

Д. Б. ГУРЕВИЧ и Н. А. ТОЛСТОЙ

ВЕЛИЧИНА ТЕМНОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ КАК КРИТЕРИЙ СТАЦИОНАРНЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФОТОПРОВОДИМОСТИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 23 III 1950)

1. Полупроводниковые фотосопротивления могут быть в основном разделены на 2 класса: 1) экспоненциальные фотосопротивления и 2) гиперболические фотосопротивления. К первому классу относятся те вещества, у которых релаксация фотопроводимости $\Delta\sigma$ происходит по экспоненциальному закону

$$\Delta\sigma \sim Ee^{-t/\tau} \quad (\text{спадание}), \quad (1)$$

$$\Delta\sigma \sim E(1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{нарастание}), \quad (2)$$

причем стационарная фотопроводимость $\Delta\sigma_0$ пропорциональна освещенности E , а время релаксации τ не зависит от E .

Ко второму классу относятся те вещества, спадание фотопроводимости которых происходит по гиперболическому закону (аналогичному закону Беккереля в фосфоресценции)

$$\Delta\sigma \sim \frac{\sqrt{E}}{(1 + at)^2}, \quad (3)$$

а нарастание фотопроводимости, довольно часто, — по экспоненциальному закону

$$\Delta\sigma \sim \sqrt{E}(1 - e^{-t/\tau}), \quad (4)$$

характер которого совершенно отличен от закона (2), во-первых, ввиду того, что стационарная фотопроводимость $\Delta\sigma_0$ пропорциональна квадратному корню из освещенности, во-вторых, потому, что величина $1/\tau$ в (4) зависит от освещенности обычно по закону

$$1/\tau \sim \sqrt{E}. \quad (5)$$

Величина a в формуле (3) также пропорциональна \sqrt{E} . Таким образом, стационарный и релаксационный законы фотосопротивлений экспоненциального класса могут быть выражены функцией

$$\Delta\sigma = E\varphi(t), \quad (6)$$

а стационарный и релаксационный законы фотосопротивлений гиперболического класса — функцией

$$\Delta\sigma = \sqrt{E}f(t\sqrt{E}). \quad (7)$$

Очевидно, что разделение фотосопротивлений на экспоненциальный и гиперболический классы совпадает с обычным разделением их на линейные фотосопротивления, с тем отличием, что разнице в стационарных свойствах нами сопоставлено различие релаксационных свойств.

2. Как мы убедились, критерием, позволяющим отнести фотосопротивление к одному или другому классу, является величина его темновой проводимости по сравнению с величиной его фотопроводимости в данных условиях. Если темновая проводимость σ велика по сравнению с фотопроводимостью $\Delta\sigma_0$, то мы имеем экспоненциальное (линейное) фотосопротивление, если $\sigma \ll \Delta\sigma_0$, то мы имеем гиперболическое (нелинейное) фотосопротивление. Примерами могут служить Cu_2O , MoS_2 (большая темновая проводимость, экспоненциальность, линейность) или Se , Th_2S , Bi_2S_3 (относительно малая σ , гиперболическость, нелинейность). Весьма поучителен в этом отношении CdS . При комнатных температурах — это гиперболическое фотосопротивление. При температурах выше 200° — это экспоненциальное фотосопротивление. Переход этого вещества из одного класса в другой совершается как раз в той области температур, в которой начинается быстрый рост темновой проводимости. Время релаксации τ в формулах (1) и (2), характеризующих экспоненциальное фотосопротивление, зависит от температуры по тому же закону, что и темновая проводимость, а именно

$$\frac{1}{\tau} \sim e^{-u_1/kT}, \quad \sigma \sim e^{-u_2/kT}, \quad (8)$$

причем $u_1 = u_2^*$. В несомненном согласии с высказываемой точкой зрения стоит и тот факт, что всякое нелинейное фотосопротивление при достаточно слабой освещенности становится линейным (см. (2)). Но уменьшение освещенности есть переход к условию $\sigma \gg \Delta\sigma_0$. Можно предсказать, что при достаточно слабой освещенности гиперболическая релаксация сменится экспоненциальной.

Таким образом, принадлежность фотосопротивления к тому или другому классу определяется не только его природой, но и физическими условиями, в которых оно находится. Изменение освещенности или температуры может перевести его из одного класса в другой постольку, поскольку это изменение скажется на относительной величине σ и $\Delta\sigma_0$.

3. Физический смысл той роли, которую играет относительная величина темновой проводимости, вытекает из простейших представлений о характере рекомбинации электронов, вырванных светом, и дырок. Если темновая проводимость мала, то фотоэлектроны могут рекомбинировать только с „фотодырками“, причем в распоряжении первого из рекомбинирующих электронов находятся все n дырок, в распоряжении второго — ($n - 1$) дырок, в распоряжении последнего — одна дырка. Ясно, что вероятность рекомбинации будет уменьшаться по мере рекомбинации. Описанная картина отвечает типичному бимолекулярному процессу. Если же темновая проводимость велика, то мы имеем много „темновых дырок“ и мало „фотодырок“, много „темновых электронов“ и мало „фотоэлектронов“. Любой электрон в процессе релаксации может рекомбинировать как с темновой дыркой, так и с фотодыркой. Поскольку в процессе релаксации уменьшается только число световых носителей, а темновые носители находятся в статистическом равновесии, число дырок, находящихся в распоряжении первого рекомби-

* Это было показано для Cu_2O В. П. Жузе и С. М. Рывкиным (1), а для CdS — Д. Б. Гуревичем, Н. А. Толстым и П. П. Феофиловым.

нирующего фотоэлектрона, мало отличается от числа дырок, находящихся в распоряжении последнего фотоэлектрона, и вероятность рекомбинации остается в процессе рекомбинации постоянной. Описанная картина отвечает вырожденному бимолекулярному процессу, формально эквивалентному мономолекулярному процессу. Но для бимолекулярного процесса характерна зависимость (7), тогда как для „псевдомономолекулярного“ процесса характерна зависимость (6). Таким образом, обсужденное выше вырождение гиперболических (нелинейных) свойств в экспоненциальные — линейные тождественно вырождению бимолекулярного процесса в псевдомономолекулярный. Можно также сказать, что появление фотопроводимости на фоне большой проводимости есть появление малого эффекта на фоне большого, в силу чего линейные свойства этого малого эффекта совершенно естественны.

4. Хиппель и Риттнер ⁽³⁾, изучая фотосопротивление из сернистого таллия, предложили уравнение, описывающее стационарные и релаксационные свойства фотопроводимости Tl_2S , исходя из представления о бимолекулярном характере рекомбинации. В этих уравнениях они учли темновую проводимость, не сделав, однако, никаких выводов о роли ее сравнительной величины и не интерпретировав свои экспериментальные результаты с этой точки зрения. Покажем, что соображения, приведенные в нашей статье, целиком подтверждаются анализом формул Хиппеля и Риттнера и их экспериментальными результатами.

Для стационарной фотопроводимости Хиппель и Риттнер получают формулу (в наших обозначениях)

$$\frac{\Delta\sigma_0}{\sigma} = -1 + \left(1 + k_1 \frac{E}{\sigma^2}\right)^{1/2}, \quad (9)$$

(где k_1 — константа, связанная с вероятностью рекомбинации, подвижностью и квантовым выходом). Если σ настолько велико (или E настолько мало), что второй член в скобках мал по сравнению с единицей, то мы имеем $\Delta\sigma_0 = \frac{k_1}{2\sigma} E$, т. е. $\Delta\sigma_0 \sim E$. Если, напротив, E велико или σ мало, то, пренебрегая обеими единицами, имеем $\Delta\sigma_0 = \sqrt{k_1 E}$, т. е. $\Delta\sigma_0 \sim \sqrt{E}$.

Для релаксации фотопроводимости Хиппель и Риттнер получают формулу

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\sigma_0 e^{-2B\sigma t}}{1 + \frac{\Delta\sigma_0}{2\sigma} (1 - e^{-2\sigma B t})}, \quad (10)$$

где B — вероятность рекомбинации.

Если σ настолько мало, что $2\sigma B t \ll 1$ в том интервале времени, в течение которого мы наблюдали релаксацию, то мы имеем

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\sigma_0}{1 + k_2 \sqrt{E} t} \sim \frac{\sqrt{E}}{1 + k_2 \sqrt{E} t}. \quad (11)$$

Формула (11) отличается от (3) только показателем степени гиперболической функции. (Не следует забывать, что формулы (9) и (10) выведены без учета существования уровней прилипания, которые, как можно думать, ответственны за отличие α в (3) от единицы.)

Если σ настолько велико, что можно положить $\Delta\sigma_0 / 2\sigma = 0$, то мы имеем

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 e^{-2\sigma B t} \sim E e^{-2\sigma B t} = E e^{-t/\tau}. \quad (12)$$

Отсюда видно, что $1/\tau = 2B\sigma$ (см. (8)).

Хиппель и Риттнер нашли, что при 76° Ti_2S является линейным фотосопротивлением ($\Delta\sigma_0 \sim E$), а при 18° — нелинейным ($\Delta\sigma_0 \sim \sqrt{E}$). Рассматривая приводимые ими численные данные, мы находим, что при 76° $\Delta\sigma_0 = 10^{-8} \text{ ом}^{-1}$, $\sigma = 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$, т. е. $\Delta\sigma_0/\sigma = 1/100$, а при 18° $\Delta\sigma_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1}$, $\sigma = 7 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1}$, т. е. $\Delta\sigma_0/\sigma \approx 1000$; иначе говоря, при этих температурах темновое сопротивление или очень мало или очень велико в полном согласии с установленным нами критерием.

В заключение подчеркнем, что все вышеизложенное относится к двум предельным случаям: $\sigma \ll \Delta\sigma_0$ и $\sigma \gg \Delta\sigma_0$.

Если σ сравнимо с $\Delta\sigma_0$, мы должны ждать усложненных стационарных и релаксационных закономерностей.

Авторы сердечно благодарят акад. С. И. Вавилова за интерес к их работе.

Поступило
11 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. П. Жузе и С. М. Рыквин, ДАН, **58**, 1629 (1949). ² В. Е. Лошкарев, ЖЭТФ, **19**, 10, 876 (1949). ³ A. von Hippel and E. S. Rittner, Journ. Chem. Phys., **14**, 370 (1946).