекта; γ_1 и γ_2 — коэффициенты рекомбинации дырок нижней зоны и электронов соответственно с уровнями M и M' ; Q — число электронов, забрасываемых в единицу времени тепловым движением из нижней зоны на уровни M . Задача решается для случая, когда фотопроводимость много меньше темновой (этот случай осуществлялся и на опыте).

Тогда подстановкой $n = n_m + n_c$, $m = m_m - m_c$, где n_c и m_c — соответствующие добавки к концентрации при освещении, система уравнений (1) сводится к линейному дифференциальному уравнению относительно добавочной концентрации дырок n_c (которая и определяет фотопроводимость):

$$\frac{dn_c}{dt} + 2\gamma_1 n_m n_c = \frac{pn_m^2 I}{\gamma_2 n_m} (\gamma_1 - \gamma_2) (1 - e^{-\gamma_2 n_m t}). \quad (2)$$

Решение этого уравнения с учетом условия, что при $t = 0$ $n_c = 0$, имеет следующий вид:

$$n_c = \frac{pI(\gamma_1 - \gamma_2)}{2\gamma_1\gamma_2(2\gamma_1 - \gamma_2)} [2\gamma_1(1 - e^{-\gamma_2 n_m t}) - \gamma_2(1 - e^{-2\gamma_1 n_m t})]. \quad (3)$$

Так как при линейном законе рекомбинации фотопроводимость достаточно толстых образцов определяется полным числом носителей, созданных светом в образце, N_c , независимо от распределения этих носителей по глубине x , то для сравнения с опытом необходимо вычислить N_c . Учитывая, что $kd \gg 1$, получаем:

$$N_c = \int_0^{\infty} n_c dx = \frac{pI_0(\gamma_1 - \gamma_2)}{2k\gamma_1\gamma_2(2\gamma_1 - \gamma_2)} [2\gamma_1(1 - e^{-\gamma_2 n_m t}) - \gamma_2(1 - e^{-2\gamma_1 n_m t})]. \quad (4)$$

Здесь I_0 — интенсивность падающего света.

Для стационарной концентрации получаем:

$$(N_c)_{стац} = \frac{pI_0(\gamma_1 - \gamma_2)}{2k\gamma_1\gamma_2}. \quad (5)$$

В зависимости от соотношения коэффициентов рекомбинации γ_1 и γ_2 фотопроводимость будет положительной или отрицательной. Случай $\gamma_1 = \gamma_2$ соответствует „неактивному“ поглощению света. Поскольку на опыте всегда наблюдалась „положительная“ фотопроводимость, то следует положить $\gamma_1 > \gamma_2$. Более того, опытные факты (в частности экспоненциальный характер кривых нарастания и спада фотопроводимости при прерывистом освещении) могут быть объяснены лишь в том случае, если предположить, что $\gamma_1 \gg \gamma_2$.

При этом (4) превращается в экспоненту

$$N_c = \frac{pI_0}{2k\gamma_2} (1 - e^{-\gamma_2 n_m t}), \quad (6)$$

причем $\tau = 1/\gamma_2 n_m = \text{const} e^{E/2kT}$, что соответствует опыту (см. рис. 1), а $\beta = pn_m/2k$.

Температурная зависимость квантового выхода определяется температурной зависимостью n_m и k .

Мы предполагаем, что в закиси меди одновременно существуют по меньшей мере два механизма поглощения:

1) Поглощение, связанное с фотоэффектом. Его величина пропорциональна числу электронов на уровнях кислорода.

2) Поглощение (природа которого пока не ясна), слабо зависящее от температуры.

Наличие этого конкурирующего механизма поглощения, повидимому, следует из известного факта отсутствия фотопроводимости в области сильного поглощения Cu_2O *. Итак, k можно записать в следующем виде:

$$k = k_0 + cn_m = k_0 + c'e^{-E/2kT}. \quad (7)$$

Здесь c и c' — постоянные, k_0 — коэффициент поглощения, связанный с конкурирующим механизмом.

Отсюда

$$\beta = \frac{pn_m}{2k_0 + 2cn_m}. \quad (8)$$

* На необходимость привлечения конкурирующего механизма поглощения с целью объяснения характера поглощения света в некоторых фосфорах указывает также В. М. Кудрявцева (5).

При низких температурах n_m мало, $k_0 \gg cn_m$ и $\beta = \frac{p}{2k_0} n_m = \text{const} e^{-E/2kT}$. С повышением температуры n_m быстро растет, и при достаточно высоких температурах может оказаться, что $cn_m \gg k_0$, тогда $\beta = p/2c = \text{const}$. Тем самым качественно объясняется температурная зависимость квантового выхода в Cu_2O (рис. 1).

Температурную зависимость стационарной фотопроводимости, которая на опыте также имеет два разных участка, получим, если в (6) подставим значение k из (7) и положим, что $t \rightarrow \infty$. Тогда при низких температурах

$$(N_c)_{\text{стац}} = pI_0/2k\gamma_0 = \text{const};$$

при высоких температурах

$$(N_c)_{\text{стац}} = \frac{pI_0}{2\gamma_0 c} \frac{1}{n_m} = \text{const} e^{E/2kT},$$

что также соответствует опыту.

В заключение авторы выражают глубокую признательность, акад. А. Ф. Иоффе за постоянный интерес к работе и ценные дискуссии.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
13 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Жузе и С. М. Рывкин, ДАН, 62, 55 (1948). ² С. М. Рывкин, ЖТФ, 18, 1521 (1948). ³ O. Simpson, Nature, 160, 791 (1947). ⁴ A. von Hippel, F. G. Chesly, H. S. Denmark, P. B. Ulin and E. S. Rittner, Journ. Chem. Phys., 14, 355 (1946). ⁵ В. М. Кудрявцева, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 115 (1949). ⁶ С. М. Рывкин, ДАН, 68, № 3 (1949).