

ФИЗИКА

В. П. ЖУЗЕ и С. М. РЫВКИН

ЭКСИТОННЫЙ ХАРАКТЕР ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА И ПРИМЕСНАЯ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 16 I 1951)

1. Авторы ранее (1, 2) для объяснения температурных зависимостей времени жизни носителей фототока, квантового выхода внутреннего фотоэффекта, темновой проводимости (3, 4, 2), а также знака носителей фототока (5, 6) в закиси меди предложили теорию, удовлетворительно объяснявшую опытные результаты. При этом для объяснения хода температурной зависимости квантового выхода пришлось ввести предположение о том, что свет переводит в верхнюю зону электроны с акцепторных уровней примеси кислорода, куда эти электроны предварительно переведены из нижней зоны тепловым движением. Следовательно, фотоэффект носит примесный характер. Однако такое предположение трудно увязать с тем обстоятельством, что изучавшаяся фотопроводимость в области основного максимума у $0,63 \mu$ соответствует краю собственной полосы поглощения Cu_2O и, следовательно, поглощение в этой области слишком велико, чтобы его можно было связать с весьма малым числом электронов на акцепторных уровнях примеси *.

2. Ниже делается попытка исключить указанное противоречие, не отказываясь от основного предположения о примесном характере фотоэффекта **. При этом формальная зонная схема, рассматривавшаяся нами ранее (1, 2), и позднее уточненная в связи с новыми данными, полученными при измерениях абсолютного значения квантового выхода (8, 9), остается без изменения (рис. 1). Главное изменение, которое мы вводим теперь, не связано с формальной схемой и сводится к тому, что переход электронов с уровнем M в верхнюю зону происходит не в результате непосредственного взаимодействия квантов света с атомами примеси, а является вторичным следствием поглощения света основной решеткой кристалла.

Мы предполагаем, что поглощение света в собственной полосе Cu_2O (или, по крайней мере, в той ее части вблизи длинноволнового края, где имеет место фотоэффект) связано с основной решеткой и приводит к возникновению экситонов.

В дальнейшем экситон может либо рекомбинировать, либо, блуждая по кристаллу и встретившись с ионизованным центром примеси (в на-

* На это обстоятельство любезно обратил наше внимание Ф. Ф. Волькенштейн.

** Кроме результатов наших исследований, в пользу гипотезы о примесном характере фотопроводимости Cu_2O в области максимума у $0,6 \mu$ весьма убедительно свидетельствует и работа Окадо и Уно (7), в которой показано, что фотопроводимость Cu_2O в области края собственной полосы поглощения ($0,63 \mu$) растет с увеличением содержания избыточного кислорода.

шем случае акцепторный уровень с электроном на нем, или, иначе, по терминологии С. И. Пекара, ионизованный дырочный F -центр), передать ему свою энергию. В результате этого электрон с уровня примеси будет переведен в верхнюю зону (своеобразный „экситонный удар второго рода“)*.

При низких температурах концентрация электронов на уровнях примеси M мала, и практически все созданные светом экситоны рекомбинируют спонтанно. Естественно, что квантовый выход фотоэффекта в этих условиях мал. С ростом температуры число электронов на примесных уровнях растет, и все большая часть созданных светом экситонов передает свою энергию этим электронам. Соответственно возрастает и квантовый выход. При достаточно высокой температуре число электронов на уровнях M становится столь большим, что практически все экситоны погибают при ударах второго рода. Квантовый выход фотоэлектронов достигает максимального значения (единицы) и при дальнейшем повышении температуры не изменяется.

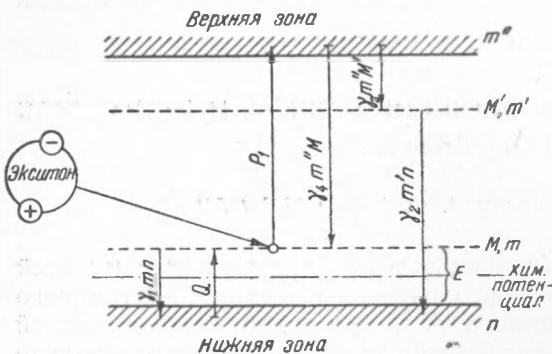


Рис. 1

3. Полагая, что число экситонов p , появляющихся в результате действия света в единице объема за единицу времени, пропорционально световой энергии kI , поглощенной в этом объеме за то же время, можно написать

$$p = \nu kI. \quad (1)$$

Здесь ν — коэффициент пропорциональности, характеризующий „выход“ экситонов, k — коэффициент поглощения света, I — интенсивность света. Вычислим число экситонов p_1 , активных в смысле фотоэффекта, т. е. тех, энергия которых затрачивается на переброс электронов с уровнем M в верхнюю зону**. Допустим, что при отсутствии ионизованных атомов примеси время жизни экситона до его спонтанной рекомбинации имеет определенную величину $\tau_{\text{в}}$ ***. Время жизни экситонов в противоположном случае, когда число ионизованных примесей столь велико, что рекомбинация экситонов происходит только при „ударах второго рода“, обозначим через $\tau_{\text{в}2}$, причем

$$\tau_{\text{в}2} = 1 / m\nu q, \quad (2)$$

где m — концентрация ионизованных атомов примеси (в нашем случае число электронов на уровнях M), ν — скорость движения экситона, q — сечение „экситонного удара второго рода“.

* Согласно автору теории „экситона“ Я. И. Френкелю (10), а также Мотту (11), исчезновение экситонов происходит в результате одного из двух процессов: тепловой диссоциации экситона на электрон и дырку, либо „внутренней“ рекомбинации экситона с переходом его энергии в свет или тепло. Мы предполагаем, что первый процесс в нашем случае маловероятен и может иметь место либо второй процесс, либо качественно новый процесс „экситонных ударов второго рода“.

** Мы предполагаем, что установление стационарной концентрации экситонов происходит весьма быстро (сравнительно с другими процессами, имеющими место при освещении), и p_1 в дальнейшем считается соответствующим уже стационарному состоянию.

*** Мы ниже предполагаем, что $\tau_{\text{в}2}$ не зависит или слабо зависит от температуры. По Мотту, это соответствует случаю перехода энергии экситона при его рекомбинации в свет, а не в тепло.

Наконец, в промежуточном случае, когда имеет место рекомбинация обоих типов, время жизни равно:

$$\tau_3 = \frac{\tau'_3 \tau''_3}{\tau'_3 + \tau''_3}; \quad (3)$$

p_1 может быть вычислено по формуле

$$p_1 = p \frac{\tau_3}{\tau'_3} = \frac{pmvq}{mvq + \frac{1}{\tau''_3}} = \frac{pm}{s + m}, \quad (4)$$

где $s = 1/vq\tau''_3$ — некоторая величина, не зависящая или слабо зависящая от температуры. Подставляя вместо p его значение из (1), получаем, что число экситонных ударов второго рода в единице объема за единицу времени равно

$$p_1 = \frac{vkIm}{s + m}. \quad (5)$$

Это выражение определяет также и число электронов в единице объема, которое переходит в единицу времени с уровней M в верхнюю зону.

Кинетические уравнения, соответствующие схеме, изображенной на рис. 1, имеют следующий вид:

$$\frac{dm''}{dt} = \frac{vkIm}{s + m} - \gamma_3 m'' M' - \gamma_4 m'' M, \quad (6)$$

$$\frac{dm'}{dt} = \gamma_3 m'' M' - \gamma_2 m' n, \quad (7)$$

$$\frac{dm}{dt} = Q + \gamma_4 m'' M - \gamma_1 m n - \frac{vkIm}{s + m}, \quad (8)$$

$$\frac{dn}{dt} = Q - \gamma_1 m n - \gamma_2 m' n. \quad (9)$$

Здесь M и M' — концентрация уровней акцепторных и прилипания; m , m' и m'' — концентрации электронов, соответственно, на уровнях акцепторных, прилипания и в верхней зоне; n — концентрация дырок в нижней зоне*; γ_1 , γ_2 , γ_3 и γ_4 — коэффициенты рекомбинации (см. рис. 1); Q — число электронов в 1 см³, переводимое в единицу времени из нижней зоны на уровень M тепловым движением. Мы приведем решение лишь для случая, когда уровни M' обладают „метастабильным“ характером, т. е.

$$\gamma_2 \ll \gamma_1; \quad \gamma_2 \ll \gamma_3; \quad \gamma_2 \ll \gamma_4 \quad (10)$$

и фотопроводимость носит дырочный характер.

Если добавка дырок при освещении $-n_c$ мала сравнительно с их концентрацией в темноте и $n_c = 0$ при $t = 0$, то получаем из (6) — (9) для концентрации фотодырок

$$n_c = \frac{vkIn_T}{2(s + n_T) \gamma_2 n_T} \eta (1 - e^{-\gamma_2 n_T t}). \quad (11)$$

Здесь $\eta = \frac{\gamma_3 M'}{\gamma_3 M' + \gamma_4 M}$ — коэффициент, характеризующий долю фотоэлектронов, прилипающих к уровням M' . Из (11) видно, что выражение $1/\gamma_2 n_T$ играет роль времени жизни.

В стационарном состоянии концентрация фотодырок равна

$$n_{csta} = \frac{vkIn_T \eta}{2(s + n_T)} \frac{1}{\gamma_2 n_T}. \quad (12)$$

* Предполагается, что m , m' , m'' и n много меньше концентрации уровней M и M' .

С другой стороны, стационарная концентрация может быть представлена в виде произведения феноменологических параметров и интенсивности света I

$$n_{\text{стаци}} = k\beta\tau I. \quad (13)$$

Из сопоставления (12) и (13) и учитывая, что $1/\gamma_2 n_T = \tau$, получаем, что измеряемый на опыте феноменологический квантовый выход (фотодырок) равен

$$\beta = \frac{v\eta}{2} \frac{n_T}{s + n_T}. \quad (14)$$

Температурная зависимость β может быть разбита на две области: низкотемпературную, где $n_T \ll s$ и

$$\beta = \frac{v\eta}{2s} n_T \sim e^{-E/2kT},$$

и высокотемпературную, когда возросшее n_T может превзойти s и, следовательно,

$$\beta = v\eta/2 = \text{const.}$$

Такой характер зависимости соответствует опытным данным (3).

Следует подчеркнуть, что развитые выше представления об экситонном характере поглощения и примесном фотоэффекте позволяют отказаться от введенного нами ранее (1, 2) предположения о существовании в Cu_2O конкурирующего механизма поглощения неизвестной природы.

4. Повидимому, можно считать, что в других веществах, например в щелочно-галоидных кристаллах, освещение в области собственного поглощения приводит к образованию экситонов.

При этом фотоэффект, согласно высказанной выше точке зрения, может появиться при ударах второго рода между экситонами и ионизованными F -центрами. Поскольку при обычных температурах ионизованных F -центров в окрашенных щелочно-галоидных кристаллах очень мало, фотоэффект в области собственного поглощения отсутствует. С этой точки зрения, если для увеличения числа ионизованных F -центров одновременно с освещением в собственной полосе производить сильную подсветку светом F -полосы (или нагревание кристалла), то должен появиться фотоэффект, соответствующий собственной полосе поглощения кристалла.

В заключение авторы выражают глубокую признательность акад. А. Ф. Иоффе за неизменный интерес к работе.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Жузе и С. М. Рывкин, ДАН, 68, 673 (1949). ² В. П. Жузе и С. М. Рывкин, ЖЭТФ, 20, 152 (1950). ³ С. М. Рывкин, ДАН, 68, 487 (1949).
⁴ С. М. Рывкин, ЖЭТФ, 20, 139 (1950). ⁵ В. П. Жузе и С. М. Рывкин, ДАН, 62, 55 (1948). ⁶ С. М. Рывкин, ЖЭТФ, 18, 1521 (1948); 19, 286 (1949). ⁷ Т. Окада and R. Упо, Journ. Phys. Soc. Japan., 4, 351 (1949). ⁸ С. М. Рывкин, ДАН, 72, 481 (1950). ⁹ В. П. Жузе и С. М. Рывкин, Юбил. сборн., посвящ. 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, изд. АН СССР, 1950, стр. 216. ¹⁰ Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 6, 647 (1936). ¹¹ N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., (A) 167, 384 (1938).