

## ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

### ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛАХ.

*В. Левшин.*

1. Изменение проводимости. Поглощение света кристаллом во многих случаях сопровождается внутренним фотоэлектрическим эффектом, в результате которого меняются различные свойства кристалла и прежде всего его электропроводность.

Увеличение электропроводности кристаллов при освещении было установлено на очень большом и разнообразном материале. Однако ближайшее рассмотрение доказало сложность происходящих при этом процессов, которая не дает возможности уложить их в общие рамки.

По отношению к фотоэлектрическому эффекту кристаллы следует разбить на две группы. К первой относят: 1) кристаллы, в которых фотоэлектрический эффект происходит в основном веществе. Примеси, хотя бы и незначительные, резко уменьшают в этом случае наблюдаемый эффект. Типичными представителями этой подгруппы могут служить алмаз и сернистый цинк; 2) кристаллы, у которых фотоэлектрический эффект происходит как в основном материале, так и в примесях. Представителями этой подгруппы являются многие фосфоры. Вещества первой группы все обладают высоким показателем преломления ( $n > 2$ ).

Вторую группу составляют такие кристаллы, которые сами по себе не могут дать эффекта; явление увеличения проводимости при освещении обнаруживается у них лишь в случае наличия ультрамикроскопических или субмикроскопических нарушений их кристаллической решетки или в присутствии коллоидальных примесей.

Кристаллы первой группы обследовались Гудденом (V. Gudden) и Полем (R. Poh), кристаллы второй — Рентгеном, Иоффе и Бингелем (Bingel).

Явления, происходящие в первой группе, проще и потому лучше изучены. Мы остановимся на них несколько подробнее.

Первые исследования увеличения проводимости при освещении были произведены Гудденом и Полем над образцами  $ZnS$ , содержащими примесь различных металлов.

Вскоре, однако, было обнаружено, что для исследования механизма явления необходимо разделить первичный эффект от вторичного, для чего предпочтительнее выбирать образцы, по возможности лишенные каких бы то ни было примесей. Позднейшие исследования Гуддена и Поля, главным образом, велись с чистыми алмазом и сернистым цинком.

Наблюдаемый при освещении кристалла и при наложении на него высоких полей ток состоит из двух частей: 1) первичного тока, образующегося за счет зарядов, выделившихся при фотоэлектрическом эффекте, и 2) вторичного тока, обусловленного изменениями в структуре кристалла, происходящими с течением времени при прохождении через кристалл тока. Известно, что уже одно наложение высоких полей

может уменьшить удельное сопротивление кристалла. Постепенно увеличивая напряжения поля в темноте можно вызвать нарастание тока, непропорциональное увеличению напряжения поля. При продолжительном токе с течением времени происходят дальнейшие изменения: вдоль поля образуются проводящие нити, течение тока по которым подчиняется закону Ома.

Кривая *b* на рис. 1 соответствует такому току, протекающему через кристалл до прощестия некоторого промежутка времени с момента начала тока. Она, очевидно, может быть получена суммированием кривой *a* и прямой *c*, из которых первая соответствует начальному току в кристалле, а вторая — току, подчиняющемуся закону Ома. Таким образом при исследовании действия фотоэлектрического эффекта прежде всего необходимо иметь в виду возможность влияния на проводимость наложенных высоких полей.

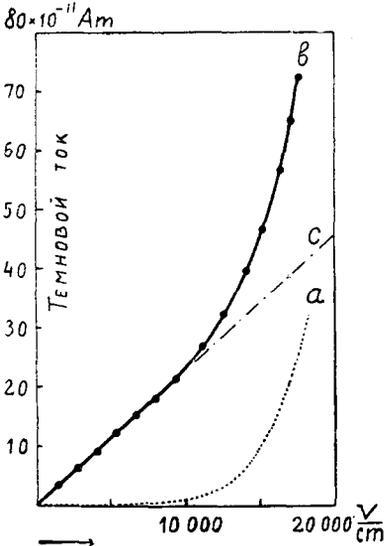


Рис. 1.

Первичный ток обусловлен образованием зарядов под влиянием фотоэлектрического эффекта. Мы можем считать, что он будет пропорционален поглощенной энергии и не зависит от напряжения поля, если последнее достаточно высоко (т.е. при увеличении напряжения ток стремится к некоторой предельной величине — току насыщения). Если добавить предположение, что сила вторичного тока, обусловленного изменениями в структуре кристалла, для малых промежутков времени может быть принята пропорциональной времени течения тока, то для количества протекшего

электричества получится выражение  $J_p t + \frac{i_s t^2}{2}$ , где  $J_p$  — первичный ток,  $i_s t = J_{st}$  при чем  $J_{st}$  — величина вторичного тока в момент времени  $t$ . Изменяя время освещения, мы должны получить параболу, из которой могут быть определены величины  $J_p$  и  $i_s$ . Таким образом суммарный ток разбивается на его составные части.

Для соблюдения основных предположений освещение производилось в течение небольших промежутков времени, и сила света бралась незначительной. Расположение опыта указано на рис. 2.

Кристалл помещался между двумя электродами, к которым прилагалась высокая равность потенциалов (градиент поля доходил до  $20.000 \frac{V}{cm}$ ), измерявшаяся электрометром Брауна. Во время освещения кристалла ток устремлялся в конденсатор и вызывал отклонение стрелки чувствительного баллистического гальванометра  $7 \cdot 10^{-11} Coul$ . Разряд конденсатора через огромное сопротивление ( $W = 10^{12} \Omega$ ) происходил весьма медленно в течение десятков минут.

Опыты полностью подтвердили основные допущения, а из анализа парабол был найден вид кривых первичного и вторичного тока, изображенных на рис. 3.

Механизм процесса состоит, по видимому, в следующем. В момент освещения внутри кристалла происходит фотоэлектрический эффект. Выделившиеся электроны при наличии значительного внешнего электрического поля немедленно устремляются

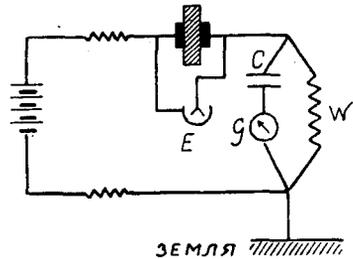


Рис. 2.

к аноду. Это передвижение отрицательного заряда могло бы происходить и непосредственно от полюса к полюсу, однако вернее, что электроны продельвают свой путь, постепенно переходя от молекулы к молекуле. Положительный остаток не обладает столь значительной подвижностью, и в некоторых случаях положительный заряд остается на месте. Наличие его может быть доказана параллельным измерением падения потенциала вдоль кристалла с помощью особого зонда в темноте и при освещении.

Передвижение положительного заряда к катоду можно значительно ускорить, производя освещение кристалла красным светом, который сам по себе не дает фотоэлектрического эффекта. По всей вероятности передвижение положительного заряда протекает путем отрывания электрона от соседней молекулы, так что к аноду перемещается заряд, но не сама молекула.

В отсутствии красного света положительный заряд или остается на месте или передвигается крайне медленно, поэтому, если, прекратив освещение возбуждающим светом, начать освещать красным, то мы снова получим ток, обусловленный начавшимся передвижением сидевших ранее на месте положительных зарядов. Количество протекшего электричества в предельном случае будет при этом равно количеству электричества, протекающему при первоначальном освещении возбуждающим светом. При одновременном освещении возбуждающим и красным светом количество протекшего электричества в точности равняется сумме количеств электричества, протекающих в тех же условиях при раздельном освещении.

Заряды, передвинувшись к полюсам, не уходят из кристалла до тех пор, пока плотность их у электродов не превысит известного предела ( $\approx 1,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{кУЛ}}{\text{М.М}^2}$ ).

Они образуют противоположное электрическое поле, которое препятствует позднейшему течению электронов. После прекращения освещения, в темноте, при отсутствии внешнего поля, это внутреннее поле может держаться в течение многих часов. Выключив внешнее поле и произведя освещение, мы получим под влиянием внутреннего поля ток противоположного направления с прежним, который будет постепенно выравнивать внутреннее поле. При этом количество протекшего электричества при уничтожении внутреннего поля оказывается равным количеству, протекавшему при его образовании; однако, если плотность электричества у электродов окажется превышающей указанное выше значение, то начинается переход электричества на электроды, и процесс становится необратимым.

При описанном выше механизме становится понятным открытый Гудденом и Полем закон аддитивности, состоящий в том, что при освещении лишь одного участка кристалла удельное сопротивление падает не на одном этом участке, но во всем кристалле, при чем увеличение проводимости пропорционально величине участка.

Изучив достаточно подробно механизм уменьшения сопротивления в кристаллах при освещении, Гудден и Поль воспользовались этим эффектом для проверки квантных соотношений. По Эйнштейну, энергия электронов, выделяемых при фотоэффекте, должна быть  $\leq h\nu$ , где  $\nu$  — частота возбуждающего света, число же выделенных электронов  $N$  должно равняться  $\frac{Q}{h\nu}$ , где  $Q$  — поглощенная энергия. Как известно, первое положение хорошо подтверждается на опыте. Второе также должно оправдываться, если каждый поглощенный квант дает один и только один электрон, т.е. если ни один квант не пропадает и не распределяет своей энергии между несколькими электронами. Опыт, производимый с поверхностным фотоэлектрическим эффектом, дает

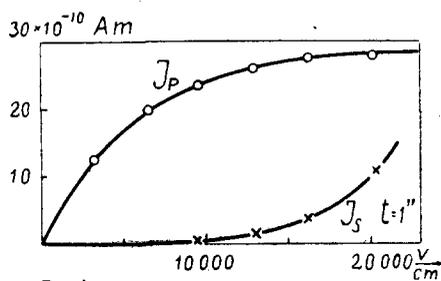


Рис. 3.

для  $N$  значения значительно меньше требуемых (так, в опытах Поля и Прингстейма наблюдение  $N$  составляло лишь 3% ожидаемого теоретически). Это обстоятельство может быть, однако, объяснено тем, что лишь незначительная часть освобожденных электронов оказывается в состоянии уйти с поверхности. Поэтому внутренний фотоэлектрический эффект представляет исключительный интерес для проверки второго квантового соотношения; при производстве опытов, однако, приходится быть чрезвычайно осторожным, чтоб избежать вторичных процессов, могущих в свою очередь оказать влияние на подсчет электронов.

Измерение производилось в три приема. Сначала определялась кривая распределения первичного тока при одинаковой падающей энергии, по длинам волн возбуждающего света для некоторого определенного (не слишком высокого) напряжения внешнего поля, затем измерялась кривая абсорбции кристалла. Зная эти две кривые, можно было найти кривую распределения первичного тока по длинам волн, отнесенную к одинаковой поглощенной энергии при данном внешнем поле. Затем специальными

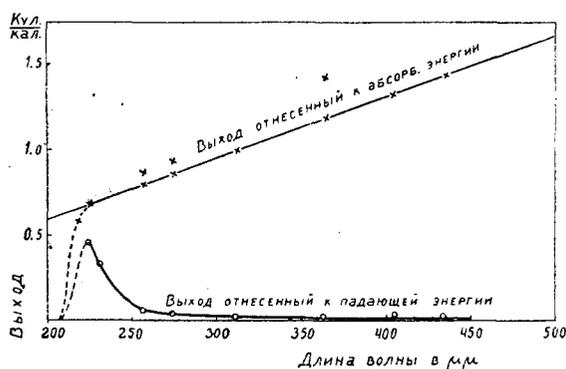


Рис. 4.

опытами был установлен оказавшийся одинаковым для всех волн вид кривой насыщения первичного тока (т.е. кривой, показывающей изменение величины первичного тока при данном освещении в зависимости от напряжения внешнего поля). Знание этой кривой позволило заменить значения первичного тока при низком напряжении соответствующими значениями тока насыщения.

Результаты для алмаза даются рис. 4. Мы видим, что у алмаза выход электронов, отнесенный к единице падающей

энергии, дает резкий максимум при длине волны около 260 мкм, тогда как при отнесении выхода электронов к единице поглощенной энергии никакого максимума не имеется. При этом в области слабого поглощения от 440 до 270 мкм, имеется прямое спадание числа выделенных электронов с уменьшением длины волны, как это и следует из 2-квантового соотношения Эйнштейна. Наклон прямой дает возможность вычислить величину Планковской постоянной  $h$ , для которой в этом случае получается очень хорошее значение  $6,8 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \times \text{сек}$ . Несколько точек в области длинных волн, далеко не попадающих на прямую, объясняются ошибками опыта, так как измерения здесь весьма затруднительны.

Что касается области большой абсорбции, то здесь квантовое соотношение не выполняется совершенно, и выход электронов во много раз меньше, чем требует теория. Совершенно аналогичные результаты получены для сернистого цинка и киновари ( $\text{HgS}$ ), с той только разницей, что квантовое соотношение удалось здесь проверить лишь в значительно меньшем интервале длин волн. Для области значительного поглощения квантовое соотношение не удовлетворяется и у них.

Вторая группа кристаллов, проводимость которой при освещении зависит от присутствия нарушений кристаллической решетки и от различных примесей, была исследована Рентгеном, Иоффе и Бингелем. Последний производил свои исследования с окрашенными образцами каменной соли. Освобожденные светом количества электричества измерялись электрометрически. Для получения сравнимых результатов пришлось прибегать к тем же приемам, как Гудден, и Поль, при чем для избе-

жания структурных изменений применялись малые плотности света и короткие промежутки освещения. Для удаления накапливающихся малых изменений по окончании каждой серии опытов внешнее поле выключалось, кристалл замыкался накоротко и сильно освещался. В этих условиях опыты можно было воспроизводить в течение целых недель.

Таким путем было установлено, что при освещении  $5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{кал}}{\text{сек. см}^2}$  можно изменять напряжение поля от 5 до 50 тысяч вольт на *см*, не получая тока насыщения. Величина тока подчиняется закону Ома. Далее было показано, что сила тока пропорциональна падающей энергии и что закон аддитивности, установленный Гудденом и Полем, для кристаллов первой группы (см. выше), хорошо оправдывается при освещении отдельных частей кристалла, но в случае освещения всего кристалла сразу наступает непропорциональное увеличение тока. Для решения вопроса, имеем ли мы в кристаллах этой группы дело с действительным током электричества или только с поляризацией молекул, Бинггелъ берет за основание квантный закон  $N = \frac{Q}{h\nu}$  и подсчитывает, каковы должны быть смещения зарядов, чтобы объяснить наблюдавшийся ток. Подсчет показал, что смещения зарядов во всяком случае очень сильно превосходят размеры молекул, однако полного перехода зарядов от электрода к электроду не происходит.

2. Связь между фосфоресценцией и увеличением проводимости при освещении. Интересно также отметить связь, существующую между увеличением проводимости при освещении и фосфоресценцией. По взглядам Ленарда фосфоресценция происходит в момент возвращения в свое первоначальное положение электронов, выброшенных из молекулы при фотоэффекте. Ленард, однако, считает, что возрастание электропроводности фосфоров при освещении не связано непосредственно ни с возбуждением, ни со свечением фосфоров.

Опыты Гуддена и Поля стоят в противоречии с этими взглядами. Названные исследователи показали прежде всего, что максимумы проводимости при возбуждении светом разных длин волн, весьма хорошо совпадают с *d*-максимумами возбуждения фосфоров Ленарда. Эти максимумы проводимости у фосфоров при освещении светом определенных длин волн зависят от появления вторичного тока, так как для выявления их приходится накладывать высокие поля и так как добавление красного света, препятствующего образованию структурных изменений, значительно уменьшает ток.

Существование первичного тока при возбуждении фосфоресценции также нетрудно обнаружить, хотя ввиду того, что фосфоры могут быть получены лишь в виде мелких кристаллов, путь зарядов от полюса к полюсу оказывается перерезанным.—и потому наблюдаемый первичный ток оказывается всегда ниже того, какой требуется квантным соотношением. Процесс идет как и в чистых кристаллах; отрицательная часть тока появляется сразу, движение положительных зарядов идет медленно, освещение красным светом увеличивает их подвижность.

При возвращении электронов возбужденной молекулы в свое первоначальное положение, сопровождающемся часто (но не обязательно) фосфоресценцией также должно происходить увеличение проводимости. Опыты подтверждают это. Однако для обнаружения эффекта необходимо вызвать усиленный переход электронов, что может быть достигнуто или наложением красного света, как это было у Гуддена и Поля, или нагреванием, как это делал Рупп (Rupp). В обоих этих условиях одновременно наблюдается и вспышка фосфоресценции.

Следует еще упомянуть, что в одной из своих работ Гудден и Поля описывают новый способ возбуждения резких вспышек фосфоресценции. Их способ состоит в наложении на фосфоры высоких полей, вызывающих быстрое возвращение выброшенных при возбуждении электронов в их нормальное положение.

3. Изменение диэлектрической постоянной. У некоторых кристаллов при освещении можно обнаружить увеличение диэлектрической постоянной. Таким свойством обладает один из фосфоров Сидо,  $ZnS$  с незначительной примесью  $Cu$  как действующего металла. Измерение производилось путем сравнения емкости двух конденсаторов, из которых один имел в качестве прокладки порошок фосфора; емкость другого была постоянна. Наблюдавшийся эффект достигал значительной величины; так, в случае тонких прозрачных слоев диэлектрическая постоянная возросла вдвое.

Увеличение диэлектрической постоянной во времени при постоянной заданной силе возбуждающего света, как и спадание ее после прекращения освещения, протекают в течение нескольких секунд (в опытах Гуддена и Поля это время равнялось 20—40 сек.).

При возрастании силы возбуждающего света наблюдаемый эффект возрастает, однако, медленнее, чем пропорционально силе света, и стремится к некоторому предельному значению. Это обстоятельство не может быть объяснено возбуждением всех действующих центров, так как применявшиеся слои были достаточно толсты и непрозрачны; поэтому приходится предполагать, что кроме прямого действия увеличения диэлектрической постоянной свет вызывает и обратное, так что в кристалле текут два противоположных процесса, взаимно уравновешивающиеся в момент достижения диэлектрической постоянной своего предельного значения. Исследование действия света различных длин волн при одинаковой силе падающего света установило существование резко выраженного максимума чувствительности к свету определенной длины волны (около 400  $m/\mu$ ), обусловленного, очевидно, большой абсорбцией в этой области. Однако эффект может быть вызван даже красным светом, не возбуждающим фосфоресценции. Фосфоры Сидо с другими примесями вместо  $Cu$  эффекта почти не давали. Кривые увеличения диэлектрической постоянной и увеличения проводимости для разных длин волн возбуждающего света имеют общий ход. Однако первый эффект наблюдается лишь у  $ZnS$  с примесью  $Cu$ . Это и некоторые другие обстоятельства заставляют считать оба явления лишь параллельными, но не идентичными.

#### ЛИТЕРАТУРА.

- Gudden u. Pohl. Zeitschr. f. Phys. 1, 365. 1920, 2, 181. 1920, 2, 361. 1920, 3, 98, 1920; 3, 123, 1920; 4, 206, 1921; 5, 176, 1921; 6, 248, 1921; 7, 65, 1921; 16, 170, 1923; 17, 331, 1923; 18, 199, 1923; 2, 192, 1920; 3, 1, 1923; 21, 229. 1924.  
Bingel. Zeitschr. für Phys. 1924.