

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 (<sup>1, 2</sup>) для объяснения температурных зависимостей времени жизни носителей фототока, квантового выхода внутреннего фотоэффекта, темновой проводимости (<sup>3, 4, 2</sup>), а также знака носителей фототока (<sup>5, 6</sup>) 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  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 (<sup>1, 2</sup>), и позднее уточненная в связи с новыми данными, полученными при измерениях абсолютного значения квантового выхода (<sup>8, 9</sup>), остается без изменения (рис. 1). Главное изменение, которое мы вводим теперь, не связано с формальной схемой и сводится к тому, что переход электронов с уровней  $M$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  (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  $\text{Cu}_2\text{O}$  в области максимума у  $0,6 \mu$  весьма убедительно свидетельствует и работа Окадо и Уно (<sup>7</sup>), в которой показано, что фотопроводимость  $\text{Cu}_2\text{O}$  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

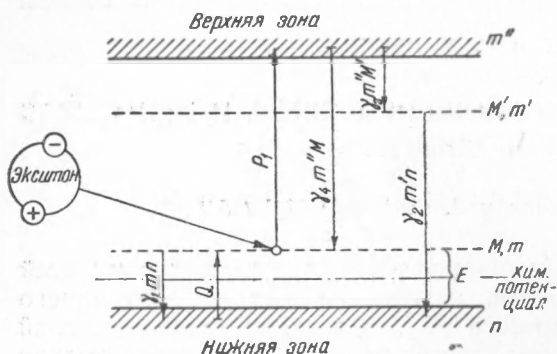


Рис. 1

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.

3. Полагая, что число экситонов  $p$ , появившихся 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  $\nu$  — 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 уровня  $M$  в верхнюю зону\*\*. Допустим, что при отсутствии ионизованных атомов примеси время жизни экситона до его спонтанной рекомбинации имеет определенную величину  $\tau_0^{***}$ . Время жизни экситонов в противоположном случае, когда число ионизованных примесей столь велико, что рекомбинация экситонов происходит только при „ударах второго рода“, обозначим через  $\tau_1$ , причем

$$\tau_1' = 1 / m \nu q, \quad (2)$$

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

\* Согласно автору теории „экситона“ Я. И. Френкелю<sup>(10)</sup>, а также Мотту<sup>(11)</sup>, 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  $\tau_0$  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:

$$\tau_g = \frac{\tau_g' \tau_g''}{\tau_g' + \tau_g''}; \quad (3)$$

$p_1$  может быть вычислено по формуле

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

где  $s = 1/vq\tau_g''$  — 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

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

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:

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

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

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

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

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\*;  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  и  $\gamma_4$  — коэффициенты рекомбинации (см. рис. 1);  $Q$  — число электронов в  $1 \text{ см}^3$ , переводимое в единицу времени из нижней зоны на уровни  $M$  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

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

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

$$n_{\text{стац}} = \frac{\nu k l n_T \eta}{2(s + n_T) \gamma_2 n_T}. \quad (12)$$

\* 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  $I$

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

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

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

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

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

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

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

Такой характер зависимости соответствует опытным данным <sup>(3)</sup>.

Следует подчеркнуть, что развитые выше представления об экситонном характере поглощения и примесном фотоэффекте позволяют отказаться от введенного нами ранее <sup>(1, 2)</sup> предположения о существовании в  $\text{Cu}_2\text{O}$  конкурирующего механизма поглощения неизвестной природы.

4. Повидимому, можно считать, что в других веществах, например в щелочно-галлоидных 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-галлоидных 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

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