## ФОТОПРОВОДИМОСТЬ\*

#### Ф. Никс, Нью-Норк

#### Введение

Влияние света на прохождение тока через некоторые твердые тела было обнаружено уже много десятилетий назад, но особенно важные результаты были получены только после блестящих работ Гуддена, Поля и их сотрудников. Эти исследователи очень много выиграли, перейдя от изучения мелкокристаллических полупроводников, имеющих сравнительно большие проводимости в неосвещенном состоянии, к изучению монокристаллов изоляторов. Это дало им возможность изучать увеличение проводимости при освещении кристалла светом соответствующей длины волны в более простых и лучше контролируемых условиях, чем это могло бы быть сделано прежде. Во многих случаях они были в состоянии, применяя слабый свет и низкие напряжения, разбить явление на две части: "первичную" и "вторичную". Эта диференциация явления носит фундаментальный характер и будет подробно изложена в этой статье.

Мы начнем с рассмотрения явления, выделенного Гудденом и Полем как "первичное", называемого внутренним фотоэлектрическим эффектом в отличие от так называемого внешнего фотоэлектрического эффекта (т. е. вырывания электронов с поверхности вещества в окружающий газ или вакуум под действием падающего света). Затем мы перейдем к рассмотрению "вторичных" явлений; сначала рассмотрим случаи, когда они сосуществуют с первичными, а затем случаи, когда они наблюдаются отдельно. В заключение мы обсудим вопрос возникновения в твердых телах электродвижущей силы при освещении их светом. Имеется весьма важная классификация кристаллов, принадлежащая Гуддену и Полю. Одни кристаллы обладают природной фоточувствительностью в своем естественном состоянии и чистом виде, другие обязаны своей фоточувствительностью . наличию примесей или приобретают ее после облучения рентгеновыми лучами или после воздействия других факторов. Первые

<sup>\*</sup> Rev. of Modern Physics. 4, 3273. 1932, перевод В. П. Жузе.

называются "идиохроматическими", последние "аллохроматическими" кристаллами. Показатель преломления (для света с очень большим коэфициентом поглощения в данном веществе) больше 2 для первых и меньше 2 для последних.

Типичными "идиохроматическими" кристаллами являются: алмаз, цинковая обманка, киноварь, стибнит, сера и красная модификация селена. Из числа аллохроматических кристаллов можно назвать щелочные металлы, серебро и галоидные соединения таллия.

#### Фотопроводи мость в изоляторах

Первичные фотоэлектрические токи в отдельных идиохроматических кристаллах изоляторов.

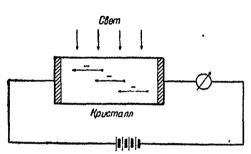


Рис. 1. Схема опыта. Стрелки указывают направления движения отрицательных варядов в кристалле.

Метод наблюдения фотоэлектрического тока, возникающего при освещении отдельного кристалла изолятора светом соответствующей длины волны, хорошо понятен из рис. 1, представляющего схему опыта. Количество электричества, протеклющее через кристалл при освещении его в течение короткого промежутка времени, может быть измерено гальванометром или другим подходящим измерительным

прибором, соединенным последовательно с источником напряжения и кристаллом.

По Гуддену и Полю 19 основное уравнение фотопроводимости, которое определяет наблюдаемое количество электричества, имеет вил:

$$Q = \frac{Ne(x_+ + x_+)}{d}, \qquad (1)$$

где N— число пар зарядов, образованных светом, c— заряд электрона;  $x_-$  и  $x_+$ — длины свободного пути зарядов и d— тол-шина кристалла или расстояние между электродами.

Если все заряды каждого знака двигаются по направлению к соответствующим электродам, то уравнение (1) превращается в

$$Q_1 = Ne. (2)$$

В этом случае мы должны были бы ожидать выполнения закона Эйнштейна (квантовый эквивалент). Если мы предположим, что заряды одного знака остаются неподвижными, в то время как заряды другого знака свободно передвигаются под действием приложенного электрического поля к соответству

ющему электроду, то тогда исходное уравнение (1) примет вид:

$$Q_2 = \frac{Ne}{2}. (3)$$

Очевидно, что если заряды освобождаются по всему объему кристалла равномерно, то среднее расстояние, проходимое зарядами одного знака, будет равно  $x=\frac{d}{2}$ .

По достижении устойчивого (стационарного) состояния и при условии свободного перемещения зарядов обоих знаков уравнение (1) принимает вид:

$$i = \frac{ne(x_+ + x_-)}{d},\tag{4}$$

где n — число пар зарядов, образуемых в секунду; x — и x — расстояния, проходимые зарядами соответственно.

Во многих кристаллах, обладающих достаточной чистотой и высокой степенью физического совершенства, наблюдаемые экспериментально токи подчиняются вышеописанным уравнениям. Найдено, что эти токи подчиняются следующим законам: а) ток строго пропорционален интенсивности падающего света при любом приложенном к кристаллу напряжении; б) кривая тока в зависимости от приложенного напряжения, в начале почти линейная, загибается потом вниз и, наконец, идет горизонтально (по отношению к оси напряжений), т. е. достигает насыщения; в) токи возникают непосредственно при начале освещения и прекращаются сразу же после его окончания.

Токи, подчиняющиеся этим законам, обозначены Гудденом и Полем как "первичные" токи <sup>9, 10, 15, 19, 22, 68</sup>. Подобные токи наблюдались в алмазе, цинковой обманке киновари и в меньшем размере в сере, красном селене и стибните. Теперь рассмотрим эти законы подробнее.

а) Соотнойнение между фотоэлектрическим выжодом и интенсивностью падающего света. Найдено, что первичный фотоэлектрический ток строго пропорционален интенсивности падающего света 22 для многих исследованных веществ при условии достаточно низкого приложенного напряжения, малой интенсивности света и короткого времени освещения. Методы, применяемые для исследования этой пропорциональности, сводятся либо к измерению изменения тока за короткий промежуток времени при резких изменениях интенсивности освещения, как это показано на рис. 2, либо к измерению полного количества электричества, протекающего через кристалл при постоянной интенсивности света, но при разной продолжительности освещения.

На рис. 2 приведены результаты, полученные на отдельном тонком кристалле цинковой обманки для двух значений напряжения; 1270 V дают ток весьма близкий к насыщению, в то время

как 280 V дают ток значительно ниже тока насыщения (рис. 8). Эта пропорциональность наблюдалась также на веществах, в которых ток насыщения не был получен, как, например, в сере, красном селене и стибните. В стибните для области спектра, сильно поглощающейся в нем, обнаружены легкие отклонения от пропорциональности.

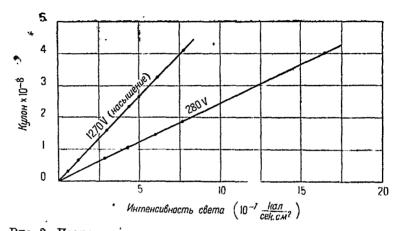


Рис. 2. Пропорциональность между интенсивностью падающего на кристали цинковой обманки света и выделенным количеством электричества. Площадь освещаемой поверхности 25 мм², толщина кристалла 1,3 мм,  $\lambda = 4360$  А.

б) Соотношение между силой тока и напряжением. Когда отдельный кристаля цинковой обманки освещается в течение короткого промежутка времени монохроматическим светом постоянной интенсивности, то получаемый при этом ток изменяется в зависимости от приложенного к кристаллу напря-

жения по закону, изображенному на рис. 4 22.

Поглощение в кристалле света двух указанных на кривой длин волн весьма различно. Данные, следовательно, показывают, что форма кривой и значение напряжения, при котором достигается насыщение, не зависят как от длины волны, так и от интенсивности света. С другой стороны, результаты, полученные автором при изучении первичных токов в отдельных кристаллах иодистой ртути, указывают на то, что это предположение не является универсально верным; наоборот, напряжения, вызывающие ток насыщения, и общая форма кривых зависят как от длины волны, так и от интенсивности падающего света.

Флехсиг специально исследовал форму вольт амперных карактеристик для каменной соли, окрашенной в желтый цвет облучением рентгеновыми лучами, и показал, что если отложить значения количества электричества, прощедшего через кристалл как функцию значений  $\frac{V}{d^2}(V)$  напряжение, d толщина кри-

сталла), то получаются кривые, обнаруживающие предсказанное насыщение.

Хорошее насыщение было получено в кристаллах цинковой обманки и желтой наменной соли, в то время как для серы,

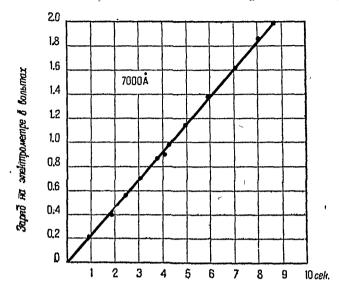


Рис. 3. Пропорциональность между продолжительностью освещения и количеством выделившегося электричества в стибните.

красного селена и стибнита никакого указания на существование насыщения первичного фотоэлектрического тока не было

получено. Можно думать, что и для трех последних веществ насыщение тока могло бы быть получено, если бы были применены достаточно высокие напряжения.

Выло найдено, что чем совершеннее кристалл, тем скорее достигается ток насыщения. Это обстоятельство, вместе с другими доказательствами, которые будут приведены далее, дало

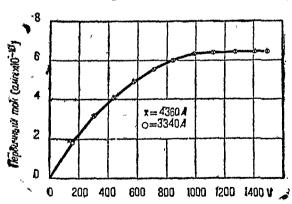


Рис. 4. Вольт-ампориал характеристика для кристалла цинковой обманки.

основание Гуддену и Полю принять, что вырываемые светом электроны не проходят свободно через кристаллическую решетку,

но задерживаются при своем движении несовершенствами решетки, субмикроскопическими трещинами или же атомами примесей, включенными в кристаллическую решетку. Расстояние,
проходимое электроном до захвата, можно считать пропорциональным напряжению приложенного электрического поля. При
малых напряжениях поля это расстояние во многих кристаллах
мало по сравнению с расстоянием между электродами. При
увеличении приложенного к кристаллу напряжения среднее
расстояние, проходимое электроном, возрастает до тех пор, пока
все освобождаемые в кристалле электроны не будут достигать
анода, — в этот момент достигается ток насыщения. Приложение
более высоких напряжений не дает дальнейшего увеличения
тока. В настоящем рассуждении мы считали, что ток, проходящий через кристалл, весьма мал и не влияет существенным
образом на распределение градиента потенциала в кристалле.

В последнем обзоре Гуддена <sup>67</sup> приведены неопубликованные результаты работы К. Гехта, получившего при исследовании (с помощью светового зонда) AgCl дальнейшее подтверждение

этой точки зрения.

Имеется очень мало данных для подкрепления этого положения для случая алмаза и цинковой обманки. Между тем аналогичное изучение монокристаллов красной модификации селена, а также сообщаемые в следующем разделе данные относительно желтой каменной соли дают веское доказательство того, что происходит "захватывание" электронов, предварительно освобожденных нагреванием или освещением инфракрасным светом.

Принимая во внимание это рассуждение, не будет удивительно то, что токи насыщения не были достигнуты для несо-

вершенных кристаллов.

с) Мгновенность возникновения первичного фотоэлектрического тока. Связь явления со временем очевидно важна для теории. Флехсиг зі придумал коммутаторное устройство, позволяющее действовать на кристалл "квадратной" волной напряжения, причем пучок света направлялся на кристалл в произвольно выбранный момент цикла. Результаты показали, что отрицательная составляющая (будет подробно рассмотрена ниже) первичного тока возникала в интервал времени, меньший чем 10<sup>-4</sup> сек. после начала освещения. Припимая во внимание работу Лауренса и Бимса, показавших, что в случае внешнего фотоэлектрического эффекта возникновение свободных электронов начинается меньше чем через 10<sup>-9</sup> сек. после начала освещения, можно ожидать, что то же самое имеет место и для случая внутреннего фотоэффекта.

"Составляющие" первичного фотоэлектрического тока

До сих пор было мало сказано в отношении "составляющих" первичного фотоэлектрического тока. Гудден и Поль 10,44 счи-

тают, что первичный процесс, имеющий место при поглощении света в кристалле, состоит из вырывания электронов и их передвижения к аноду. Результатом подобного процесса будет то, что остающиеся сзади положительные заряды образуют объемный положительный заряд, который может привести к искажению поля в кристалле. Из уравнения (4) следует, что положительные ионы, образующиеся при вырывании электронов, должны быть нейтрализованы электронами, идущими от катода в том случае, если количество электричества, отмеченное гальвано-

метром, будет равполному заряду (каждого знака), освобождаемому. в форме ионов светом. В некоторых случаях, в частности в алмаза 10, случае этот эффект наблюпался и отдельно. Было отмечено, что при освещении алмаза в течение короткого времени светом короткой длины волны, близкой к низкочастотному краю полосы абсорбции, некоторое количество электричества протекает чегальванометр; pes если затем, после освещения, осветить кристалл красным светом (который не дает повышения фототока в кристалле, предва-

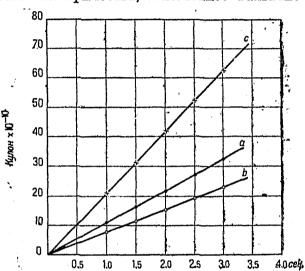


Рис. 5. Влияние "длинноволнового света" на движение положительного первичного тока в алмазе. Толщина кристалла 1 мм, площадь освещаемой поверхности 3 мм $^{-2}$ , падение потенциала на кристалле 1200 V.  $\alpha$ — освещение светом с  $\lambda$  = 3130 Å (2,16·10 $^{-6}\frac{\kappa\alpha\Lambda}{cek/cM^2}$ ); b— освещение только "длин-

новолновым светом (5·10 $\frac{\kappa a \Lambda}{cen/c M^3}$ ) после освещения светом с  $\lambda=3130$  Å; с—одновременное освещение "длинноволновым светом с  $\lambda=3130$  Å.

рительно не освещенном светом короткой длины волны), то через цепь протечет добавочное количество электричества, которое в предельном случае равно количеству электричества, прошеднюму через кристалл за время освещения светом короткой длины волны.

Заряд, протекающий через гальванометр за время освещения кристалла светом короткой длины волны, назван Гудденом и Полем "отрицательной частью первичного тока"; заряд, протекающий за время последующего освещения красным светом, они назвали "положительной частью первичного фототока". Эти

названия до некоторой степени вводят в заблуждение; в то время как первый ток, вероятно, обусловлен вытягиванием электронов из кристалл к аноду, последний ток нельзя просто приписать движению положительных ионов. Вместо этого мы должны представить себе процесс таким образом: электроны, выходящие из катода, распространяются постепенно сквозь кристалл и нейтрализуют положительные заряды, оставшиеся в кристалле после

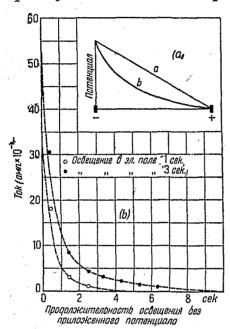


Рис. 6. (а) Распределение потенциала,  $\alpha$  — перед освещением, b — после освещения. (b) Обратный ток в цинковой обманке при освещении светом с  $\lambda$  = 4360Å( $4\cdot10^{-6}$   $\frac{\kappa a \lambda}{ce\kappa./c. m^2}$ ) без приложенного поля. Кристаля был предварительно освещен в поле светом с  $\lambda$  = 4360 Å.

продвижения возникающих под действием света электронов к аноду.

В некоторых опытах Гуддена и Поля, разделение этих двух составляющих было почти полным. Рис. 5 изображает результаты, полученные с алмазом19. Кривая а представляет ток, проходящий через гальванометр во время освещения светом малой длины волны, а b соответствует полному току, проходящему во время последующего освещения большой светом длиной волны; с дает полный ток, проходящий через кристалл при одновременном освещении светом как большой, так и малой длины водны.

Изучение цинковой обманки показало, что эти два заряда не равны по своей величине; на этом основании было сделано заключение, что часть положительных ионов нейтрализовалась в продолжение первого освещения, или, как думали Гудден и Поль, часть положительного тока протекала одновременно с отрицательным током. В некоторых случаях, как, например, у серы 55,

отделить эти две составляющих первичного фототока не представляется возможным.

Положительная составляющая лучше всего отделяется при употреблении длинноволнового света или тепла (те же агенты употреблялись Ленардом для восстановления его фосфора до начальных условий). Наиболее эффективным светом является длинноволновой конец той области спектра, к которой чувствителен кристалл в своем исходном или невозбужденном состоянии. Во многих наиболее ранних работах Гуддена и Поля они при-

писывали это действие красному свету, но в некоторых случаях

это надо приписать скорее синему концу спектра.

Для получения воспроизводимых результатов при исследовании кристаллов безусловно необходимо перед повторением измерений осветить кристалл красным светом, нагреть его или

оставить его в течение некоторого времени.

Пренебрежение этими предосторожностями ответственно за противоречивые данные в случае изучения алмаза. 17 В голубой каменной соли освещение светом с длинной волной недостаточно для восстановления начальных условий, но это возможно и неудивительно, принимая во внимание исключительную сложность кривой поглощения 45,48. При увеличении величины фотоэлектрического тока могут быть наблюдаемы значительной величины объмные заряды 10. По большей части нарушение распределения нотенциала обусловлено именно положительным объемным зарядом: однако, данные Тартаковского 65 указывают на такое же действие и отрицательного объемного заряда в случае желтой каменной соли. Рис. 6а изображает распределение потенциала в кристалле цинковой обманки перед и после освещения. Дальнейшее доказательство существования противоположного внутреннего поля, обусловленного образованием пространственных зарядов, приведено на рис. 6, b.

Эта кривая была получена при протекании тока через кристалл в продолжение времени, достаточного для образования большой поляризации, после чего удалялся приложенный потен-

циал с последующим освещением, как и прежде.

Ток уменьшается современем вплоть до исчезновения внутреннего поля.

# Спектральное распределение чувствительности идиохроматических кристаллов

Кристаллы, принадлежащие к этому классу, обладают фотоэлектрической чувствительностью во всей области поглощаемого света, за исключением далеких инфракрасных лучей. Форма кривой спектрального распределения чувствительности представлена на примере кривой рис. 7, а для красного селена <sup>34</sup>. Она характеризуется существованием максимума с последующим постепенным падением по направлению к длинным волнам и крутым спадением в сторону коротких волн.

Максимум локализирован не в середине абсорбционной полосы, но смещен в сторону более коротких длин воли (измерения поглощения отсутствуют для красного селена, но этот факт показан на рис. 8 для чистого кристалла алмаза). Во многих случаях (например алмаза, цинковой обманки и киновари) максимум лежит в области длинных воли, для которых коэфициент поглощения равен № 1 м<sup>-1</sup>. Положение коротковолнового максимума в кривых спектральной чувствительности для молибденита

(MoS<sub>2</sub>) находится в таком же положении по отношению к полосе поглощения, как и в случае алмаза и подобных материалов (молибденит, как я укажу в следующем разделе, является полупроводником, у которого фототок классифицируется как вторичный).

Все объяснения, предложенные до сего времени для разъяснения этого расхождения в кривой спектральной чувствительности для областей сильного оптического поглощения, были не-

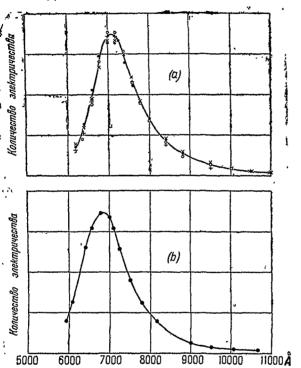


Рис. 7. Спектральное распределение первичного фотоэлектрического тока в монокристалие красного селена.

удачными. Все описанные до сего времени соотношения для первичного тока перестают быть действительными случае наличия в кристалле значительных примесей, очевидно потому, что поглощение света происходит без образования фотоэлектронов. случая красной непроводящей модификации селена, не обнаруживающей заметного темнового тока, положение максимума спектральной чувствительности зависит от ориентации кристалла по отношению к пучку падающего света. Эта зависимость от ориентации обусловлена дихроичным поглощением кристалла <sup>34</sup> (ср. рис. 7, а и 7 б). Для этих первичных токов форма и

положение кривых спектральной чувствительности не зависят от напряжения и интенсивности света.

Они не меняются также и в том случае, когда направление светового пучка из перпендикулярного к линиям сил электрического поля ("поперечное" освещение) становится параллельным по отношению к ним ("продольное" освещение).

Поглощение света, вызывающее возникновение фотоэлектрических токов, обусловливает изменение оптических свойств кристалла 46, 72. Это проявляется в расширении области поглощения и увеличения коэфициентов поглощения, что можно обнаружить оптическими и фотоэлектрическими измерениями с длинноволновой стороны полосы поглощения. Начальные условия могут быть восстановлены при освещении кристалла светом с длинными волнами или нагреванием, или восстанавливаются сами собой через некоторое время.

#### Квантовые соотношения.

Ряд весьма плодотворных исследований Гуддена и Поля был предпринят с целью проверки закона Эйнштейна о квантовом эквиваленте.

Если каждый поглощенный фотон освобождает один электрон, то "выход" был бы представлен формулой:

$$n = \frac{Q}{h^{\gamma}} = \left(\frac{Qc}{h}\right)\lambda,$$

где n — число электронов, освобожденных световой энергией Q с частотой v; h — постоянная  $\Pi$  ланка.

Это выражение является линейной обункцией λ.

В многочисленных исследованиях внешнего фотоэлектрического эффекта, выполненных с тем же намерением, было показано, что фото-

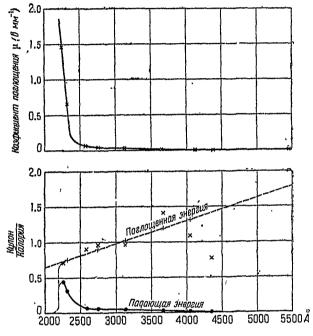


Рис. 8. Закон квантовой эквивалентности для адмаза.

электрический выход был во много раз меньше, чем теоретическая величина, хотя в последней работе Зурманна с тонкими слоями щелочных металлов обнаружены "выходы", доходящие до многих процентов от  $\frac{Q}{h\nu}$ .

Первая количественная проверка закона эквивалентности (Эйнштейна) для фотоэлектрического эффекта была проделана на отдельных кристаллах цинковой обманки и алмаза, а качественно для киновари. Фотохимические исследования Варбурга показали еще прежде, что квантово-эквивалентный выход оправдывался для реакции фотохимического разложения НІ и НВг.

Рис. 8 изображает результаты изучения прозрачного кристалла алмаза <sup>22</sup>. При получении данных напряжение было приложено достаточное для того, чтобы вызвать насыщение. Абсо-

лютные значения интенсивности падающего света измерялись с помощью линейного термостолоика и из них подсчитывались значения поглощенной энергии, пользуясь данными измерений поглощения, произведенных Петерсом. 25

Как видно между значениями квантового выхода и длиной волны поглощенного света, в области малого ноглощения света существует строгая пропорциональность. Эти результаты являются первым количественным доказательством правильности закона Эйнштейна. Каждый квант поглощенной световой энергии вырывает отрицательный и положительный элементарный заряд (-e или +e), или, другими словами, на каждый поглощенный квант света по контуру начинает двигаться одним электроном больше. Как объяснено на стр. 391 для получения правильного результата следует измерять и складывать друг с другом обе составляющие первичного тока. Выло обнаружено очевидное нарушение закона экнивалентности для серы 55 и каменной соли (предварительно окращенной в желтый цвет лучами Рентгена). Эти измерения, однако, производились с напряжениями гораздо меньшими, чем напряжения насыщения, и поэтому не удивительно, что фотоэлектрический ток был значительно меньше теоретической величины, так как часть электронов не достигала электродов.

Последующие измерения вольт-амперных характеристик водля желтой каменной соли показали, что при употреблении достаточно высоких напряжений достигалось насыщение, и кажется основательным предположить, что если бы измерения были произведены с напряжением, достаточным для образования тока насыщения, то закон Эйнштейна был бы и в этом случае верен. Квантовый выход в желтой каменной соли увеличивается с увеличением длины волны вполне согласно требованиям закона Эйнштейна, однако количество электронов на один фотон поглощенного света было значительно ниже требуемой величины зв.

## Влияние температуры на первичный ток

Влияние температуры на первичный фотоэлектрический ток в алмазе, цинковой обманке и желтой каменной соли исследовалось в широких пределах температур, вплоть до температуры жидкого водорода. Ранняя работа Ленца во (рис. 9) отметила вначительное влияние температуры на величину стационарного тока, которое ошибочно объяснялось уменьшением отрицательного первичного тока. Гудден и Поль 140 предложили объяснение, основанное на влиянии объемного заряда положительных ионов; позднее это было подтверждено Ленцем 57. Этот резко выраженный температурный эффект в действительности обусловлен образованием положительного объемного заряда, благодаря

замедлению движения положительных ионов при этих низких

температурах.

Образовавшийся объемный заряд при низких температурах достигал такой величины, что вполне компенсировал приложенное напряжение. Сужение и смещение полосы поглощения по направлению к более коротким длинам волн не было должным образом рассмотрено Ленцем. В последней работе, произведенной в лаборатории Поля, Ленц 57 смог показать, что при долж-

ном рассмотрении изменение в поглощении и образование нарушающих распределение потенциала пространственных зарядов "не зависит от начальной отрицательной части первичного тока до температур в — 250° С" Еще неизветакже. меняются вольт-амперные характеристики с температурой. Измереспектральной чувствительности, произведенные кристаллами желтой каменной соли, указывают на то. OTF изменение фотоэлектрического тока происходит только в случае изменения оптического поглошения. Ленц 39 наблюдал, что когда электроны вводятся внутрь кристаллической решетки с помощью электронной пушки при различных температурах (до---250 °C), TO TOK HE SABUCHT OT

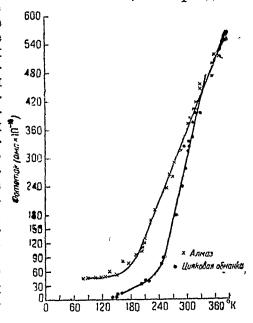


Рис. 9. Наменение фотоэлектрического тока с температурой.

температуры. Гудден 185 рассматривал это явление и утверждал, что положительная часть первичного тока в действительности обусловлена смещением положения положительных зарядов.

### Влияние магнитного поля на первичный ток

В 1916 г. Лукирский опубликовал результаты исследования эффекта Холла в желтой каменной соли, указывавшие на то, что электрический ток, возникающий в ней при освещении светом подходящей длины волны, является электронным по своей природе. Позднее, несколько расширенные опыты для изучения влияния магнитного поля на внутренний фотоэлектрический эффект были поставлены Ленцем 30 и Арсеньевой 41. Измерения Ленца на цинковой обманке и алмазе показали, что ма-

тнитное поле не влияет на фотоэлектрический эффект. В случае алмаза эффект Холла был пропорционален напряжению магнитного поля и увеличивался пропорционально напряжению электрического поля (при малых напряжениях), достигая значения насыщения при 2500 V/см.

Знак эффекта Холла менялся нормальным образом при изменении направления магнитного поля и соответствовал отрица-

тельно заряженным носителям.

Данные для цинковой обманки не были столь согласованными. Однако при расположении тригональной оси параллельно линиям электрического поля наблюдалось нормальное поведение эффекта Холла. В других кристаллографических направлениях знак эффекта Холла не изменялся при изменении направления магнитного поля.

Измерения эффекта Холла, произведенные с токами, полученными при введении электронов внутрь кристаллической решетки с помощью электронной пушки, оказались идентичными с результатами, полученными при изучении фотоэлектрических токов. Эффект Холла, как было найдено, не зависит от температуры. Как указал Гудден, 185 эти исследования интересны для изучения фотоэлектрического явления главным образом потому, что они доставляют лишнее доказательство того, что первичный ток является электронным.

#### Вторичные токи

Гудденом и Полем было показано, что явление внутреннего фотоэффекта перестает соответствовать вышеустановленным законам, когда напряжение или интенсивность света или, наконец, продолжительность освещения превосходят некоторые значения. Эффект перестает быть пропорциональным интенсивности света (или времени освещения), кривые спектрального распределения чувствительности зависят от напряжения и, наконец, с повышением напряжения фотоэлектрические токи достигают насыщения. Гудден и Поль в приписали эти отклонения от простых закономерностей наличию так называемого "вторичного тока".

Если взять, в частности, отношение величины освобождающегося заряда Q ко времени освещения t, мы для наиболее общего

случая можем написать

$$Q = at + bt^2 + ct^3 + \dots$$

Если справа присутствует только первый член (Q = at), то говорят, что ток "первичный". Наличие и других членов указывает на существование и "вторичных токов" 9.

Рис. 10 изображает влияние напряжения на кривые, "время освещения— количество электричества" для отдельного кри-

стапла ZnS и двух длин волн.

Для потенциала до 1000 V количество электричества было

пропорционально времени освещения; для напряжений более высоких оно растет более быстро. Рис. 10 b, приведен в качестве примера для случая сильно поглощаемого света; здесь при потенциале в 2000 V наблюдается явственное отклонение от пропорциональности между зарядом и временем, хотя для более длинных периодов освещения эта пропорциональность опять наступает. Рис. 11 b, изображает изменения первичного и вторичного токов с интенсивностью света. Значения токов пересчитаны на рис. 11 а. Как объяснялось в предыдущем параграфе, первичный ток дается первым членом в вышеприведенном ура-

внении, вторичный же ток -- вторым членом. Форма кривых спектральной чувствительности ПЛЯ вторичных токов зависит от приложен-HOPO напряжения (рис. 12, 13). Для отдельного кристалла киновари <sup>23</sup> (рис. 12) для напряжений до 100 V токи кажутся чисто первичными, дополнительные вторичные компоненты -оп иси котокивкои вышении напряжения и при 200 V, как будто бы преобладает вторичный ток. На рис. 13 приведены кривые CHOKTральной **TVBCTBU** 

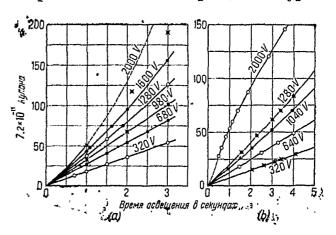


Рис. 10. Зависимость количества электричества от продолжительности освещения.

(а) Кристал цинковой обманки, толщиной 1 мм, площадь освещаемой поверхности 1 см $^{-2}$ . Освещение светом с  $\lambda = 4050$  Å интенсивностью  $0.264 \cdot 10^{-7}$  кал.  $\frac{\kappa \alpha \Lambda}{ce\kappa/c M^2}$ . (b) 3130 Å интенсивностью  $12.5 \cdot 10^{-7}$  кал.  $\frac{\epsilon \kappa (L)}{ce\kappa/c M^2}$ 

тельности в координатах: ток — длина волны падающего света. вторичный ток Эти кривые вполне ясно показывают, OTP увеличивается при повышении напряжения и становится преобладающим при более высоких напряжениях. В случае помикристанлического ZnS, в котором наблюдаются только вторичные токи, форма кривых спектрал ной чувствительности зависит как от времени освещения, так и от приложенного напряжения. Из спектральных измерений на веществах, у которых наблюдаются только вторичные токи, следует, что кривые спектральной чувствительности ни в коем случае нельзя рассматривать как физические константы вещества, тогда как для веществ, у которых наблюдаются первичные токи, они могут рассматриваться как таковые. Фотоэлектрический выход для первичных токов пропорционален интенсивности света и времени

освещения, тогда как для вторичных токов, как это видно из рис. 14 и 15, токи возрастают вначале приблизительно пропорционально времени, а затем, при увеличении времени освещения, наступает постепенное насыщение. Форма кривых, изображающая зависимость фотоэлектрического выхода от времени освещения, зависит от предыдущей истории материала. Рис. 14 изображает такие кривые, полученные при изучении вторичных токов в гриноките. В Нижняя кривая была получена первой, затем снимались последовательно средняя и верхняя кривые.

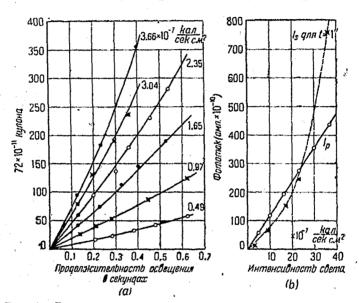


Рис. 11. Разделение первичного и вторичного токов в кристалле цинковой обманки.

(а) Изменение количества электричества при различной продолжительности освещения и различной интенсивности света.

(b) Ір— первичный ток, Із— вторичный ток в зависимости от интенсивности света.

Поражает исключительное сходство между этими кривыми и кривыми, полученными для продажного селена и талофидных элементов. Мы получали подобные же кривые для отдельных кристаллов металлического селена. На рис. 15 видно, как ток медленно возрастает со временем, достигает, наконец, предельной величины и затем медленно спадает при прекращении освещения <sup>34</sup>.

Вторичный ток зависит как от способа освещения (поперечное или продольное), так и от длины волны света <sup>23</sup>. Это изображено на рис. 16. Можно было ожидать из-за большого поглощения в поверхностных слоях, что вторичные токи будут особенно большими для случаев, изображенных на рис. 16, А и С; 16, А и D соответствуют случаям сильного поглощения света для

одного способа освещения, а 16 C и D соответствуют случаям среднего по величине поглощения света. Предполагается, что вторичный ток является результатом первичного тока. (Читатель должен вспомнить, что вырывание электрона при поглощении фотона вызывает возникновение отрицательной части первичного тока, сопровождающегося движением положительных зарядов.)

Он часто сопровождается постоянным уменьшением сопротивления кристалла. В своих прежних работах Гудден и Поль 9

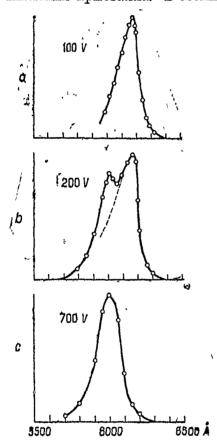


Рис. 12. Развитие вторичного тока с увеличением приложенного напряжения в монокристалле киновари. Масштаб по ординатам различен для кривых a, b и c. Толщина кристалла 1,35 мм.

были склонны считать вторичный ток электролитическим по природе. Однако, судя по последним работам, они отказались от этого взгляда. По мнению автора, существующие данные недостаточны для развития теории вторичных токов. Часто бывает в случае проводимости диэлектриков, что настоящий перенос и отложение вещества дол-

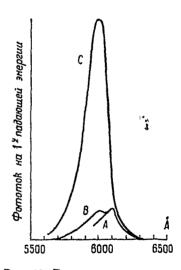


Рис. 13. Результаты, приведенные на рис. 12, в одном масштабе для различных приложенных напряжений.

жны наблюдаться прежде, чем ток может быть описан как электролитический по своей природе.

Вторичный ток наблюдался в алмазе. В этом случае, конечно,

трудно представить существование ионной проводимости. Приходит на ум аналогия между вторичным током в явлении фото-

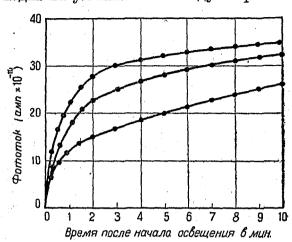


Рис. 14. Фотоэлектрический ток как функция продолжительности освещения для гринокита.

проводимости той и частью тока в самозарождающемся тлеюіцем разряде, которая состоит из ионов, обсамопроразованных газе. извольно в всяком случае, кажетболее предпочтительным представлять себе вторичные токи. как токи, обусловленные поглошенным светом, но не прямым, а косвенным путем. селене, поликристаллических ZnS. HgS. MoS<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>S, CdS и др., наблюдаемые токи яв-ЛЯЮТСЯ вторичными,

первичные же маскируются ими. Гудден и Поль часто утверждали, что междукристаллические границы препятствуют прохождению

электронного тока, но облегчают прохождение электролитического тока (хорошо известно, что они ведут себя таким образом в обыкновенных электролитических проводниках).

Это, однако, не объясняет, почему первичные токи не наблюдаются в отдельных кристаллах серого металлического селена. Токи в этой модификации селена обладают теми же свойствами как пля моно-, так и для поликристаллического стояния. Мы рассмотрим полупроводники в следующем разделе и

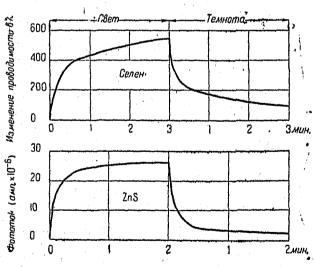


Рис. 15. Фототок как функция продолжительности освещения для селена и поликристаллического ZnS.

попытаемся показать некоторые черты подобия между фототоками в них и вторичными токами в хороших изоляторах. Внешнее сходство так резко выражено, что заставляет думать что токи, наблюдавшиеся до сего времени в полупроводниках, в действительности являются вторичными токами, рассмотренными в этом разделе.

## Фотопроводимость в аллохроматических кристаллах

Иоффе и Рентген 18 наблюдали, что солнечный свет оказывает значительное влияние на изменение проводимости каменной соли под действием рентгеновых лучей. Затем было установлено, что при облучении различных галоидных соединений щелочных металлов, как, например, каменной соли или сильвина, лучами Рентгена и последующем освещении их лучами видимого спектра, наблюдается резкое увеличение проводимости. Этот эффект находился в соответствии с другим: окрашиванием

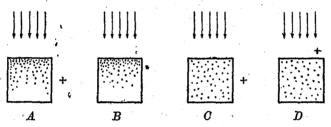


Рис. 16. Распределение абсорбционных центров. A и B—сильное поглощение, C и D—слабое поглощение света.

кристалла лучами Рентгена или под действием других агентов. Кристаллы принимали желтую окраску при умеренном освещении лучами Рентгена при комнатной температуре. Такая же окраска, по наблюдениям Ф. Гизеля и Зидентопфа 49, наблюдалась при обработке прозрачных кристаллов каменной соли в парах натрия. Это осуществляется помещением кристалла в нагретый закрытый сосуд, содержащий пары натрия. фузия наров внутрь кристаллической решетки и сопровождается окраской кристалла. Гольдштейн наблюдал, что подобная же окраска прозрачных кристаллов каменной соли вызывается и ультрафиолетовыми лучами. С тех пор было найдено, что к р исталлы галондных соединений какого-либо из шелочных металлов окрашиваются под действием любого из вышеперечисленных агентов, т. е. при освещении их ультрафиолетовыми лучами, лучами Рентгена, а также при обработке в парах элемента, который образует катионы исследуемой соли; при этом такие кристаллы делаются фоточувствительными и обладают идентичными оптическими и фотоэлектрическими свойствами 47. Такие кристаллы были названы (как я уже отметил выше), кристаллами второго рода или аллохроматическими кристаллами.,

Окрашивание приписывается наличию в них так называемых "центров", образующихся под действием того или иного фактора. Кажется наиболее вероятным, что этими центрами являются нейтральные металлические частички, которые для случая желтой каменной соли могут быть индивидуальными атомами натрия. Основанием для предположения этой степени дисперсности служит установленный выше факт, заключающийся в том, что фотоэлектрические и оптические свойства окрашенных кристаллов совершенно одинаковы независимо от способа их окрашивания.

Также надо отметить, что для галоидных соединений щелочных металлов, энергия, соответствующая первой характеристичной полосе поглощения в крайней ультрафиолетовой области, хорошо совпадает с теоретическим значением энергии, необходимой для перемещения электрона от аниона к катиону 81,71. Галоиды серебра не обладают достаточно острыми характеристичными частотами для того, чтобы было возможно сделать подобное вычисление. Хорошо известно, что выцветание (bleaching) этих центров окрашивания сопровождается исчезновением их полосы поглощения. Спектр поглощения кристалла каменной соли после того как он обесцвечен, идентичен с спектром поглощения исходной бесцветной каменной соли, т. е. к кристаллу возвращаются исходные свойства. Это полное исчезновение полосы поглощения, обусловленной активными центрами, происходящими от освещения светом. не наблюдается для галоилных соединений серебра и таллия. Мы еще вернемся к этому вопросу позднее.

Оптические (поглощение) и фотоэлектрические свойства веществ зависят от степени коагуляции нейтральных металлических атомов. Это можно хорошо показать на примере желтой каменной соли, содержащей индивидуальные атомы натрия, диспергированные в кристалле и на голубой каменной соли, в которой атомы натрия собраны в большие группы. Размеры частичек, следовательно, меняются от размеров индивидуальных атомов до атомных групп коллоидальных размеров. До сих пор исследования были ограничены двумя крайними случаями, указанными

выше (желтая и голубая каменная соль).

В первом става было найдено простое соотношение между оптическим поглощением и фотоэлектрическими свойствами; для голубой каменной соли простой закономерности обнаружено не было 45. Мы еще вернемся в последующем разделе более детально к изучению этих центров и их отношения к скрытому фотографическому изображению. Рис. 17 изображает спектр поглощения и фотоэлектрический выход для кристалла каменной соли после освещения лучами Рентгена 28.

Сплошная кривая E изображает фотоэлектрический выход, а пунктирная кривая a изображает изменение константы погло-

щения в зависимости от длины волны.

Следует обратить внимание на поразительную разницу между соотношением оптического поглощения и фотоэлектрической спектральной чувствительности для этих аллохроматических кристаллов и таковым же соотношением для идиохроматических кристаллов, описанных на предыдущих страницах.

В идиохроматических кристаллах каждая кривая спектральной чувствительности имеет максимум, расположенный в полосе

поглощения со стороны длинных волн, и падает до неизмеримо малого знакинор внутри полосы: кривые же спектральной чувствительности для аллохроматических сталлов совпадают с кривыми оптического поглощения. Изображенная на рис. 17 кривая спектрального распределения фотоэлектрической чувствительности слегка смещена по отношению к другой в направлении к более длинным волнам, что можно было ожидать на основании квантовых соотношений. (Арсеньева 41, с другой стороны, такого смещения не обнаружила, но отметила полное совпадение кривых оптического поглошения с кривыми фотоэлектрической чувствительности. Гудден 185 ду-

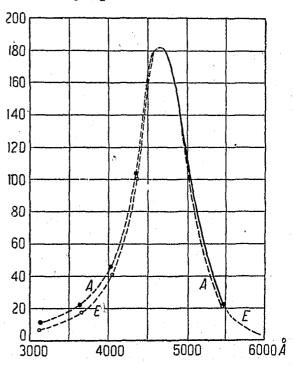


Рис. 17. Кривые спектрального распределения; E — фототока, A — коэфициента поглощения в желтой каменной соли.

мал, что такое несогласие обусловлено тем обстоятельством, что Арсеньева не приняла во внимание поглощение света коллоидальными частичками.)

В желтой каменной соли при освещении подходящим светом возникает первичный ток, начальные значения которого пропорциональны интенсивности падающего света. Затем фототок постепенно спадает по причине образования положительного объемного заряда. Когда освещается весь кристалл полностью, достигается некоторое устойчивое значение первичного тока; при освещении только небольшой части кристалла, лежащей между двумя электродами, этот ток уменьшается постепенно до неизмеримо малой величины. Отрицательная часть первичного тока возникает, как и в случае идиохроматических кристаллов, менее

чем через 10<sup>-1</sup> сек. после начала освещения <sup>31</sup>. Первичный ток возрастает вначале пропорционально приложенной к кристаллу разности потенциалов, а затем наступает насыщение совершенно аналогично тому, что мы имели в случае идиохроматических кристаллов. Поля, необходимые для получения тока насыщения в каменной соли, освещенной лучами Рентгена, гораздо выше, чем для цинковой обманки или алмаза. Действительно, вплоть до 1928 года такое насыщение в ней получено не было; в этом же году Флехсиг <sup>59</sup> получил насыщение, применяя исключительно тонкие пластинки, вырезанные по плоскости спайности, из кристалла каменной соли (толщиной в 0,1 мм).

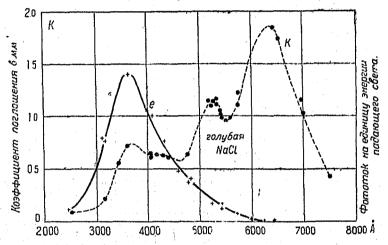


Рис. 18. Спектральное распределение фототока; е — коэфициента поглощения; К—в голубой каменной соли.

Более ранние исследования квантового выхода (quantum efficiency) в каменной соли (Джулай  $^{38}$ ) дали для выхода значения —  $\sim \frac{1}{3000}$  эквивалентной величины, но так как эти измерения производились с напряжениями, при которых насыщение еще не было достигнуто, то было невозможно определенно решить: проходят ли электроны только  $\frac{1}{3000}$  (среднее значение) всей толщины кристалла или же только часть поглощенного света идет на вырывание электронов. Напряжение насыщения, найденное Флехсигом, хорошо совпадало с значением, которое можно было ожидать из измерений Джулай \*, так что это можно рассматривать как другую проверку закона Эйнштейна. Этот результат позволяет все до сих пор изученные процессы

<sup>\*</sup> Джулай считал, что электроны продвигаются в среднем на  $\frac{1}{3000}$  толщины кристалла. Экстраполированное значение напряжения насыщения совпадает со значением напряжения насыщения. най ленным Флехсигом.

объединить одной общей схемой, не считающейся с природой активных центров. Опыты, опубликованные Подашевским 62,64, ноказали, что фототок уменьшается с увеличением пластической деформации. Это явление сопровождается смещением положения максимума и длинноволновой части кривой спектральной чувствительности по направлению к более длинным волнам. Если деформирующая нагрузка удаляется, то распределение спектральной чувствительности постепенно, в течение немногих дней, возвращается к своему прежнему состоянию. Для каменной соли

с включенными частичками натрия коллоидальных размеров уже не существует простой связи между оптическим поглощением и фоточувствительностью. Рис. 18 изображает полную кривую поглощения и кривую фотоэлектрической TVBCTвительности для голубой каменной соли 45 (сопержащей субмикроскопические частички натрия). Гудден и Поль предполагают, что поглощение света ведет не только к вырыванию валентных элек-. тронов, но и к нагреванию кристалла. Это, кажется, можно считать правдоподобным объяснением от-СУТСТВИЯ ПОЛНОГО СХОЛства между спектром поглощения и кривой фотоэлектрической чувствительности.

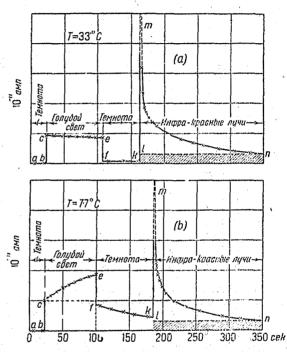


Рис. 19. Фототок в каменной соли при 33° С и 77° С. Малая интенсивность света.

Сходство между кривыми спектральной чувствительности для внешнего фотоэффекта для металлического натрия и кривыми для внутреннего фотоэффекта для голубой каменной осли настолько поразительно, что приводит к мысли о связи между этими двумя кривыми <sup>61</sup>. Было найдено, что если после первого освещения кристалла освещать его светом с более длинными волнами, то не наблюдается дополнительного течения зарядов.

Различные стадии прохождения первичных токов в кристаллах окращенной каменной соли очень ясно иллюстрируются измерениями, произведенными при различных температурах и интенсивностях света, как показано на рис. 19 и 20 <sup>25</sup>. Эти измерения были сделаны при трех различных температурах и для двух интенсивностей освещения. Участок кривой bc на рис. 19, а соответствует внезапному скачку отрицательной части первичного тока в начале освещения, после чего наступает течение тока через кристалл. Легкое спадание тока связано с медленным образованием положительного пространственного заряда. К концу периода освещения ток падает до нового значения f. В темноте через кристалл течет ток fk, который является по-

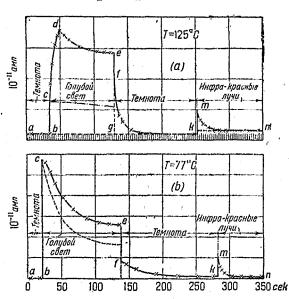


Рис. 20. Фототок в каменной соли; a — при 125° С (малая интенсивность освещения), b — при 77° С (большая интенсивность освещения).

-гожительным первичным током. При освещении инфракрасными лучами большая часть положительных зарядов смещается к катоду. Косо заштрихованная площадь соответствует течению этого тока, который можно наблюдать значительное время при этой температуре. Рис. 20,b, изображает подобные же измерения, но проведенные при температуре в 77° С. Ток в начале освещения достигает приблизительно того же значения, как и в предыдущем случае (33° C). ко ток постепенно возвследствие растает

движения захваченных электронов и более свободного движения положительных ионов, образующих первичный положительный ток. Поведение кристалла в течение последующих периодов темноты и освещения инфракрасными лучами совпадает с поведением кристалла при 33° С. Рис. 20, а несомненно более сложен. Кривая сае изображает мгновенное возрастание первичного отрицательного тока с последующим спаданием и по общему характеру несколько подобна кривой для опыта при 77° С; фундаментальное значение имеет величина а, которой достигает ток.

Малая величина тока в последующие периоды темноты и освещения инфракрасными лучами вполне ясно показывает, что большая часть положительного первичного тока течет одновременно с отрицательным. Площадь, запитрихованная вертикальными штрихами, соответствует электролитической проводимости каменной соли при этой повышенной температуре. Рис. 20, в соответствует условиям рис. 19, в, но только для значительно

большей интенсивности света. Отрицательный первичный ток быстро уменьшается с увеличением времени освещения (криван се). Эти кривые достаточно ясно показывают, что при изучении первичного фотоэлектрического явления следует пользоваться только начальным значением первичного тока.

Возбуждение кристалла и положительный первичный фотоэлектрический ток

Рентген и Иоффе <sup>13</sup> в своих ранних исследованиях нашли, что кривые спектрального распределения чувствительности

желтой каменной соли, окрашенной при освещении лучами Рентгена, зависят от порядка, в каком производятся измерения. Когда измерения делаются последовательно все с более и более длинными волнами, тогда максимум кривой ниже и притом сильнее растянут по направлению к красным лучам, чем когда измерения производятся с последовательно уменьшающимися по длине волнами. Это особое явление можно объяснить на основании данных Гуддена и Поля. Кривые, построенные на основании измерений поглощения света в желтой каменной соли, меняются совершенно таким же образом, как и кривые спектральной чувствительности по данным Рентгена и Hoффe.

Кривая 1 на рис. 21,а изображает кривую поглощения для кристалла каменной соли, построенную на основании ряда из-

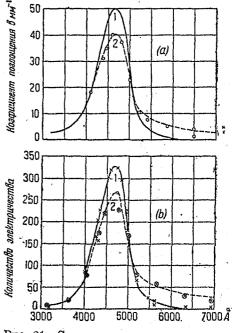


Рис. 21. Спектральное распределение фототока и поглощения в каменной соли

мерений при различных длинах волн, с освещением кристалла инфракрасным светом в промежутке между каждой парой измерений <sup>37</sup>. Предполагается, что инфракрасный свет возвращает кристалл к так называемому "нормальному состоянио". Когда, однако, измерения производятся с указанной длиной волны с периодом освещения, отвечающим частоте близкой к высокочастотному концу индуцированной полосы абсорбции, — получается кривая 2 вышеуказанного рисунка.

Кривые *I* и *2* на рис. 21, *b*, относящиеся вместо коэфициента поглощения к фотоэлектрическому эффекту, получены таким же образом. Изменение состояния кристалла под действием видимого или ультрафиолетового света, сказывающееся на измене-

нии поглощающей способности и фотоэлектрического выхода, называется "возбуждением"; кристалл, как говорят, находится в возбужденном состоянии.

Недостатки кристалла и нагревание кристаллов влияют на поглощение света в большинстве случаев так же, как и возбуждение. Флехсиг 43 нашел, что синтетические кристаллы каменной соли обладают гораздо более широкой и плоской (flatter) полосой поглощения, чем натуральные кристаллы.

С понижением температуры полоса поглощения становится уже и максимум смещается по направлению к более коротким длинам волн. Величина возбуждения, измеренная по разности

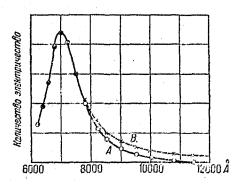


Рис. 22. Спектральное распределение фототока в красной изолирующей модигикации селена; А—нормальное состояние, В—"возбужденное" состояние.

коэфициентов поглощения кривых 1 и 2 (рис. 21,a), является также функцией температуры, — чем ниже t, тем больше достижимое возбуждение. Возбуждение наблюдалось на целом ряде галоидных соединений щелочных металлов; у галоидных соединений серебра и таллия оно не наблюдается 75. Исследование действия возбуждения на поглощение в идиохроматических кристаллах производилось только с алмазом в области длинноволновой части полосы поглощения и к тому же очень не полно. Поглощение этой спектральной области увеличивается при воз-

буждении по тому же закону, как и в случае галоидных соединений щелочных металлов. Измерениям внутри нолосы поглощения мешают экспериментальные трудности. В красной изолирующей модификации селена возбуждение увеличивает чувствительность (рис. 22) к длинным волнам, подобно тому, что мы имеем в случае желтой каменной соли; в остальной же части кривой спектральной чувствительности никакого заметного изменения не обнаруживается 34.

Кристаллы были слишком маленькими для возможности измерения поглощения; тем не менее можно предполагать, что поглощение изменилось бы в основном таким же образом. Результаты этих исследований, очень возможно, можно рассматривать как иллюстрацию различия в характере возбуждения для двух классов кристаллов. В многочисленных исследованиях, произведенных за последние годы в лаборатории Поля, придерживались скорее взгляда, отводившего главную роль центрам в самих кристаллах, чем взгляда, на основании которого можно рассматривать нормальные атомы или ионы как "гнезда", где происходят фотоэлектрические процессы. Мое мнение заклю-

частся в том, что существует очень мало прямых доказательств. подтверждающих эту точку зрения; однако некоторые наблюдения указывают на то, что это так. Дальнейшая трудность заключается в понимании того, что не существует хорошо определимого фотоэлектрического порога для начала вырывания электрона светом внутри кристалла, если рассматривать нормальные атомы или ноны пространственной решетки как места, где этот процесс имеет место. Различия в форме полосы поглощения, наблюдаемые для кристаллов различной степени несовершенства, указывают на то обстоятельство, что центры неносредственно зависят от физического состояния кристалиа. Этот взгияд Поля и сотрудников весьма близко совпадает с теорней, предложенной Смекалем для объяснения электролитической проводимости в солях, в которых большую часть электропроводности при низких температурах он приписывает так называемым "Lockerionen", расположенным в нарушенных местах в решетке. Цвикки постулировал существование мозаичной структуры в кристаллах, обусловленной существованием в кристалле областей различной илотности. Дальнейшее рассмотрение подобных теорий завело бы нас слишком далеко в сторону.

Возбуждение, можно думать, возникает из-за нарушения внутренней структуры кристалла, обусловленного вырыванием электронов поглощаемым светом 44. Когда свет вырывает из активного центра электрон, то электрон под действием приложенного электрического поля начинает двигаться через кристаллическую решетку; если поля нет, то электрон, возможно, продвигается на некоторое расстояние от активного центра за счет энергии, полученной от поглощенного фотона. Когда кристалл достаточно свободен от неоднородностей (от несовершенных мест), то при высоких напряжениях достигается, наконец, ток насыщения, как было описано в предыдущем разделе, и электроны покидают кристаллы. Центры при этом заряжаются положительно. Полоса поглощения должна при этом сдвинуться по направлению к более коротким длинам воли, если представить себе, что центры остаются заряженными положительно. Принимая во внимание тот факт, что область поглощения не сявигается в этом ожидаемом направлении, предполагают, что пентры теряют свой положительный заряд, возвращаясь при этом, более или менее, в их первоначальное состояние. Гудден и Поль считают, что потеря положительного заряда центром заключается в захвате электрона от соседнего нона или атома. Эти процессы продолжаются затем до тех пор, пока центры не попадают в сферу сильного влияния положительных зарядов, находящихся в непосредственном соседстве с ними, и таким образом получают возможность поглощать свет с меньшей частотой, чем это было возможно до сих пор.

Это должно бы сказаться на расширении и увеличении по-

продолжается процесс вырывания электронов с последующим улавливанием их соседними центрами, объем, где происходит это улавливание, испытывает изменения, подобные рекристаллизации; оставшиеся положительные ионы при этом получают электроны от другой более близкой к катоду группы и таким образом нейтрализуются. Этот процесс, вероятно, продолжается до тех пор, пока весь неуравновещенный положительный заряд, оставшийся после ухода электронов, не будет нейтрализован

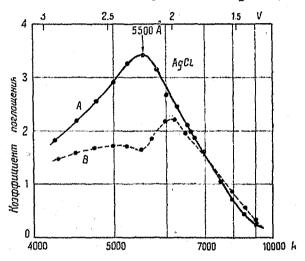


Рис. 23. Спектр поглощения окращивающих центров в AgCl; A — нормальная адсорбционная кривая; B — поглощение после освещения интенсивным светом с  $\lambda = 5500$  Å .

электронами, — процесс, который проявляется в виде положительного первичного тока.

Этот процесс может быть ускорен, как на это уже указывалось в предыдущих разделах, с помощью света большими длинами волн или нагреванием. Чем ниже температура, Tem медленнее. Осталось произвести большую работу для разъяснения в этом деле роли длинноволнового света.

Окрашивающие центры в аллохроматических кристаплах. Фотографическое скрытое изображение

Аллохроматические кристаллы можно сделать фоточувствительными несколькими процессами, рассмотренными в разделе, посвященном общим фотоэлектрическим свойствам таких кристаллов. Из этих различных процессов (освещение лучами Рентена или ультрафиолетовыми лучами, выдерживание кристалла в парах металла, образующего катион кристалла) для производств количественных измерений и образования подобных центров наиболее удобно освещение ультрафиолетовым светом. Любой поглощенный свет за исключением остаточных лучей и инфракрасных лучей, увеличивает число этих центров, свойства которых не зависят от длины волны примененного света. Галоидные соединения щелочных металлов, в общем, обладают характеристичными полосами поглощения, лежащими в далекой ультрафиолетовой области спектра, в то время как окрашивающие центры поглощают свет в видимой части спектра; их

полосы абсорбции имеют простую колоколообразную форму. Центры исчезают при освещении кристалла светом, который они поглощают. Поглощение обесцвеченного кристалла (bleached crystal) ограничивается первоначальным характеристическим поглощением в ультрафиолетовой части спектра. Процесс обесцвечивания (bleaching) необратим в противоположность обратим ому возбуждению (excitation). Оба процесса часто встречаются вместе, причем относительное преобладание того или другого является функцией температуры. Для галоидных соединений щелочных металлов свет любой частоты, лежащей

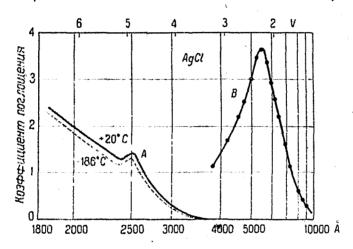


Рис. 24. Спектр поглощения AgCI; A — характеристичная полоса поглощения, коэффициент поглощения порядка  $10^{-5}$   $mm^{-1}$ ; B — индуцированная полоса поглощения, максимальное вначение коэфициента поглощения порядка 0.1  $mm^{-1}$ .

внутри полосы поглощения введенных центров, способен обеснвечивать все центры: в случае галоидов серебра свет какой-

либо частоты обесцвечивает только часть центров.

Лучше всего это представлено на рис. 23. Сплошная линия А представляет поглощение окращивающих центров 75. После освещения интенсивным пучком света с длиной волны в 5500 Å поглощение AgBr значительно изменяется в области, близкой к этой длине волны, не меняясь заметно в других частях полосы поглощения. Это показано пунктирной кривой В. Обесцвечивание введенных центров в некоторых галоидных соединениях серебра протекает очень трудно благодаря частичному совпадению областей характеристичного поглощения неокрашенного кристалла с областью поглощения окрашивающих центров, так что свет одного и того же состава одновременно обесцвечивает и окрашивает вещество. Рис. 24 иллюстрирует такое частичное совпадение (перекрывание) двух областей поглощения для хлористого серебра <sup>76</sup>. Галоидные соединения серебра в противоположность галоидным соединениям щелочных металлов не обладают резко выраженным характеристическим максимумом поглощения. Образование центров под действием света состоит в переносе электрона от отрицательного к положительному иону в кристаллической решетке. Это можно представить следующей схемой:

$$M^+ + H^- \rightarrow M + H$$
.

Эта теория была предложена Фаянсом, и независимо от него Шеннардом и Тривеллидля объяснения образования скрытого фотографического изображения. Скрытое изображение в случае эмульсии AgBr состоит из свободного серебра и брома; серебро образует ядра, на которые благодаря химической реак-

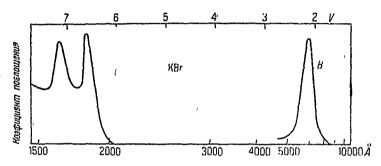


Рис. 25. Спектр поглощения КВг; А—характеристичная полоса поглощения, В— индуцированная полоса поглощения.

ции проявления откладывается дополнительное серебро. Полю и Хиль шу 75,79 удалось получить концентрацию рведенных центров в отдельном кристалле AgBr, сравнимую с концентрацией их в обыкновенном скрытом фотографическом изображении. На основании оптических измерений они нашли, что эта концентрация была равна  $\sim 3,6\cdot 10^{15}$ , или один центр приходился на каждые  $6,2\cdot 10^6$  молекул. Было найдено, что закон квантовой эквивалентности выполнялся для малых концентраций введенных центров в отдельном кристалле AgBr, т. е. один центр образовывался на каждый поглощенный квант света.

Эггерт и Ноддак нашли, что приблизительно один атом серебра освобождается на каждый квант поглощенного света в тонком слое эмульсии AgBr. Это точное сходство между результатами, полученными на отдельном кристалле AgBr и эмульсиях AgBr, привело Поля и Хильша к идентификации окрашивающих центров со скрытым фотографическим изображением. Интересно также отметить, что, чем более несовершенен кристалл, тем больше концентрация центров. Рис. 25 показывает в противоположность наличию тесной связи между характери-

стической областью поглощения и таковой же скрытого изображения в AgCl ясно выраженное различие между положением этих двух областей для КВг <sup>82</sup>. Это, однако, является характерным вообще для галоидных соединений щелочных металлов. Удивительные результаты, приведенные на рис. 26, были получены при освещении предварительно "окрашенного" кристалла КВг светом, длина волны которого лежит в полосе поглощения скрытого изображения. Кривая ОАВ построена на основании баллистических измерений количества электричества как функции продолжительности освещения для свежеокрашенного кристалла КВг. Измерения, полученные при последующем освещении тем же светом, приведены в виде кривой ОС. Участок ОА

на кривой *OAB* обусловлен, как можно думать, разрушением центров, предварительно образованных освещением ультрафиолетовыми лучами, участок *AB* и кривая *OC* обусловлены одновременным образованием и разрушением

центров.

Это объяснение заставляет признать частичное совпадение характеристической полосы поглощения и полосы поглощения скрытого изображения. Существование подобного частичного совпадения областей поглощения дает возможность проследить длинноволновую часть характеристической полосы поглощения

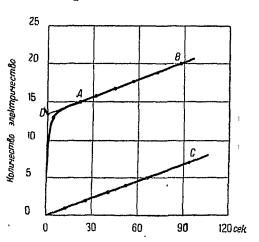


Рис. 26. Фототок в KBr как функция продолжительности освещения.

до значительно более длинных волн, чем это возможно при помощи обыкновенных фотометрических методов. Этот метод зависит от того факта, что в кристалле при наличии приложенного напряжения не наблюдается никакого движения заряда для случая окрашивающих центров, тогда как освещение скрытого изображения светом подходящей длины волны сопровождается течением электронов при тех же условиях. Это позволяет освещать прозрачный кристалл светом с длиной волны, лежащей в длинноволновой части характеристичной полосы поглощения, и затем удостовериться, имеется или нет поглощение. Если имеется поглощение, то при освещении кристалла светом, соответствующим длинноволновой части области поглощения окрашивающих центров, возникает фототок. Таким путем Хильш и Поль смогли проследить первую характеристическую полосу поглощения до 3650 Å.

### Фотопроводимость в полупроводниках

В годы от 1900 до 1917 было обнаружено, что громадное число неорганических и органических твердых веществ обладают фоточувствительностью, имеющей характер подобный фоточувствительности селена. Среди более или менее простых неорганических соединений следует назвать стибнит (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), нодистую ртуть (HgJ<sub>2</sub>), молибденит (MoS<sub>2</sub>), закись меди (Cu<sub>2</sub>O), висмутинит (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), аргентит (Ag<sub>2</sub>S), галондные соединения серебра и таллия и иод; кроме того, многие сложные металлические сульфиды, карбонаты, а также конкурента селеновому фотоэлементу — таллофид. Все исследования были выполнены на поликристаллических веществах; первичный ток, рассмотренный

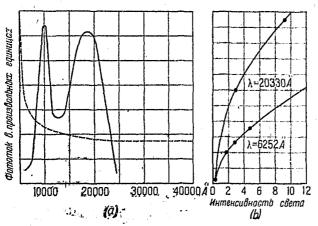


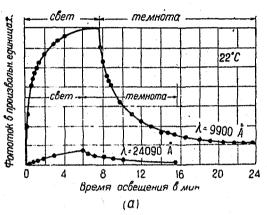
Рис. 27. Спектральное распределение фототока и поглощения в минерале молибденита; a — фототок; — поглощение, b — фототок как функция интенсивности света.

в предыдущих разделах, не был наблюдаем, вероятно из-за загрязненности и неоднородности ществ. Очень большое число иссленований, посвященных изучению серой металлической модификации селена (около 2000 работ), не внесли кинаминоп со ответству ю щих процессов. Это досталось на долю Гуддена и Поля, которые открыли. что красная изолирующая модификация

селена является фоточувствительной и облацает фотоэлектрическими свойствами, позволяющими отнести ее к группе изоляторов, заключающей алмаз, цинковую обманку и т. д. Однако это не оправдывает последнего утверждения Иоффе 1, что фотопроводимость в серой металлической модификации селена в значительной мере разъяснена. Это исследование полупроводников имеет интерес для этого раздела, главным образом, вследствие резко выраженного сходства их фотоэлектрических характеристик со вторичными токами, рассмотренными в предыдущем разделе. Это всего лучше видно из обширных исследований, произведенных Кобленцем и его сотрудниками в "Bureau of standards U. S. A.". Рис. 27, а показывает результаты, полученные для минерала молибденита (МоS,) 108, 106, 107. Фотоэлектрический ток медленно возрастает при переходе от глубокой инфракрасной части спектра к более коротким волнам.

Это напоминает поведение первичных токов, наблюдаемых в идиохроматических кристаллах изоляторов. Оптическое поглощение, простирающееся и в инфракрасную область спектра, приписывается электронной темновой проводимости этого вещества. Рис. 27, в изображает изменение фотоэлектрического тока с интенсивностью света для двух длин волн. Интересно отметить, что чем больше длина волны падающего света, тем зависимость между фотоэлектрическим током и интенсивностью света ближе к прямой пропорциональности. Рис. 28, а показывает изме-

нение фотоэлектрического тока как функции продолжительности освещения для волн различной длины в MoS. Сходство наиболее резко выражено между этими кривыми и кривыми для серого металлического селена и поликристаллического ZnS. Рис 28, b. иллюстрирует влияние температуры и приложенного напряжения на кривые спектральной чувствительности для кристаллов MoS<sub>2</sub>. Во многих из этих исследоваприходилось сталкиваться со значительной темновой проводимостью. Напряжения при различных температурах менялись для того, чтобы получать темновые токи равных величин. ;)та процедура до некоторой степени маскировала влияние температуры на кривые спектральной чувствительности. Кривые вполне ясно показывают произвол в выборе значений тока. Они имеют сходство с кривыми, приведенными в разделе, трактующем о вторичных токах в изоляторах. Электрические токи, возникающие при освещении ве-



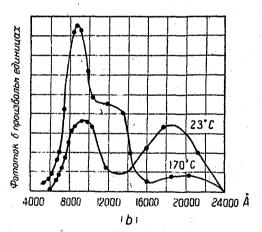


Рис. 28. Молибденит; a — фототок в зави симости от продолжительности освещения, b — спектральное распред ление фотоэлектрической чувствительности при 23 и 170° С.

ществ, идентифицировались Гудденом и Полем с вторичными токами. Кривая фотоэлектрической отдачи не может рассматриваться как физическая константа вещества, так как она является

функцией его истории так же, как и интенсивности света, температуры и приложенного напряжения. Измерения, произведенные сначала П ф у н д о м 25, а затем Кобленцом 115 с закисью меди, показали, что это вещество следует отнести к полупроводникам, дающим только вторичные фотоэлектрические токи. Недавно, однако Гудден 87 опубликовал измерения, произведенные в лаборатории в Эрлангене, которые показали, что фотоэлектрические токи, получаемые в тех же условиях, обладают характеристиками, свойственными первичным токам.

Опубликованные измерения фотоэлектрического тока в иодистой ртути  $^{98,118,119,130}$  показали, что в этом случае наблюдаются только вторичные токи. Однако, последние данные автора для отдельных кристаллов  ${\rm HgJ}_2$  указывают на то, что, когда приняты меры для исключения поверхностной проводимости, тогда наблю-

даются первичные фототоки.

## Селен (метаплическая модификация)

Все исследования металлического селена вплоть до 1913 года производились исключительно на поликристаллическом веще-

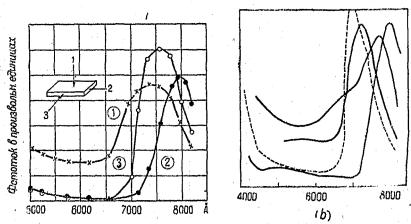


Рис. 29. Распределение фотоэлектрической чувствительности по спектру для монокристалла металлического селена; а—зависимость фототока в монокристалле селена от направления освещения, b—кривые спектральной чувствительности для ряда монокристаллов.

стве. Это вещество делалось фоточувствительным при нагревании предварительно отложенного аморфного селена при температуре около 150°С и переходе его в светочувствительную металлическую модификацию. Первый значительный шаг к разъяснению вопроса был сделан Броуном 84, 87, 188 и его сотрудниками, когда они получили монокристаллы фоточувствительного селена из паровой фазы.

Фотоэлектрические измерения на этих кристаллах показали, что кривые спектральной чувствительности зависят от ориентации кристалла по отношению к лучу света. Рис. 29, а изображает изменение фотоэлектрического тока как функции длины волны от ориентации пучка надающего света по отношению к кристаллу. Употреблялось исключительно поперечное освещение. На рис. 29, в приведены кривые спектральной чувствительности для нескольких отдельных кристаллов. Эти кривые (рис. 29, в) походят на кривые спектральной чувствительности продажных селеновых фотоэлементов, различно изготовленных. Изменение тока при освещении селена пропорционально не интенсивности света, а корню квадратному из нее. Это верно как для монокристаллов, так и для поликристаллического селена.

#### Передающееся действие

Вроун 86-90 наблюдал, что если монокристалл селена поместить между электродами и включить электроды последовательно с батареей и гальванометром, то при освещении той части кристалла, которая выдается за электроды, все же наблюдается изменение проводимости кристалла в части, лежащей между электродами. Фотоэлектрические характеристики этого так называемого "transmitted effect" идентичны с кривыми, изображающими нормальное изменение проводимости селена при освещении его между двумя электродами. Общирные поиски не обнаружили существования этого таинственного эффекта в других фоточувствительных веществах. Это привело Гуддена 186 к сомнению о его наличии вообще. Я повторял и подтвердил наблюдения Броуна на гексогональных монокристаллах селена около 2 см длиной. Общая радиация от вольфрамовой лампы падала на малую часть кристалла на расстоянии около 10 мм от внешнего кран электродов. Исследовании фотоэлектрического выхода (response) как функции интенсивности света, проведенное на многих кристаллаж, показало, что фотоэлектрический ток пропорционален интенсивности света, в то время как для других кристаллов он пропорционален корню квадратному из интенсивности падающего света. Я не был в состоянии найти цричину этих противоречивых результатов.

Возникновение электродвижущей силы в полупроводниках, при освещении

Возникновение электродвижущей силы, возбуждаемой светом в фоточувствительных полупроводниках, сопровождаемое изменением сопротивления полупроводника, наблюдалось за последние несколько десятилетий у многих веществ. А дам с и Дай 1 з отметили, что при освещении места контакта кусков Pt и Se-7

соепиненных последовательно с гальванометром (без батареи) в системе возникает электрический ток. Подобный же эффект наблюдается как в различных продажных селеновых элементах, так и в отдельных кристаллах металлической модификации Se. Другие вещества обнаруживают такие же свойства; например, можно назвать молибденит [MoS<sub>2</sub>], аргентит (Ag<sub>2</sub>S), акантит (Ag<sub>2</sub>S) Cu<sub>o</sub>S, Cu<sub>2</sub>O, PbS, алмаз.

Грондаль и Гейгер 147,148, как кажется, являются первыми, наблюдавшими возникновение электродвижущей силы при освещении меднозакисных выпрямителей со стороны закиси меди. Освещение вызывает течение электрического тока, когда основная медь соединена последовательно с малоомным гальванометром и вспомогательным электродом на поверхности Cu<sub>2</sub>O, без внеш. него источника потенциала. Рис. 30 изображает схематически выпрямитель и схему соединений.

Возникновение электродвижущей силы в Си<sub>2</sub>О-выпрямителе было тшательно исследовано Шоттки 150,151,154,161, Ауарсом 149,177, Кершбаумом<sup>149,152,178</sup>, и их сотрудниками, а также Ланге<sup>151,159</sup>, Перукка, Даглио<sup>193,172</sup>, Тейхманном<sup>158</sup> и другими.

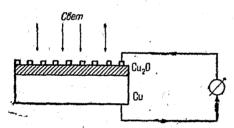


Рис. 30. Схема вентильного меднозакисного фотоэлемента. Проволочная сетка, обозначенная на рисунке маленькими прямоугольниками, обравует вспомогательный электрод на поверхности Си2О. Стрелки указывают направление движения электронного тока во внешней цепи.

Фотоэлементы образуются окислением поверхности маленьких медных пластинок. Окислительный процесс приводит к образованию Си2О-с внешним слоем CuO. Окись меди, затем, удаляется с поверхности Cu<sub>2</sub>O путем растворения в подходящем растворе, оставляя прозрачный слой красной Си.О на основной меди. Электрод на поверхности Си.О обычно состоит из тонкой прозрачной металлической пленки, или из проволочной сетки или, наконец, спи-Токи, получаемые при рали.

освещении, вариируют по величине от 10-4 до 10-5 A Lin.

Шоттки 150,151,149 и его сотрудники заключили на основании изучения фотоэлектродвижущей силы и выпрямления, что на границе между основной медью и Си.О существует какой-то чрезвычайно тонкий слой, обусловливающий возникновение как фотоэлектродвижущей силы, так и выпрямительного эффекта. Этот "запорный слой" ("blocking layer" "Sperrschicht") преиятствует электронам проходить по направлению от Cu<sub>2</sub>O к металлу меди, но позволяет им сравнительно легко проходить в противоположном направлении. Различие в кажущемся сопротивлении запорного слоя для прохождения электронов в двух противоположных направлениях ведет к выпрямлению электрического тока. Опыты привели к удивительному результату,

заключающемуся в том, что поток электронов, возникающий при освещении, без приложения внешней электродвижущей

силы. противоположен току электронов в пропускающем направлении при употреблении элемента как выпрямителя. При освещении поверхности Си<sub>2</sub>О (слой Си<sub>2</sub>О достаточно тонок для того, чтобы свет мог проникнуть через него запорного слоя) электроны текут от закиси меди медь. Возникающий вследствие этого фотоэлектрический ток прямо пропорционален интенсивности света. Если оба электрода не замкнуты внешнюю через цепь, то образующаяся электродвижущая сила не

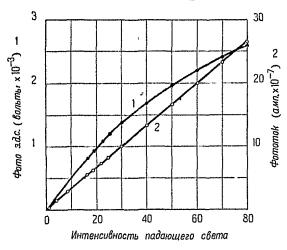


Рис. 31. Зависимость фотоэлектродвижущей силы и фототока от интенсивности света для вентильного меднозакисного фотоэлемента (с тыловым эффектом).

пропорциональна интенсивности падающего света. Это показано на рис. 31, где представлена зависимость фотоэлектрического

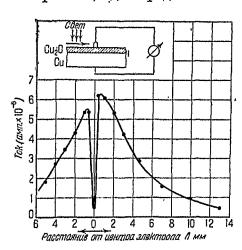


Рис. 32. Зависимость фототока от положения пучка падающего света по отношению к вспомогательному электроду.

тока (без внешней батареи) и фотоэлектродвижущей силы (для замкнутой цепи) от интенсивности света для тылового меднозакисного фотоэлемента (будет определено позднее). O672яснение явления дано Луэрсом и Кершбаумом 149, которые показали, что если элемент рассматривать как эквивалентный полюс Toka. не источник напряжения, то наблюдаемые характеристики легко объяснимы. Рис. 32 показывает изменение фотоэлектрического тока при движении светового пучка по поверхности Си<sub>2</sub>О<sup>151</sup>. Ток увеличивается при приближении светового пучка к маленькому золотому электроду на поверхно-

сти Cu<sub>2</sub>O. Это изменение фототока в зависимости от расстояния освещаемой области от электрода было связано с утечкой

электронов обратно в слой  $Cu_2O$ . Форма кривой на рис. 32 толковалась Ауэрсом и Кершбаумом как доказательство уменьшения фототока при прохождении через слой  $Cu_2O$  к электроду. Уменьшение тока пропорционально квадратному корню из произведения сопротивления слоя  $Cu_2O$  и проводимости утечки запорного слоя.

Вольт-амперные характеристики меднозакисного элемента в темноте и при освещении показаны на рис. 33. Различие в значениях электронного тока в двух случаях делается тем меньше, чем более положительным становится электрод на

Cu<sub>2</sub>O<sup>149</sup>.

Можно думать, что это обусловлено увеличением изменения в проводимости Cu<sub>2</sub>O под действием света; фотоэлектродвижущая

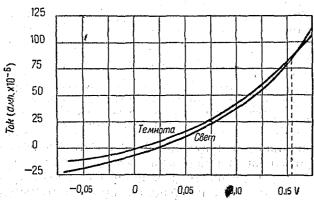


Рис. 33. Вольт-амперные характеристики для меднозакисного фотоэлемента.

сила преобладает до тех пор, пока приложенное напряжение мало.

Элементы, рассмотренные до сих пор в этом параграфе, были так называемые фотоэлементы с тыловым эффектом. В этих элементах фотоэффект происходит на границе Cu<sub>2</sub>O—Cu и связан с гипотетическим запорным слоем. Дюме и Шоттки

нашли, что освещение поверхности Cu<sub>2</sub>O, покрытой прозрачной металлической пленкой, вызывает электронный ток, текущий от Cu<sub>2</sub>O в эту поверхностную пленку; т. е. имеющий направление, противоположное направлению электронного тока в элементах с тыловым фотоэффектом. Выло найдено, что величина фототока на единицу световой энергии увеличивается в том случае, если перед нанесением металлического электрода Си2О протравливается каким-либо подходящим агентом. Этот фотоэлектрический процесс возникает в переходном слое между Ĉu<sub>2</sub>О и металлической пленкой. Элементы с таким эффектом называются фотоэлементами с фронтовым эффектом 154. В селеновом элементе, недавно описанном Бергманом 164, наблюдается только фронтовой фотоэффект. Эти элементы изготовляются так: селен наносится (разбрызгиванием) на маленькие железные диски и затем покрывается распылением прозрачным слоем золота или серебра; селен должен быть предварительно переведен в фоточувствительную металлическую модификацию. Электроны текут от селена к распыленной металлической пленке. Кривые зависимости

фотоэлектродвижущей силы и фототока от интенсивности света качественно такие же как и для меднозакисных фотоэлементов. Дембер 166,169 недавно опубликовал измерения с большими отдельными кристаллами минерала куприта (Cu<sub>5</sub>O), которые, как кажется, указывают на то, что направление падающего светового пучка по отношению к электроду определяет полярность электродвижущей силы. Бергман 179,181 с тех пор опубликовал свои исследования над целым рядом фоточувствительных полупроводников, у которых также наблюдался этот эффект.

Дембер 188, обсуждая свои результаты, указывает на то, что возникновение фотоэлектродвижущей силы не может полностью быть объяснено наличием запорного слоя и что следует искать

других причин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. II. JI y k u p c k u ü, «Ж. P. Ф. X. O.», 1916 (A. F. I o f f é, «The physics of Crystals», New York, Mc Graw-Hill, 1928).

2. B. G u d d e n u. R. P o h l, Lichtelektrische Beobachtungen an isolierenden Metallsulfiden, «Zs. Physik», 2, 361, 1920.

3. B. G u d d e n u. R. P o h l, Lichtelektrische Beobachtungen an Zinksulfiden, «Zs. Physik», 2, 181, 1920.

4. B. G u d d e n u. R. P o h l, Lichtelektrische Leitfähigkeit und Phosfhoreszeng «Zs. Physik», 3, 98, 1920.

sulfiden, «Zs. Physik», 2, 181, 1920.

4. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Leitfähigkeit und Phosfhoreszenz, «Zs. Physik», 3, 98, 1920.

5. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Diamanten, «Zs. Physik», 3, 123, 1920.

6. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinksulfidphosphoren, «Zs. Physik», 4, 206, 1921.

7. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinkblende, «Zs. Physik», 5, 176, 1921.

8. B. Gudden u. R. Pohl, Ein Vorlesungsversuch über lichtelektrische Leitfähigkeit von Isolatoren, «Zs. Physik», 5, 387, 1921.

9. B. Gudden u. R. Pohl, Über den zeitlichen Anstleg der lichtelektrischen Leitfähigkeit, «Zs. Physik», 6, 248, 1921.

10. B. Gudden u. R. Pohl, Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit, «Zs. Physik», 7, 65, 1921.

11. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit «Phys. 21. 22, 529, 1921.

12. P. P. Koch u. F. Schrader, Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber, Bromsilber und Iodsilber, «Zs. Physik», 6, 127, 1921.

13. W. C. Röntgen, Über die Elektrizitätsleitung in einigen Kristallen und über den Einfluss einer Bestrahlung darauf, «Ann. d. Physik», 64, 1, 1921.

14. H. Rose, Über die lichtelektrische Leitfähigkeit des Zinnobers, «Zs. Physik», 6, 174, 1921.

15. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Leitfähigkeit in weiterem Zusammenhang, «Phys. Zs.» 23, 417, 1922.

16. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrischen Leitfähigkeit des Diamanten, «Zs. f. techn. Physik», 3, 199, 1922.

17. M. Levi, On Photoelectric Conductivity of Diamond and Other Fluorescent Crystals, «Proc. Trans. Roy. Soc.», Canada, 16,—III,—241, 1922.

18. J. Eggert u. W. Noddack, Zur Prüfung des Photochemischen Aquivalentgesetzes an Trockenplatten, «Zs. Physik», 20, 299, 1923; 21, 264, 1924.

19. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitung und Chemische Bindung, «Zs. Physik», 16, 170, 1923.

20. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Leitung und Chemische Bindung, «Zs. Physik», 16, 170, 1923.

21. B. Gudden u. R. Pohl, Neuere Beobachtungen über den Zusammenhang elektrischer und oproscher Erscheinungen, «Naturwiss.», 11, 348, 1928.

22. B. Gudden u. R. Pohl, Das Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung, «Zs. Physik», 17, 331, 1923.

23. B. Gudden u. R. Pohl, Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Zinnobers, «Zs. Physik», 18, 199, 1923.

24. W. Heintze, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Cerussit und

Senarmontit, «Zs. Physik», 15, 339, 1923. 25. F. Peter, Über Brechungsindizes und Absorptionskonstanten des Diaman-

ten, zwischen 644 u. 226mp. «Zs. Physik», 15, 858, 1923. 26. J. Bingel, Über lichtelektrische Wirkung in Steinsalzkristallen, «Zs.

Physik», 21, 229, 1924.

27. P. L. Bailey, Coloration of the Alkali Halides by X-Rays. «Phys. Rev.»,

24, 495, 1924. 28. B. Gudden u. R. Pohl, Zum Mechanismus des lichtelektrischen Pri-

märstromes in Kristallen, «Zs. Physik», 30, 14, 1924.

29. B. Gudden u. R. Pohl, Über elektrische Leitfähigkeit bei Anregung und Lichtemission von Phosphoren, «Zs. Physik», 21, 1, 1924.

30. H. Lenz, Über den Hall-Effekt des lichtelektrischen Primärstromes bei isolierenden Kristallen, «Phys. Zs.», 25, 435, 1924.

31. W. Flechsig, Zur Kenntnis des lichtelektrischen Promürstromes in Kristallen, «Zs. Physik», 33, 372, 1925.

32. A. Frum, Zur lichtelektrischen Leitung und Phosphorescenz von NaCl-Kristallen, Dissert. Cöttingen, 26, 1925.

33. Z. Gyulai, Zur lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen «Zs. Physik», 31, 296, 1925.

34. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitung in Selen, «Zs.

Physik», 35, 243, 1925.

35. B. Gudden u. R. Pohl, Über den lichtelektrischen Primärström in NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 31, 651, 1925.

36. B. Gudden u. R. Pohl, Zur lichtelektrischen Leitung bei tiesen Tempe-

raturen, «Zs. Physik», 34, 249, 1925.

37. Z. Gyulai, Zum Absorptionsvorgang in lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 33, 251, 1925.

38. Z. Gyulai, Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 32, 103, 1925.

39. H. Lenz, Über den Durchgang von Elektronen durch lichtelektrisch empfindliche Kristallen, «Ann. d. Physik», 77, 449, 1925.

40. B. Gudden u. R. Pohl, Zur Kenntnis des Elektronenleitung in Kristallen «Physik», 22, 481, 1925.

len, «Phys. Zs.», 26, 481, 1925.

41. Å. Arsenjewa, Über die lichtelektrische Leitfähigkeit im Steinsalz, «Zs. Physik», 37, 701, 1926.

42. R. Pohl u. E. Rupp, Über Alkalihalogenidphosphore, «Ann. d. Physik»,

81, 1161, 1926, 43. W. Flechsig, Zur Lichtabsorption in verfärbten Alkalihalogeniden,

\*Zs. Physik, 36, 605, 1926.

44. B. Gudden u. R. Pohl, Überden scheinbaren Antagonismus kurzer und

langer Wellen bei der inneren lichtelektrischen Wirkung, «Zs. Physik», 37, 881, 1926. 45. Z. Gyulai, Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkristallen, «Zs. Physik», 35, 411, 1926.
46. Z. Gyulai, Über den Vorgeng der Erregung bei der Lichtabsorption in

Kristallen, «Zs. Physik», 39, 636, 1926. 47. Z. Gyulai, Zur additiven Färbung von Alkalihalogenidkristallen, «Zs. Physik», 37, 889, 1926.

48. R. Hilsch u. R. Ottmer, Zur lichtelektrischen Wirkung in natürlichem blauen Steinsalz, «Zs. Physik». 39, 644, 1926.

49. H. Siedentopf, Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen, «Phys. Zs.», 6, 855,1 905.

50. W. H. Wise, The Effect of Recombination on the Primary Photoelectric Current from a Crystal, «Phys. Rev», 28, 57, 1926.

51. R. Pohl, Zur quantenhaften Lichtabsorption in festen Körpern, «Naturwiss.», 14, 214, 1926.

52. M. A. Bredig, Uber anomale Dispersion in Alkalihalogenidphosphoren.

«Zs. Physik», 46, 73, 1926.
53. R. Hilsch, Über die ultraviolette Absorption einfach gehauter Kristalle,

«Zs. Physik». 44, 421, 1927.

54. R. Hilsch, Die Absorptionsspektra einiger Alkali-Halogenid-Phosphore

mit Tl-und Pb Zusatz, «Zs. Physik», 44, 860, 1927.

55. B. Kuller meyer, Optical Absorption and Photoelectric Conductivity of Sulphur Crystals. «Phys. Rev.», 29, 615, 1927.

56. H. Lenz, Elektronenleitung in Kristallen mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei tiefen Temperaturen, «Ann. d. Physik», 82, 775 1927.

57. H. Lenz, Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Promärstro-

mes in Diamanten, «Ann. d. Physik», 83, 941, 1927.

58. A. Smakula, Einige Absorptionsspektra von Alkalihaloge nidphosphoren mit Silber und Kupfer als wirksamen Metallen, «Zs. Physik», 45, 1, 1927.

59. W. Flechsig, Über die Sättigung des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen, «Zs. Physik», 46, 788, 1928.
60. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle, «Zs. Physik», 48, 384, 1928.

61. H. Lorenz, Zur Temperaturabhängigkeit der Absorptionbanden in Alkali-

Halogenid-Phosphoren, «Zs. Physik», 46, 558, 1928.
62. M. Podaschewsky, Über die Wirkung der plastischen Deformation auf den inneren Photoeffekt in Steinsalzkristallen, «Zs. Physik», 56, 362, 1929.

63. K. H. Voigt, Nachweis des lichtelektrischen Primärstromes in Anti-

monglanz, «Za. Physik», 57, 154, 1929.

64. M. Podaschewsky, Die Spektralverteilung des inneren Photoeffekts in den plastisch deformierten NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 65, 799, 1930.

65. P. Tartakowsky, Über die Polarisation bei der lichtelektrischen Leitfühigkeit von röntgenisiertem Steinsalz. «Zs. Physik», 66, 830, 1930.

66. F. C. Toy and G. B. Harrison, Photo-conductance Phenomena in Silver Halides, and the Latent Photographic Image. Introduction and Part 1,

«Proc. Roy. Soc.», 127 A. 613, 1930.
67. B. Gudden, Über Leitungs und Photoelektronen in Isolatoren und Halbleitern, «Phys. Zs.», 32, 825, 1931.
68. W. Flechsig, Über die Stromspannungsabhängigkeit bei der lichtelektrischen Leitung in Kristallen, «Phys. Zs.», 32, 843, 1931.

69. R. Ottmer, Zur Kenntnis der Absorptionsspektra lichtelektrisch leiten-

der Alkalihalogenide, «Zs. Physik», 46, 798, 1928.
70. R. Il ilsch u. R. W. Pohl, Über die ersten ultravioletten Eigenfrequen-

zen einiger einfacher Kristalle, «Zs. Physik», 48, 384, 1928.

71. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Die in Lust messbaren intravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide, «Zs. Physik», 57, 145, 1929.

72. A. Smakula, Über Erregung und Entfärbung lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide, «Zs. Physik», **59**, 603, 1930.

73. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenid-Kristalle im Schumanngebiet «Zs. Physik», **59**, 812, 1930.

74. A. Smakula, Über die Verfärbung der Alkalihalogenikdristalle durch

ultraviolettes Licht, «Zs. Physik», 63, 762, 1930.

75. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Zur Photochemie der Alkali-und Silberhalogenidkristalle, «Zs. Physik», 64, 606, 1930.

76. H. Fesefeldt, Der Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidkristalle, «Zs. Physik», 64, 623, 1930.

77. H. Fesefeldt u. Z. Gyulai, Zur Lichtabsort pion in Silber und Kupfer-

halogenidkristallen, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen Math.-Phys.». Kl. 226, 1929. 78. R. Hilsch u. R. W. Pohl; Über die Ausnutzung der latenten Bildes bei der photographischen Entwicklung., «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen. Math.-Phys.», Kl. 334, 1930.

79. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Ober das latente photographische Bild., «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Güttingen, Math.-Phys.». Kl. 176, 1930.

80. E. Mollwo, Über die Absorptionspekta photochemisch verfärbter AlkalihalogenidKristalle. «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen. Math.-Phys.», Kl. 96, 1931.

81. E. Mollwo, Das Absorptionsspektrum photochemisch verfärher Alkalihalogenidkristalle bei verschiedenen Temperaturen, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z.

Göttingen Math.-Phys.», Kl. 236, 1931.

82. B. Hilsch u. R. W. Pohl, Über die Lichtabsorption in einfachen Ionengittern und den electrischen Nachweis des latenten Bildes, «Zs. Physik», 58, 721, 1931.

83. N. Kolabuchow u. B. Fischelew, Ober die spektrale Verteilung des Depolarisationsstromes bei der lichtelektrischen Leitung des röntgenisierten Steinsalzes, «Zs. Physik». 75, 282, 1932.

84. F. C. Brown, The Crystal Forms of Metallic Selenium and some of

their Physical Properties., «Phys. Rev.» (2), 4, 85, 1914. 85. F. C. Brown und L. P. Sieg, Wave-Length-Sensibility Curves for

Light Sensitive Selenium and their Significance, «Phys. Rev.» (2), 4, 48, 1911.

85, F. C. Brown and L. P. Sieg, The Seat of Light Action in Certain Crystals of Metallic Seleniun and Some New Proporties in Matter., «Phil. Mag.» (6), **28**, 497, 1914.

87. F. C. Brown and L. P. Sieg, Wave-Length-Sensibility curves of certain crystals of metallic Selenium, and a Partial explanation of the complexity of Light action in Scienium Cells., «Phys. Rev.» (2), 4, 507, 1914.

88. F. C. Brown, The Electrical, the Photoelectrical and the Electromechanical Properties of Certain Crystals of Metallic Selenium, with certain Applications to Crystal Structure, «Phys. Rev.» (2), 5, 167, 1915.

89. F. C. Brown, The Nature of Electric Conduction as Required to Explain the Recovery of Resistance of Metallic Selenium Following Illumination, «Phys. Rev.» (2), 5, 395, 1915.

90. F. C. Brown, Some Experiments on the Nature of Transmitted Light-Action in Crystals of Metallic Scienium, «Phys. Rev.» (2) 5, 404, 1915.

91. L. P. Sieg and F. C. Brown, An Extension toward the Ultraviolet of the Wave-Length-Sensibility Curves for Certain Crystals of Metallic Selenium, «Phys. Rev.» (2), 5, 65, 1915.

92. M Volner, Photochemische Empfindlichkeit und lichtelektrische Leit-

fähigkelt, «Zs. f. Elektrochem.», 21, 113, 1915.

93. E. O. Dieterich, The Effect of Temperature on the Light-Sensibility

Curves of Different Types of Selenium Cells-«Phys. Rev.» (2), 8, 191, 1916.

94. K. J. Dicterich, The Effect of Temperature on the Resistance, the Light-Sensitiveness, and the Rate of Recovery of Certain Crystals of Metallic Selenium, "Phys. Rev." (2), 7, 551, 1916.

95. A. H. Pfund, The Light Sensitiveness of Copper Oxide, "Phys. Rev."

(2), 7, 289, 1916.

96. M. Volmer, Die Abhängigkeit der lichtelektrischen Leitvermögens von der Wellenlänge (HgJ2 rot; J), «Z. f. Wiss. Photogr.», 18, 152, 1916.

97. T. W. Case, Notes on the Change of Resistance of Certain Substances in Light., Phys. Rev. (2), 9, 305, 1917.

98. W. W. Coblentz and W. B. Emerson, The Photoelectric Sensitivity of Various Substences, «Wash. Acad. Soc. Journ.», 7, 525, 1917.
99. E. H. Kennard and E. O. Dieterich, An Effect of Light upon the

Contact Potential of Selenium and Guprous Oxide, «Phys. Rev.» (2), 9, 58, 1917.

100. W. E. Tisdale, The Effects of Gases and Metallic Vapors on the Elec-

trical Properties Exhibited by Selenium Crystals of the Hexagonal System, «Phys. Rev.» (2), 12, 325, 1918.

101. W. W. Coblentz and L. S. McDowell, Photoelectric Sensitivity

vs Current Rectification in Molybdenite, «Phys. Rev.» (2), 13, 154, 1919.

102. W. W. Coblentz and L. S. Mc Dowell, Photoelectric Sensitivity of Bismuthinite and Varios Other Substances., «Scient. Pap. Bureau of Stand.», **322**, 14, 1919.

103. W. W. Coblentz and H. Kahler, Some Optical and Photoelectric Properties of Molybdenite, «Scient. Pap. Bureau of Stand», 338, 40, 1919.

104. W. W. Coblentz and H. Kahler, Spectral Photoelectric Sensitivity of Silver Sulphide and Several Other Substances, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», 344. 18, 1919.

105. T. W. Case, «Thalofide Cell» a New Photoelectric Substances, «Phys.

Rev. (2), 15, 289, 1920.

106. W. W. Coblentz and H. Kahler, The Spectral Photoelectric Sensitivity on Molyhdenite as a Function of the Applied Voltage, «Phys. Rev.» (2), 14, 534, 1920.

107. W. W. Coblentz, Positive and Negative Photoelectrical Properties of Molybdenite and Several Other Substances, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», 398,

42, 1920.

108. W. W. Coblentz, Spectrophotoelectric Sensitivity of Thalofide, «Scient.

Pap. Bureau of Stand.», 380, 6, 1920.

100. W. W. Coblentz and H. Kahler, Some General Characteristics of Spectrophotoelectrical Conduction in S, lids., «Journ. Opt. Soc. Amer.», 4, 249, 1920.

11th W. Ehlers u. P. P. Koch, Über die Einwirkung des Lichtes auf

Bromsilber, «Zs. f. Physik», 3, 169, 1920.
111. A. M. McMahon, The Action of Roentgen and Gamma Radiations upon the Electrical Conductivity of Selenium Crystals, «Phys. Rev.» (2), 16, 558, 1920.

112. W. W. Coblentz, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Proustite,

«Scient. Pap. Bureau of Stand.», 412, 10, 1912.

113. F. Kümpf, Beitrag zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in festen, elektronisch schlecht leitenden Körpern. Versuche am Quecksilberjodid., «Ann. d. Physiks, 88 (4), 463, 1921.

114. W. W. Coblentz, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Argenite (AgoS)

«Scient, Pap. Bureau of Stand», N 446, 16, 1922.

115. W. W. Contentz, Various Photoelectrical Inverstigations., Scient.

Pap. Bureau of Stand», 462, 23, 1922.

116. W. W. Coblentz, Some Observations on the Transfarmation of Thermal Radiant Energy into Electrik Current in Molybdenite, «Journ. Waschingtion, Acad. Sci.», 12, 411, 1922.
117. W. W. Coblentz and J. F. Eckford, Spectrophotoelectrical Sensi-

tivity of Bourninite and Pyrargyrite, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», N 451, 20,

1922.

118. W. W. Coblentz and J. F. Eckford, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Some Halide Salts of Thallium, Lead, and Silver, Scient. Pap. Bureau of Stand.», N 456, 10, 1922. 119. F. Kümpf, Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit.,

«Phys. Zs.», 23, 420, 1922. 120. J. G. Pomoroy, The Transmitted Effect in Selenium Crystals., «Phys.

Rev. \* (2), 19, 414, 1922.

121. W. Späth, Zur Kenntnis des Selens., «Zs. Physik», 8, 165, 1922. 122. A. Wendt, Charakteristiken beliehterer Selenzellen, «Verh. d. D. Phys. Ges.», 3, 26, 1922.

123. L. Grebe, Über die Elektrische Leitfähigkeit fester Dielektrika bei

Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, «Zs. Physik». 17, 295, 1923.

124. E. Rupp, Über Leitfähigkeitserregung bei Hitzeaustreiben der Phosphore, «Ann. d. Physik», 70, 391, 1923.

125. V. P. Barton, Light Sousitivity of Cuprous Oxide and of Selenium,

«Phys. Rev.» (2), 23, 337, 1924.

126. H. Küstner, Die Empfindlichkeit der Selenzelle auf Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge, «Zs. Physik», 27, 124, 1924.

127. S. L. Martin, The Change of Resistance of Molybdenite Due lo Light ..

Journ. Proc. Roy. Soc.», New South Wales 58, 150, 1924.

128. A. Predwoditelev u. N. Notchaewa, Über die Wirkung der Schichtdicke auf den photoelektrischen Effekt in Farbstoffen, «Zs. Physik», 29 332, 1924.

129. T. Th. Baker, The Sensitivity of Selenium Cells., «Naturl», 117, 858, 1926

130. F. Kämpf, Über einen neuen Leitfähigkeitseffekt beim Zusammenwirken von blauem und rotem Licht. «Zs. Physik», 38, 104, 1926.

131. W. W. Coblentz and C. W. Hughes, A New Selective Radiometer of Molybdenite, «Phys. Rev.» (2), 29, 365, 1927.

132. R. J. Piersol, Influence of Temperature on Selenium Photosensitivity,

«Phys. Rev.» (2), 29, 362, 1927.

133. R. J. Piersol, Relation Between Light Intensity and Photocurrent n Selenium, «Phys. Rev.» (2), 29, 362, 1927.

134. I. Runge u. R. Sewig, Über den inneren Photoeffect in Kristallinen

Halbleitern, «Zs. Physik», 62, 726, 1980.

135. R. Sewig, Die lichtelektrischen Eigenschaften von Thalliumzellen,

«Zs. f. techn. Physik», 11, 269, 1930 136. A. Petrikaln, Über den Einfluss des Gasdrucks auf die lichtelektrische Leitfähigkeit organischer Farbstoffe, «Zs. f. phys. Chem.». B. 10, 9, 1930.
137. W. G. Adams and R. E. Day, The Action of Light on Selenium,

«Proc. Roy. Soc.», A 25, 113, 1876.

138. H. H. Sheldon and P. H. Geiger, The Production of an e. m. f. on Closed Circuit by a Light Effect on Argentite, «Proc. Acad. Amer.». 8, 161, 1922.
139. H. H. Sheldon and P. H. Geiger, The Production of an e. m. 1. on

Closed Circuit by a Light Effect on Argentite, «Phys. Rev.» (2), 19, 380, 1922. 140. P. H. Geiger, Spectrophotoelectrical Effects in Argentite «Phys. Rev.» (2), 22, 461, 1923.

141. E. H. Kennard and C. Moon, The Photoelectromotive Effect in Sele-

nium, Phys. Rev.» (2), 21, 374, 1923.

142. E. Merritt, The Effect of Light on the Behavior of Selenium Rectifiers., "Phys. Rev.» (2), 23, 555, 1924.

143. W. W. Cohlentz. Some New Thermoelectrical and Actino—electrical Properties of Molybdenite, "U.S. Bureau of Stand. Sci. Pap.", No. 486, 43, 1924. 144. E. Merritt, The Effect on the Behavior of Selenium Contact Rectifiers, Proc. Nat. Acad. Amer., 11, 572, 1925.

145. R. M. Holmes, The Effect of Light on the Thermoelectric Power of

Selenium, «Phys. Rev.» (2), 25, 826, 1925.

146. W. A. Scheider, Actino-electric Effects in Argentite, «Phys. Rev.»

(2) **29**, 363, 1927.

147. L. O. Grondahl and P. H. Geiger, A New Electronic Rectifier «Trans. Amer. Inst. Elec. Eng.», 46, 357, 1927.

148. L. O. Grondanl and P. H. Geiger, Improvement Relating to Light—
Sensitive Apparatus. British Patent No. 304, 644.

149. O. R. v. Auwers u. K. Kerschbaum, Über Sperrschichtphotozel-

len, «Ann. d. Physik.» (5). 129, 1930. 150. W. Shottky. Uber den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen, «Phys. Zs.», 31, 913, 1930.

151. W. Schottky, Über den Entstehungsort der Photoelektronen in

Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen. «Z. f. techn. Physik», 11, 458, 1930.

152. H. Kersch baum, Über eine Methode zur Trennung des Sperrschi-

chtphotoeffektes und des inneren Photoeffektes. «Naturwiss.», 18, 832, 1930.

153. B. Lange, Eine neue Art von Photozellen, «Phys. Zs.», 31, 139, 1930.

154. E. Duhme u. W. Schottky, Über Sper-und Photoeffekte an der Grenze von Kupferoxydul gegen aufgestäubte Metallschichten, «Naturwiss.», 18, 735, 1930.

155. Wolfgang Ostwald, Über Systeme mit besonders kleinerasymmet-

rischer Austrittsarbeit für Elektronen, «Kolloid. Z.», 51, 370, 1930.

156 B. Lange, Photozellen in Wissenschaft und Technik (1 Teil), «Naturwiss.». 19, 103, 1931.

157. W. Graffunder, Über den lichtelektrischen Effekt bei Trockengleichri-

chtern. «Phys. Zs.», 31, 375, 1930.

158. H. Teichmann, Über eine an Kupfer-Kupferoxydulzellen beobachtete Temperaturabhängigkeit des Sperrchichtphotoeffektes, «Zs. Physik», 65, 709, 1930. 159. B. Lange, Über die Temperaturabhängigkeit des Sperrschicht-Photoeffektes. «Phys. Zs.», 32, 850, 1931.

160. B. Lange, Über die spektrale Empfindichkeit von Sperrschicht-Photozellen, «Naturwiss.», 19, 525, 1931.

161. W. Schottky, Leitungs und Photoeffekte an Sperrschichten «Phys.

Zв.», 32, 883, 1931.

162. H. Teichmann, Ein einfacher Versuch zur Demonstration der Temperaturabhüngigkeit des Sperrschichtphotoeffekts, «Zs. Physik», 67, 192, 1931.

163. E. Perucca u. Deaglio, Ist der Sperrschichtphotoeffect ein Hallwachseffekt, «Zs. Physik», 72, 102, 1931.

164. L. Begrmann, Über eine neue Selen-Sperrschicht-Photozellen, «Phys.

Zs.», **32**, 286, 1931.

165. V. Brazzoduro, Photoelectromotive Force of Selenium, «Chem. Abs.» 28, 1522, 1932 «Atti. Accad. Sci. Torino, Classe Sci. Fis. Mat. Nat.», 66, 150, 1931.
166. H. Dember, Über eine Kristallphotozelle, «Phys. Zs.», 32, 856, 1931.
107. F. u. Körüsy u. P. Seleny, Über ein physikalisches Modell der Sperrschicht-Photozellen, «Phys. Zs.», 32, 847, 1931.

168. E. Duhme, Über den Sperrschichtphotoeffekt, «Z. Elektrochem», 37,

688, 1931.

169. H. Dember, Über eine photoelektromotorische Kraft in Kupferoxydul Kristalien, «Phys. Zs.», 32, 554, 1931.

170. L. Dubar, Sur la Sensibilité des Collules Photoelectriques à l'Oxyde

Cuivreux du Type a Grille de Cuivre. «Comptes Rendus», 193, 659, 1931.

171. P. Auger et C. Lapicque, Variation dans le Spectre de la Sensibilité des Cellules au Protoxyde de Cuivre, «Comptes Rendus», 193, 319, 1931.

Curiones au Protoxyde de Cuivre, «Comptes Rendus», 193, 319, 1931.

172. E. Perucca and R. Deaglio, Über den photoelektrischen Effekt in Cu<sub>2</sub>O-Cu-Gleichrichter. «Ann. d. Physik», (5), 10, 257, 1931.

173. O. v. Auwers u. H. Kersch baum, Über den photoelektrischen Effekt in Cu<sub>2</sub>O-Cu Gleichrichtern «Ann. d. Physik», 10, 262, 1931.

174. I. Kurtschatow, C. Sinelnikow u. M. Borissow, II, Innerer Photoeffekt und Sperrschichtphotozellen, «Phys. Zs. d. Sowjetunion», 1, 42, 1932.

175. I. Kurtschatow u. C. Sinelnikow, Unterscuchung der Sperrschichtphotozellen. 1, «Phys. Zs. d. Sowjetunion», 1, 23, 1932.

176. E. Rupp, Eine Beeinflussung des Photoelektronenstromes in Sperrschichtzellen durch magnetische Felder.. «Naturwiss.», 20, 253, 1932.

chichtzellen durch magnetische Felder., «Naturwiss.», 20, 253, 1932.

177. R. Robertson, J. J. Fox and A. E. Martin, Photo-conducticity of

Diamonds, «Nature», 129, 579, 1932.

178. A. H. Lamb, Photronic Cell a Direct Aid to Better Lighting. «Elec.

World.» 99, 692, 1932.

179. L. Bergmann, Über einen lichtelektrischen Effekt in Halbleitern. «Phys. Za.», 33, 209, 1932.

180. H. Dember, Über die Vorwärtsbewegung von Elektronen durch Licht.

\*Phys. Zs.», 33, 207, 1932. 181. L. Bergmann, Über einen neuartige lichtelektrischen Effekt, «Naturwiss.», 20, 15, 1932.

182. L. Bergmann, Über die Einwirkung von polarisierten Licht auf Sper-

rschicht-Photozellen, «Phys. Zs.», 33, 17, 1932. 183. J. Frenkel and A. Joffé, On the Electric and Photoelectric Properties of Contacts Between a Metal and a Semi-conductor, «Phys. Rev.» (2) 39.

184. J. Frenkel and A. Loffé. On the Electric and Photoelectric Properties of Contacts Between a Metal and a Semi-conductor, «Phys. Zs. d. Sow-

jetunion», 1, 60, 1932.

185. B. Gudden, «Lichtelektrische Erscheinungen» (Julius Springer, 1928). 186. F. Waiberl u. W. Schottky, Über die Natur der Sperrschichteht

bel Kupferoxydulgleichrichtern, «Naturwiss.», 20, 297, 1932.

187. F. Waibel, Der Becquereleffekt von Kupferoxydul als Sperrschichtphotoeffekt, «Zs. Physik», 76, 281, 19:2.

188. H. Teichmann, Das elektrische Verhalten von Grenzschichten, «Ann.

d. Physik, 13, 649, 932 189. F. v. Köröxy u. P. Selényi, Photozelle und Lichtelement, «Ann. d. Physik, 13, 703, 1932.