ANNALES

UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA LUBLIN-POLONIA VOL. VII, 5. SECTIO AA 1952

Z Zakładu Fizyki Doświadczalnej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S. w Lublinie Kierownik: prof. dr Stanisław Ziemecki

Mieczysław SUBOTOWICZ

Półprzewodnikowy mechanizm fotoemisji katody złożonej

Полупроводниковый механизм фотоэмисии сложного катода

Halbleitersmechanismus der Photoemission des zusammengesetzten Kathode

I. Wstęp

1. Uwagi ogólne

Katodę złożoną zdefiniujemy jako układ czynny fotoelektrycznie (na efekt zewnętrzny, m. in. w obszarze promieniowania widzialnego), w którym cienką, możliwie monoatomową warstewką pierwiastka metalicznego (zwykle — alkalicznego) naniesiono (naparowano) na podkładkę niemetaliczną.

Katody tego typu są niezbędnym elementem fotoczułym wielu przyrządów, używanych w nauce i technice. Warstwy światłoczułe o budowie fotokatody złożonej stanowią istotną część ikonoskopów i ortikonów używanych jako lampy nadawcze w telewizji, dalej fotowzmacniaczy (wzgl. — fotopowielaczy) będących niezwykle czułymi detektorami promieniowania, albo wreszcie — wszelkiego typu technicznych komórek fotoelektrycznych dających zewnętrzny efekt fotoel., np. cezowych, rubidowych, potasowych, sodowych, cezowoantymonowych itd. Fotokatoda złożona jest rezultatem prac, których celem było zwiększenie wydajności kwantowej warstwy światłoczułej w efekcie zewn. oraz uzyskanie fotoelementów, posiadających określone własności prądowo-spektralne. Produkcja katody złożonej związana jest ze ściśle określonym procesem technologicznym, polegającym w istocie na dokonaniu odpowiednich zabiegów uczulających.

Celem niniejszej pracy jest próba ujęcia różnorodnych zjawisk towarzyszących aktywacji powierzchni światłoczułych — dających zewnętrzy efekt fotoelektryczny — w jednolity model, objaśniający mechanizm procesu fotoelektrycznego.

O roli zabiegu uczulającego i praktycznym jego znaczeniu nie ma potrzeby wspominać. Brakuje jednak dotąd jednolitego schematu, opisującego całą mnogość faktów eksperymentalnych.

Systematyczne prace nad aktywowaniem powierzchni światłoczułych poprzedzone wynikami Elster'a - Geitel'a (2) oraz Moers'a (3) i Ives'a (4) rozpoczyna Olpin (5), który nawiązuje do prac Koller'a (6). Ten ostatni uzyskiwał zwiększoną czułość, wprowadzając na podkładkę metaliczną tlenki metali alkalicznych, które pokrywał następnie jednoatomową warstewką alkaliczną.

Olpin (5) stosuje do uczulania śladowe ilości dielektryków (ewent. półprzewodników), jak tlen, para wodna, para siarki, SO₂, CS₂ itp., pewne związki organiczne, jak alkohol metylowy, kwas octowy, aceton i in., albo wreszcie — niektóre barwniki organiczne, jak rozanilina, eozyna, neocyanina itp.

Następnie Kluge (7) aktywuje powierzchnie światłoczułe siarką, selenem i tellurem. Suhrmann (8) stosuje do aktywacji szereg substancji organicznych.

W przypadku fotokatod, utworzonych ze stopów metali o słabym przewodnictwie (Sb, Bi, Tl, Pb) z metalami alkalicznymi uzyskano (Görlich — 9) efekty lepsze, jeśli chodzi o światłoczułość, niż przy użyciu wcześniej wymienionych metod uczulania.

Interpretacja szeregu zjawisk, prowadzących w rezultacie do emisji fotoelektronu z aktywowanej warstwy światłoczułej, wymaga co w dalszym ciągu pracy zostanie wykazane — wprowadzenia odpowiedniego modelu pasmowo-energetycznego, który pozwoli na ilościowe ujęcie zjawisk eksperymentalnych, objaśniając zarazem jakościowo wszystkie niemal fakty empiryczne dotyczące efektu zewnętrznego z fotokatody złożonej. Ogólny obraz, który stanowi punkt wyjścia niniejszej pracy, traktuje obserwowany zewnętrzny efekt fotoelektryczny z powierzchni aktywowanych jako rezultat nakładania się dwóch zjawisk: efektu wewnętrznego w warstwie półprzewodnika i związanego z nim efektu zewnętrznego, m. in. także i z przykrywającej półprzewodnik warstewki metalu, przeważnie alkalicznego.

Procesy, zachodzące w warstwie półprzewodnika, stanowiące w istocie wewnętrzny efekt fotoelektryczny, dadzą się w sposób przejrzysty i konsekwentny objaśnić w oparciu o zwykły model pasmowoenergetyczny półprzewodnika. Wychodząc z modelu Riehl'a-Schön'a (1) szereg badaczy (Frerichs — 10, 11, Broser i Kallmann — 12, Fassbender — 13 i inni — 14, 15, 16, 17, 18, 19) przeprowadził skuteczną analizę zjawisk fotoelektrycznych w kryształach CdS. Na szczególną uwagę zasługują tu próby Fassbender'a (13) oraz Broser'a — Warmińskiego (16) ilościowej dyskusji omawianego modelu.



Rys. 1.

Zmodyfikowanie znanego modelu pasmowego Wilson'a-Fowler'a przez wprowadzenie między pasmo podstawowe A (rys. 1) i pasmo przewodzenia B dwóch dodatkowych poziomów energetycznych było pomysłem niezwykle udanym. Jeden z tych poziomów (a), położony w pobliżu górnego brzegu pasma obsadzonego, nazywają Riehl-Schön poziomem aktywatora (Aktivatorterm), żeby podkreślić rolę centrów obcych w sieci krystalicznej, których obecność powoduje pojawienie się tych poziomów lokalnych. Drugi poziom (b) znajdujący się w pobliżu dolnego brzegu pasma przewodzenia nosi nazwę poziomu pułapek elektronowych (Anlagerungsterm); gra on istotną rolę w mechaniźmie fotoluminescencji.

Model powyższy wystarcza dla objaśnienia wielu zjawisk luminescencji, jak również – po odpowiedniej modyfikacji — większości zjawisk fotoelektrycznych w półprzewodnikach.

Odpowiedni obraz wewnętrznego efektu fotoelektrycznego zakłada, że transport energii po przyłożeniu pola elekrycznego odbywa się (na ogół) w pasmie przewodzenia B. Wielkość fotoprądu będzie zatem określona przez koncentrację elektronów w pasmie przewodzenia oraz przez ich ruchliwość (dla półprzewodnika elektronowego).

W zasadzie koncentracja elektronów w pasmie przewodzenia zależy nie tylko od liczby pochłoniętych kwantów, których energia wystarcza do podniesienia elektronu do pasma przewodzenia; zależy ona (koncentracja el.) jeszcze i od współczynnika rekombinacji.

W obszarze absorpcji światła przez zakłócenia sieci krystalicznej, liczba elektronów, które przejdą do pasma przewodzenia, zależy jeszcze i od koncentracji poziomów lokalnych jak i od stopnia ich obsadzenia przez elektrony.

2. Warstwa półprzewodząca w katodzie złożonej

W badaniach katod złożonych, a więc takich, gdzie monoatomowe warstewki metalu (np. alkalicznego) nie leżą bezpośrednio na podkładce metalicznej, pożyteczne jest wprowadzić pojęcie w arstwy pośredniej. Oddziela ona warstwę monoatomową od podkładki metalicznej. Wewnętrzny efekt fotoelektryczny — wg naszego modelu — zachodzi właśnie w warstwie pośredniej.

Budowa jej może być często skomplikowana; musi ona być jednak zawsze fotoczułą warstwą półprzewodzącą. Tak na przykład w nowoczesnych katodach cezowych warstwę pośrednią tworzą: Ag₂O, Cs₂O oraz rozmieszczone wśród nich (przeważnie w sposób niejednorodny) atomy lub zespoły atomów Ag i Cs.

Obecnie są też wyrabiane katody i bez podkładki metalicznej, szczególnie gdy chodzi o katody półprzezroczyste. To wskazuje na rolę warstwy pośredniej w przenoszeniu uzupełniających (po emisji) elektronów.

Do procesów fotoelektrycznych, zachodzących w warstwie pośredniej, będziemy zatem mogli zastosować omawiany uprzednio pasmowy model fotoprzewodnictwa w półprzewodnikach. Warstwa ta bowiem posiada wszystkie cechy półprzewodzących warstw poliktrystalicznych. Eksperymentalny i bezpośredni dowód półprzewodnikowego charakteru fotokatody złożonej (ściślej: warstwy pośredniej) jest podany w II części niniejszej pracy. Zakłócenia sieci krystalicznej przez obecność centrów obcych w postaci dodatkowych atomów np. Ag i Cs skomplikują naturalnie nasz model, ale nie zmienią jakościowo jego charakteru. Nawet w przypadku tak dużych koncentracji owych atomów obcych, kiedy jest sens mówić raczej o nowej strukturze krystalicznej niż o zakłóceniach sieci idealnej, (np. — o strukturze polikrystalicznej), model pasmowy będzie oczywista nadal zachowany.

Rolę centrów obcych w sieci krystalicznej można przedyskutować w oparciu o prace szkoły Pohla oraz teorię Wilsona—Motta (20, 21). W •przypadku natomiast struktur polikrystalicznych znaczenie kontaktów międzykrystalicznych ujmuje ilościowo (wprawdzie tylko dla PbS) teoria, rozwinięta przez Sosnowskiego (22).

3. Rys. historyczny

Istnieje szereg prób objaśnienia mechanizmu fotoemisji katody złożonej. Można tu wyróżnić trzy zasadnicze kierunki:

1) Mechanizm optyczny zjawiska, powierzchniowy i objętościowy.

Kierunek ten najdobitniej chyba wyrażają I v e s - O l p i n (36) oraz Ives we wcześniejszych publikacjach, poświęconych zjawisku fotoelektrycznemu. Ostatnio (r. 1948) podjętą próbą wyjaśnienia fotoemisji katody tlenowo-srebrowo-cezowej rolą wyłącznie czynników optycznych jest praca S a y a m y (64). Fizyczne przesłanki tej pracy oraz jej założenia wyjściowe budzą szereg istotnych zastrzeżeń.

O roli czynników optycznych będzie jeszcze mowa niżej.

2) Mechanizm powierzchniowo-adsorpcyjny

Przypisanie zasadniczej roli w mechaniźmie emisji fotoelektronów monoatomowej warstewce pierwiastka metalicznego (na ogół — alkalicznego), zaadsorbowanej na powierzchni warstwy pośredniej, jest cechą schematu, zaproponowanego przez De Boera-Tevesa (53, 33). Podobne ujęcie zjawiska fotoemisji charakteryzuje ilościową próbę potraktowania tego modelu dokonaną przez FröhlichaSacka (30). Autorzy ci, nawiązując do pomysłów Ryżanowa (26), rozpatrują fotoemisję z cienkiej monoatomowej warstewki metalicznej (alkal.), zaadsorbowanej na powierzchni niemetalicznej.

3) Mechanizm półprzewodnikowy, objętościowy.

Pomysł rozpatrywania zjawisk fotoelektrycznych w katodach złożonych przy uwzględnieniu procesu wewnatrz półprzewodnika aczkolwiek wysuniety niezależnie przez autora niniejszej pracy podał pierwszy, o ile mi wiadomo, Morgulis (61), a następnie — Görlich (23) i Teichman 24, 25), w formie ogólnych sugestii. Podobny charakter posiada uwaga Ryżanowa (26), który emisję fotoelektronu z katody złożonej rozpatruje jako proces dwustopniowy: Pierwszą próbę teoretycznego ujęcia takiego modelu podejmuje Maurer (27). Wzmiankę o możliwości powiązania mechanizmu pracy katody tlenowo-srebrowo-cezowej z pierwotnym wewnętrznym efektem fotoelektrycznym znajdujemy też u Sayamy (28). Obszerniej rozbudowuje odpowiedni model Chlebnikow (29). W swej monografii o fotokomórkach Łukianow (31) powtarza poglądy Chlebnikowa (29). W monografii, poświęconej zjawisku fotoelektrycznemu Görlich (32) zwraca uwagę na korzyści teoretyczne i praktyczne z uwzględnienia zjawisk fotoelektrycznych w obszarach półprzewodnikowych katod złożonych.

Bodaj najbardziej interesujące teoretyczne ujęcie modelu półprzewodnikowego fotoemisji dał Dykman (58) — patrz: rozdział poświęcony ilościowej analizie modelu pasmowego.

Warto zauważyć, że już I v e s i Olpin (36) w r. 1934 — mimo że wyniki skłoniły ich do opowiedzenia się za optycznym mechanizmem zjawiska — dokonując analizy pracy — dopuszczają także inny przebieg procesu fotoelektrycznego niż powierzchniowo-adsorpcyjny, proponowany przez De Boera-Tevesa. Wzmianka ich wskazuje na możliwość mechanizmu, który dziś moglibyśmy określić jako półprzewodnikowy. Na poparcie tej hipotezy Ives-Olpin przytaczają fakty, których nie sposób objaśnić, przyjmując mechanizm powierzchniowy: a) aby wyprodukować fotokomórkę o wysokiej czułości, trzeba uzyskać warstwę pośrednią, posiadającą znaczną grubość; b) proces produkcji fotokomórek o katodzie złożonej jest oparty o ściśle określony przepis obróbki termicznej. Można dodać, iż celem tej obnóbki jest uzyskanie warstwy pośredniej o wyspecjalizowanych własnościach i strukturze.

Na specjalną uwagę zasługuje praca Burtona (62) z r. 1947. Dużą wydajność kwantową katody Sb-Cs objaśnia on głębokościowym przebiegiem efektu fotoelektrycznego. Średnia głębokość, z której wybiegają fotoelektrony wynosi wg Burtona około 250 A, co potwierdziły następnie wyniki prac radzieckich, w szczególności zaś - Diatłowickiej (41) oraz Morgulisa i współpracowników. W wydajnej fotokatodzie w obszarze maksimum mamy do czynienia wyłacznie z fotoelektryczną absorpcją światła wewnątrz warstwy antymonowo-cezowej. Wyniki Burtona są tym bardziej interesujące, że rezultaty otrzymane przy naświetlaniu katody światłem spolaryzowanym są takie, jakich należałoby się spodziewać dla objętościowego przebiegu zjawiska fotoelektrycznego w katodzie złożonej. Na wynik ten należy położyć szczególny nacisk. Zwolennicy powierzchniowego mechanizmu fotoemisji katody złożonej, np. Fröhlich uważają bowiem pojawienie się odp. efektów polaryzacyjnych za istotny "odczynnik" na powierzchniowy przebieg zjawiska.

Notatka Pakswera i Reeda z roku 1951 (63) zajmujesię także sprawą pochodzenia fotoelektronów, emitowanych w rezultacie zewnętrznego efektu fotoelektrycznego, Autorzy stwierdzili fotoprzewodnictwo warstwy pośredniej, zauważając przesunięcie w kierunku fal dłuższych maksimum charakterystyki: fotoprąd przewodzenia długość fali dla katody Sb-Cs w porównaniu z maksimum charakterystyki: fotoprąd emisji — długość fali dla tej samej katody.

4. Rola czynników optycznych

W spektralnej charakterystyce danej katody (zależność fotoprądu od długości fali padającego światła, traktowanego jako monoenergetyczne dla wszystkich długości) występuje szereg maksimów. Interesujące badania w tej dziedzinie przeprowadził Kluge (34), który w serii prac próbował wykazać, że położenie maksimów krótkofalowych zależy od rodzaju metalu podkładki, zaś położenie maksimum długofalowego zależy od rodzaju użytego pierwiastka alkalicznego. Wnioski te okazały się częściowo sprzeczne z wynikami Morozowa-Butsłowa (35), którzy wykazali, że maksimum długofalowe ulega przesunięciu w kierunku fal krótkich, gdy grubość warstwy Ag₂O zmniejsza się, naturalnie pozostałe parametry katody pozostawały w tych doświadczeniach bez zmiany. Autorzy ci tłumaczyli swoje wyniki rolą czynników optycznych. Katody o różnych grubościach miały różne barwy i selektywność musiała wystąpić już w pochłanianiu światła.

Jest rzeczą oczywistą, że nie sposób ignorować roli czynnika optycznego w mechanizmie pracy katody. Próby jednak objaśnienia tego mechanizmu wyłącznie rolą czynników optycznych, podjęte przez I v e s'a - Olpin'a (36), w szczególności dla wytłumaczenia położenia maksimów charakterystyk spektralnych były — jak wiemy raczej niezadowalające (por. dyskusję wyników w monografii 31, str. 63).

W świetle proponowanego modelu jest to zupełnie zrozumiałe: nie można pominąć specyfiki półprzewodnikowego charakteru zjawiska.

Niezwykle interesujące i dla teorii mechanizmu fotoefektu w katodach złożonych ważne wyniki w powiązaniu czynników optycznych z fotoelektrycznymi uzyskała szkoła radziecka. W serii ostatnio wydanych prac (37—42)), do których jeszcze powrócimy, przy użyciu bardzo pomysłowej metody wyjaśniono w znacznym stopniu warunki absorpcji kwantów światła w katodzie złożonej (Sb-Cs), pobudzenia fotoelektronów oraz kinetyki ich dalszego ruchu w kierunku powierzchni fotokatody. O ile początkowo przypisywano zasadnicze znaczenie czynnikom optycznym, o tyle ostatnia praca Diatłowickiej (41) nawiązuje w interpretacji wyników do modelu pasmowego.

II. Materiał eksperymentalny

Materiał doświadczalny dotyczy zjawisk, towarzyszących aktywowaniu komórek fotoelektrycznych. Próba interpretacji tych zjawisk nasunęła myśl, że proces uczulania fotokatody prowadzi zawsze do wytworzenia w niej obszaru półprzewodnikowego.

Dlatego część eksperymentów związana jest z bezpośrednim wykazaniem istnienia fotoczułej warstwy półprzewodzącej w fotokatodzie złożonej. Dowód eksperymentalny polegał na bezpośredniej obserwacji zarówno efektu zewnętrznego jak i wewnętrznego z takiej katody.

W rezultacie uczulenia zaobserwowano pojawienie się lub przesunięcie w kierunku czerwieni (lub podczerwieni) maksimum długofalowego oraz granicy długofalowej. Wykonano próby z różnymi substancjami uczulającymi i potwierdzono w pełni tę regułę, zauważoną zresztą przy dokonywaniu pierwszych prac nad uczulaniem fotokomórek. Potwierdzenie półprzewodnikowego charakteru fotokatody złożonej rzuca nowe światło na procesy "zmęczenia" i "starzenia się" komórek fotoelektrycznych dających efekt zewnętrzny. Ponieważ niektóre poglądy autora na zjawiska, związane ze zmęczeniem fotokatody, różnią się od wcześniejszej interpretacji tych procesów, przeprowadzono badania nad ich objaśnieniem w oparciu o proponowany model fotokatody.

Celem wszelkich zabiegów uczulających fotokatodę jest — prócz uzyskania odpowiednich charakterystyk prądowo-spektralnych — także (a może nawet przede wszystkim) zwiększenie czułości spektralnej. Wykonane eksperymenty potwierdzają wzrost czułości, zaś proponowany model bezpośrednio zjawisko to objaśnia.

5. Półprzewodnikowy charakter katody złożonej i objętościowy (głębokościowy) przebieg efektu fotoelektrycznego

Udało się zbudować kilka egzemplarzy fotokomórek o różnym składzie warstwy pośredniej, gdzie wykazano bezpośrednio zarówno objętościowy charakter zjawiska fotoelektrycznego jak i półprzewodnikowe własności fotokatody złożonej (rys. 2).



Rys. 2.

Komórkę tak pomyślano, aby można było z nią pracować zarówno w układzie zewnętrznego jak i wewnętrznego efektu fotoelektrycznego.

Wariant a) — warstewka α (rys. 3) jest gruba i nieprzezroczysta.

Warstewka α, stanowiąca podkładkę metaliczną, była sporządzona z potasu, sodu lub srebra.

Warstewkę półprzewodnika β stanowiły (piszę symbolicznie, wzory niestechiometryczne): KS, NaS, KSe, NaSe, KH, KO, NaO. Wewnątrz tych substancji znajdowały się rozproszone w sposób jednorodny lub niejednorodny atomy (wzgl. ich zespoły) potasu lub sodu.

Warstewkę γ tworzył pierwiastek alkaliczny: potas lub sód; nie udało się otrzymać podobnego układu dla cezu ze względu na trudności w utworzeniu dostatecznie grubej warstewki przy odprowadzeniu na zewnątrz, L₂.



Warstewkę γ naparowywano w postaci klina, tak aby uzyskać grubość stopniowo malejącą do zera. W obszarze R₁ warstewka pierwiastka alkalicznego znajdowała się bezpośrednio na szkle, kontaktując zarazem z odprowadzeniem na zewnątrz, L₂. W obszarach R₂, R₃, R₄ — warstewka pierwiastka alkalicznego, stająca się stopniowo coraz cieńsza, była naparowana na podkładce półprzewodzącej. W obszarze R₅ warstewka półprzewodnikowa — praktycznie nie była pokryta pierwiastkiem alkalicznym. Układ ten pozwala przy punktowym oświetleniu obszarów R_1 do R_5 mierzyć fotoprądy zarówno w efekcie zewnętrznym jak i wewnętrznym. Przy połączeniu bowiem anody A z katodą L_1 lub L_2 poprzez odp. źródło napięcia i przyrząd pomiarowy — fotokomórka nasza pracuje przy naświetleniu w układzie efektu zewnętrznego. Przy połączeniu zaś elektrod L_1 i L_2 poprzez odp. źródło napięcia i galwanometr nasza fotokomórka pracuje w układzie efektu wewnętrznego.

Specjalna konstrukcja warstwy powierzchniowej w postaci klina zapewniała z jednej strony kontakt warstwy powierzchniowej z elektrodą L_2 , z drugiej zaś — pozwalała badać przynajmniej jakościowo zależność fotoprądu od grubości warstwy powierzchniowej.

W układzie efektu zewnętrznego $(A-L_2)$ — najmniejszą czułość zaobserwowano przy oświetleniu obszarów R₁ i R₅, największą zaś — przy oświetleniu obszaru R₄.

W układzie efektu zewnętrznego $(A-L_1)$ — zauważono b. słaby fotoprąd przy naświetleniu obszaru R_1 . Najmniejszą czułość stwierdzono poza tym przy oświetleniu obszaru R_2 , największą zaś — dla obszaru R_4 . Oczywista — o wielkości fotoprądu mogą tu zarazem decydować efekty optyczne (np. — interferencyjne), oraz niejednakowa absorpcja światła przez warstwy o różnych grubościach.

Dokonane spostrzeżenia miały na celu stwierdzenie w bezpośrednim doświadczeniu zarówno półprzewodnikowego charakteru warstwy β, jak i objętościowego charakteru fotoefektu z warstwy złożonei. Nie było natomiast zamiarem dokonywanie w tym miejscu (trudnych eksperymentalnie) pomiarów nad ustaleniem ilościowych zależności między fotoefektem zewnętrznym i wewnętrznym z tej samej katody. Nie mniej, podany na rys. 3, 4 układ i geometria warstw pozwala, jak się wydaję, takie zależności określić. Szczególnie ważne mogą być te badania przy pomiarach rozkładu predkości fotoelektronów w efekcie zewnętrznym dla określenia rozkładu poziomów energetycznych w półprzewodniku; do tego celu bowiem zewnętrzny efekt fotoelektryczny, jak o tym będzie mowa dalej, wyjątkowo dobrze się nadaje. Pomiary fotoprądu emisji w efekcie zewnętrznym i fotoprzewodnictwa — w wewnętrznym, będące w stadium realizacji, mogą dostarczyć cennych informacji o funkcji rozkładu fotoelektronów w pasmie przewodzenia półprzewodnika,

Układ taki pozwala zarazem określić zależność fotoprądu od szeregu czynników optycznych.

Wariant b) — warstewka α (rys. 4) ma kształt klina i budowa jej jest możliwie podobna do budowy warstwy γ .

Układ ten zbudowano celem stwierdzenia, czy budowa warstwy pośredniej (półprzewodnikowej) jest jednorodna. Technologiczny przepis produkcji katod złożonych pozwalałby przypuszczać, że tak nie jest.

Okazało się, że przy różnych znakach przyłożonego napięcia nie uzyskano symetrycznego fotoprzewodnictwa w układzie efektu wewnętrznego.



Jakościowo wynik ten można interpretować jako rezultat wytworzenia się gradientu składu stechiometrycznego substancji światłoczułej w poprzek warstwy pośredniej. Wykazuje bowiem ona pewne własności prostownicze. Kierunek gradientu przy obranej geometrii warstw (rys. 4) zależy od metody obróbki fotokatody. Oświetlenie od tyłu przy różnych znakach napięciach pozwoliło stwierdzić istnienie efektu prostowniczego w tym samym co i poprzednio kierunku.

Na szczególną uwagę zasługuje jeszcze jedna okoliczność. Stwierdzono mianowicie (jakościowo), że charakterystyka prądowospektralna fotokatody (rys. 3) w układzie efektu zewnętrznego wykazuje w porównaniu z charakterystyką spektralną fotoprzewodnictwa (układ efektu wewnętrznego) pewne przesunięcie maksimum w kierunku fal krótszych. Podobnie granica długofalowa efektu zewnętrznego leży w obszarze fal krótszych niż dla efektu wewnętrznego. Fakty te stanowią ważne ogniwo w eksperymentalnym dowodzie objętościowego i półprzewodnikowego przebiegu fotoefektu zewnętrznego. Więcej nawet — można stąd-wnosić, że fotoelektrony w obu efektach (zewn. i wewn.) pochodzą z tych samych poziomów energetycznych, zaś przesunięcia maksimum oraz granicy długofalowej mogą dostarczyć interesujących informacji o rozmieszczeniu tych poziomów.

6. Przesunięcie maksimum długofalowego oraz granicy długofalowej w kierunku podczerwieni (ewent. — czerwieni) w rezultacie zabiegu uczulającego

Granica długofalowa efektu fotoelektrycznego dla pierwiastków alkalicznych wynosi opowiednio:

Na —	λ	5.280	(5.830 - 6.000)	A	(1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)
К —	$\lambda^{\rm gr}$	5.900	(6.120 - 7.100)	"	Liczby w pierwszej kolumnie podano wg monografii (31)
Rb —	λ	5.900	(8.100)	"	w nawiasach — wg monografii (32)
Cs —	λ gr	6.280	(8.030 — 9.000)	"	

Aktywacja fotokatody powoduje przesunięcie tej granicy w kierunku fal długich, jak to pokazuje tabelka (rys. 5), sporządzona w oparciu o własne pomiary. Odpowiednie krzywe są podane na rys. 6, 7, 8.

Obok przesunięcia granicy długofalowej fotoefektu zewn. pojawiają się przy aktywacji lub ulegają przesunięciu maksima długofalowe (rys. 6, 7, 8). Interpretację tych zjawisk podamy przy dyskusji proponowanego mechanizmu zjawiska.

Mieczysław Subotowicz

typ komórki wg zapisu de Boera	maximum krótkofal.	maximum długofal.	granica długofal.
[K] — KH,K—K	4300		6200
$[K] - K_{s}O, K - K$	4000	5000	8000
[K[— K, O, KH, K—K	4600		8200
$[K] - K_{3}O_{3}K_{3}S_{3}K - K$	4200		7000
[Na] – Na ₂ S,S,NaNa	3700	4300	7700
[Na] — Na ₂ S	3600		7200
[Ag] - Cs, S, S, Cs - Cs	5200		8500
[Ag]—Cs ₂ O,Ag,Cs—Cs	3700	7100	on measuring



Rys. 5



Charakterystyka pradowo-spektraina fotokatod Gr-Ag, aktywowonych tleinem i siarką

72

Rys 6.





rodzaju warstwy posredniej

Rys. 8.

 Przebieg zjawisk fotoelektrycznych w czasie i niektóre procesy zmęczenia fotokatody

a) W dalszym ciągu niniejszej pracy autor polemizuje ze stanowiskiem de Boera i Chlebnikowa, interpretujących zjawisko zmęczenia fotokatody złożonej mechanizmem elektrolitycznym.

Aby wykazać, że proces elektrolityczny albo nie zachodzi, albo nie ma istotnego znaczenia, wykonano doświadczenia z fotokomórkami, których powierzchnie były pokryte tylko warstewką półprzewodnika. Na powierzchnie te nie naparowano — jak to zwykle się robi subtelnej warstewki pierwiastka alkalicznego.

Komórki te wykazały typowe objawy zmęczenia przy naświetlaniu ich intensywnym światłem niebieskim. (rys. 9).





b) Zaobserwowany efekt zmęczenia w czasie (temperatura pokojowa) nie różni się niczym od opisanych wcześniej w literaturze (53). Doświadczenia pokazały (rys. 10), że % zmiany czułości fotokatody jest znikomy przy naświetlaniu promieniowaniem czerwonym, rośnie zaś przy posuwaniu się w kierunku barwy niebieskiej światła, osiągając po pewnym czasie (kilka godzin) stan nasycenia. Doświadczenia wykonano na komórkach [K] — K₂S, SO₂, S-K.



c) Stwierdzono, że efekt zmęczenia występuje wtedy, gdy stosunkowo krótko (kilkanaście minut) jest naświetlana fotokomórka światłem o dużym natężeniu, jak też i wtedy, gdy naświetlamy długo (50 i więcej godzin) komórkę przy użyciu promieniowania o niewielkim natężeniu. Raz prąd płynący przez fotokomórkę wynosił kilkadziesiąt mikroamperów, za drugim zaś razem — był przeszło tysiąc razy słabszy. W obu wypadkach uzyskiwano stan nasycenia. (rys. 11).



d) Wykazano, że zmęczenie jest zjawiskiem odwracalnym. Zmęczenie mianowicie, wywołane przez promieniowanie krótkofalowe (lampa rtęciowa), może być usunięte, jeżeli naświetla się komórkę przez pewien czas promieniowaniem podczerwonym. Podobny efekt można osjągnąć, ogrzewając delikatnie komórkę (tak, aby nie zniszczyć subtelnej struktury warstwy światłoczułej), albo też pozostawiając ją na kilkadziesiąt godzin w ciemnym pomieszczeniu w temperaturze poko jowej. Doświadczenia wykonano na materiale własnym i fabrycznym, (rys 12).



Rys. 12

e) Zaobserwowano spadek czułości spektralnej i przesunięcie maksimum długofalowego oraz granicy długofalowej fotoefektu w kierunku fal krótszych jako skutek zmęczenia fotokomórki. Charakterystyka prądowo-spektralna wraca na ogół do pierwotnej, jeżeli zastosuje się zabieg cofający zmęczenie (delikatne ogrzanie, naświetlenie światłem podczerwonym). Wyniki podane są na rys. 13, 14, 15.



76



Rys. 14.

Stwierdzono, że zjawisko jest typowe, przy pracy na następującym materiale doświadczalnym: fotokatody sodowo-siarkowe, potasowo-siarkowe, cezowo-tlenowo-srebrowe.



Rys. 15.

f) Celem uzupełnienia materiału interpretacyjnego, załączono wyniki prac Suhrmanna-Dempstera (52, rys. 3, 5), jakie autorzy ci uzyskali, obserwując zjawiska zmęczenia w niskich temperaturach (ciekłe powietrze). Pomiarów w niskich temperaturach nie wykonano samodzielnie ze względu na brak ciekłego powietrza. Krzywe Suhrmanna-Dempstera znajdują się na rys. 16, 17. W pracy (52) używano komórek potasowo-naftalinowych oraz potasowo-wodorowych.



Rys. 16.

Zależność prądowo-spektralnej charakterystyki zmęczenia fotokomórki od długości fali padającego promieniowania.

Krzywa 1 — po naświetleniu promieniowaniem czerwonym.
 Krzywa 2 — po naświetleniu promieniowaniem niebieskim (λ = 287μ).
 Komórka potasowo-natfalinowa (wg Suhrmanna-Dempstera)

III. Mechanizm zewn. efektu fotoelektrycznego w świetle pasmowego modelu fotokatody

8. Pasmowy model fotokatody

Proponowany pasmowy model fotokatody ma na celu wyjaśnić podane uprzednio fakty doświadczalne.

Model ten spełnia ogólne nasze założenia, że proces, typowy dla wewnętrznego efektu fotoelektrycznego, całkowicie opisuje mechanizm





Zmęczenie fotokatody w obszarze maksimów spektralnych w zależności od długości fali padającego promieniowania.

Komórka potasowo-naftalinowa w temp. 83° K. (wg Suhrmanna-Dempstera)

fotoemisji katody złożonej. Model ten wyraża zatem pewną próbę powiązania wewnętrznego efektu fotoelektrycznego z zewnętrznym w tym sensie, że w obu wypadkach jest to model pasmowy i że do fotoemisji prowadzi identyczny mechanizm. Różnice między efektem wewnętrznym i zewnętrznym są w istocie ilościowe a nie jakościowe. Sprowadzają się one bowiem jedynie do energii, jaką uzyskuje fotoelektron w pojedyńczym akcie fotoelektrycznym; energii tej wystarcza na zajęcie przez elektron okneślonego poziomu energetycznego. Mówimy o zewnętrznym efekcie fotoelektrycznym, skoro energia fotoelektronu jest większa niż ta, która jest potrzebna do osiągnięcia górnego brzegu pasma przewodzenia i pokonania odp. bariery potencjału powierzchniowego.

Uwzględnienie wszystkich cech charakterystycznych, związanych z zewnętrznym zjawiskiem fotoelektrycznym, które podaliśmy w rozdziale, poświęconym eksperymentalnej części niniejszej pracy, prowadzi do schematu przedstawionego na rys. 18.



Rys. 18.

W schemacie tym nie podajemy szczegółowych danych, określających w sensie energetycznym odległości poszczególnych poziomów lub pasm od poziomu zerowego. Rozkład poziomów, ich gęstość oraz stosunki ilościowe będą przedmiotem następnej pracy, poświęconej specjalnie temu problemowi, tutaj chodzić zaś będzie przede wszystkim o jakościową analizę wyników eksperymentalnych. Natomiast w części teoretycznej niniejszej pracy zostanie dokonana próba ilościowego opisu specjalnego przypadku fotokatody złożonej.

Do naszego schematu wprowadziliśmy poziom emisji C, stanowiący górny brzeg pasma przewodzenia plus potencjał powierzchniowy. Ten właśnie poziom będzie charakteryzował fotokatodę ze względu na zewnętrzną emisję fotoelektryczną. Wprowadzenie poziomu C pozwoli zarazem traktować wszelkie typy efektu fotoelektrycznego przy użyciu jednolitego modelu pasmowo-energetycznego. Modyfikacje tego modelu ze względu na szczególne przypadki (np. efekt warstwy zaporowej, rezultat aktywacji fotokatody i uwzględnienie w związku z tym roli centrów obcych w sieci krystalicznej itp.) nie zmienią jego jakościowego charakteru. Będą one polegały jedynie na wprowadzeniu dodatkowych poziomów wzgl. — ich usunięciu, przesunięciu poziomów lub pasm względem siebie czy ich deformacji.

Wprowadzenie poziomu C umożliwia ujęcie fotoprzewodnictwa i fotoemisji katody jako pewnych wariantów jednolitego zjawiska fotoelektrycznego. Obraz ten pozwala zarazem zastosować do opisu pracy fotokatody złożonej — teorię efektu wewnętrznego w ścisłym powiązaniu z teorią ciała stałego. Jak to wykazano bowiem eksperymentalnie w sposób bezpośredni, nasza fotokatoda posiada strukturę półprzewodnikową. Doświadczalne dowody półprzewodnikowego charakteru fotokatody złożonej podane były także w kilku pracach autorów radzieckich (42, 43, 44).

O objętościowym charakterze efektu zewnętrznego w warstwie pośredniej fotokatody cezowo-tlenowej pisał Morozow (35) i inni. Pod pewnym względem wyniki Morgulisa i jego szkoły (37 do 39) wydawały się kwestionować początkowo ów "głębokościowy" charakter fotoefektu w katodzie złożonej. Z drugej strony sama metoda eksperymentalna, jak i późniejsze prace członków tego samego zespołu (51) oraz innych autorów potwierdzają objętościowy przebieg zewnętrznego efektu fotoelektrycznego.

Dodatkowe zabiegi uczulające fotokatodę, jak wprowadzenie atomów metali do warstwy półprzewodnika powodują pojawienie się poziomów lokalnych (rys. 18), które są w przeważnej mierze rozmieszczone w obszarze zabronionym macierzystej sieci krystalicznej.

W przypadku, kiedy mamy do czynienia z fotokatodami, których struktura została w bardzo znacznym stopniu zakłócona przez wprowadzenie obcych atomów, a ma to miejsce w niektórych katodach srebrowo-cezowych, okazało się niezbędne wprowadzenie samodzielnego pasma aktywatora. Pasmo to należy rozumieć jako zbiór b. blisko siebie położonych poziomów lokalnych. Jest ono odpowiedzialne za obecność maksimum długofalowego w charakterystyce prądowo spektralnej fotokatody srebrowo-tlenowo-cezowej. Maksima te występują w obszarze długości fal 3700 A oraz 7100 A. Glębokie minimum w obszarze 5300 A związane jest z niefotoelektrycznym pochłanianiem światła w pasmie zabronionym (rys. 6).

Obecność szeregu niewysokich maksimów krótkofalowych. zaobserwowanych przez Kluge'go (34) związana jest z istnieniem poziomów aktywatora (lokalnych) ponad pasmem obsadzonym (A) i poniżej jego górnej granicy oraz z fotoemisją z niższych poziomów pasma podstawowego.

Natomiast wyjątkowo niska praca wyjścia dla niektórych typów fotokatody cezowo-tlenowej, wynosząca około 0,72 eV co odpowiada fali o długości 17.000 A (31), da się łatwo objaśnić przez wprowadzenie poziomu lokalnego tuż poniżej dolnej granicy pasma przewodzenia (B) i fotoemisją z pasma przewodzenia.

Rola efektów powierzchniowych i sens powierzchniowych zabiegów uczulających znajduje swój wyraz w odkształceniu pasm w pobliżu powierzchni. Ujemny ładunek stanów powierzchniowych katody nieuczulonej przy objętościowym przebiegu fotoefektu zewnętrznego powoduje wzrost pracy wyjścia względem powierzchni (rys. 18a). Zwykłe zabiegi uczulające prowadzą m. in. do obsadzenie stanów powierzchniowych przez molekuły lub jony, skierowane ładunkiem dodatnim na zewnątrz katody, co obniża pracę wyjścia względem powierzchni (rys. 18b), Naparowanie monoatomowej lub monolekularnej warstewki aktywatora (np. pierwiastka alkalicznego) prowadzi — przez zaadsorbowanie atomów (molekuł) - do wytworzenia warstwy pdwójnej, skierowanej ładunkiem dodatnim na zewnątrz katody, co jeszcze bardziej zmniejsza pracę wyjścia (rys. 18c); funkcja rozkładu totoelektronów zależy bowiem w sposób bardzo czuły od wielkości pracy wyjścia. Oczywista, warunkiem niezbędnym jest, aby atomy lub molekuły adsorbowały się ładunkiem ujemnym w głąb katody, dodatnim na zewnątrz. W przeciwnym wypadku efekt byłby odwrotny od opisanego. Mechanizm ten tłumaczyłby wszystkie zabiegi uczulające cytowone w literaturze, a polegające na wprowadzeniu na powierzchnię katody adsorbujących się "polarnie" (w omówiony wyżej sposób) molekuł różnych substancji organicznych i nieorganicznych

Daleko idącą inowacją w proponowanym modelu jest wprowadzenie pułapek elektronowych. Stoi to w bezpośrednim związku z objaśnieniem zjawiska "zmęczenia" katod złożonych, które zazwyczaj bywa tłumaczone jako rezultat procesu elektrolitycznego. Ta interpretacja pochodzi od de Boera (33) i została przyjęta przez wielu fizyków, m. in. i przez Chlebnikowa (29). Objaśniając to zjawisko w oparciu o nasz model procesu fotoelektrycznego, podamy w dalszym ciągu krytyce stanowisko de Boera.

Dziwny na pierwszy rzut oka fakt obecności poziomów lokalnych ponad pułapkami elektronowymi znalazł iuż potwierdzenie eksperymentalne w pracach nad fotoprzewodnictwem kryształów CdS (45 i 19), w szczególności w związku z badaniami ciemnościowego fotoprzewodnictwa CdS w zależności od temperatury w pracy B ö e r'a (19).

W pewnych wypadkach zjawisko zmęczenia fotokatody złożonej (np. Sb-Cs) posiada charakter nieodwracalny. Objaśniamy to fotochemicznymi zmianami struktury katody. Prawdopodobnie część związku SbCs₃ przechodzi w inny. Zjawisku temu towarzyszy zarówno zmiana czułości jak i odmienny przebieg charakterystyki prądowo-spektralnej po intensywnym naświetleniu katody antymonowo-cezowej. Możliwy jeszcze jest do pomyślenia nieodwracalny proces łączenia się rozproszonych w fotokatodzie atomów cezu w grupy o kolloidalnych rozmiarach.

Na marginesie zauważymy, że schemat energetyczny fotokatody antymonowo-cezowej stanowi jedynie szczególny przypadek ogólnego schematu podanego na rys. 18. Nie ma w nim pasma aktywatora i — być może — pułapek elektronowych. Mogą jednak występować poszczególne poziomy lokalne, rozmieszczone w obszarze pasma zabronionego.

Rola naparowanej na powierzchni półprzewodnika mono- lub kilku — molekularnej warstewki pierwiastka alkalicznego (wzgl. jakiegoś innego metalu, np. Ag) sprowadza się statystycznie rzecz biorąc przede wszystkim do obniżenia potencjału wyjścia. Związane to jest z wytworzeniem się dipolowej warstwy powierzchniowej, zwróconej ladunkiem dodatnim na zewnątrz fotokatody.

Prócz tego przeznaczeniem tej warstwy jest dostarczyć drogą dyfuzji – atomów cezu do obszaru półprzewodnikowego, celem zwiększenia przewodnictwa warstwy jak i jej zdolności fotoemisyjnych. Warstwa ta może oczywista grać pewną rolę w bezpośrednim procesie fotoemisji elektronów, jednak – wbrew poglądom De Boera – jej znaczenie w tym procesie nie jest zasadnicze.

Niewątpliwie istnieje pewna optymalna gęstość zaadsorbowanych powierzchniowo atomów alkalicznych, przy której wysokość poziomu emisji (C) jest najniższa. Przy dalszym wzroście gęstości adsorpcji powierzchniowej atomów metalu, charakterystyka prądowospektralna fotokatody staje się zależna od własności optycznych i fotoelektrycznych tego metalu. Można osiągnąć taki stopień pokrycia powierzchni półprzewodnika metalem, że praca wyjścia będzie większa niż wtedy, gdy na powierzchni półprzewodnika nie ma żadnych atomów metalu. 9. Objaśnienie zjawisk fotoelektrycznych w katodzie złożonej w oparciu o proponowany model oraz krytyka poglądów innych autorów w związku z ich interpretacją omawianych procesów

 α) Głębckościowy charakter fotoefektu zewnętrznego

Wśród wcześniejszych prób objaśnienia mechanizmu zjawisk fotoelektrycznych w katodach złożonych zwrócimy uwagę na dwie najpoważniejsze: de Boera (33) oraz Chlebnikowa (29). Punktem wyjścia Chlebnikowa jest krytyka poglądów de Boera. De Boer rozpatruje fotoemisję elektronów w ścisłym i bezpośrednim związku ze zjawiskami adsorpcji.

W mechanizmie pracy katody złożonej zjawisko fotoemisji elektronów jest tu określone jedynym czynnikiem, mianowicie adsorpcją powierzchniową warstewki metalu alkalicznego. Warstewka ta wg de Boera jest zaadsorbowana na powierzchni dielektryka przez aktywne ośrodki i właśnie w niej są zlokalizowane wszelkie własności fotoemisyjne katody złożonej.

"Powierzchniowa" interpretacja mechanizmu fotoemisji katody złożonej nie da się utrzymać z szeregu powodów; wymienimy trzy najważniejsze i najoczywiściej sprzeczne z tą interpretacją:

a) wiadomo, że ze wzrostem grubości warstwy rośnie zarówno absorpcja światła jak i natężenie fotoprądu:

b) nie sposób objaśnić "powierzchniowym" mechanizmem fotojonizacji — dużej wydajności kwantowej tych katod, która w obszarze selektywnego maksimum może wynosić jeden elektron na trzy kwanty w fotokatodach Sb-Cs oraz jeden elektron na pięć kwantów (53) w katodach tlenowo-cezowych. Świadczy to o przede wszystkim fotoelektrycznej absorpcji światła, co potwierdza niewątpliwa zależność krzywych fotoprądu i pochłaniania światła, wyrażonych jako funkcja długości fali padającego promieniowania. Tak na przykład dla katody Sb-Cs przy długości fali równej 4000 A około 99% padającego światła zostaje pochłonięte w warstwie o grubości 4 mikronów. Wskazuje to, że fotoelektryczne pochłanianie zachodzi przede wszystkim nie na domieszkach a na materiale podstawowym fotokatody. c) Podobnie niezrozumiały jest wynik naszego doświadczenia, opisanego w rozdz. II, 5, jeżeli zechcemy interpretować je w oparciu o mechanizm de Boera. Chodzi mianowicie o przesunięcie maksimum spektralnej charakterystyki fotoprzewodnictwa w kierunku fal dłuższych w porównaniu z maksimum krzywej prądowo-spektralnej dla tej samej katody, pracującej raz w układzie fotoefektu wewnętrznego, drugi zaś — zewnętrznego. Przyjęcie natomiast objętościowego i półprzewodnikowego mechanizmu fotoefektu wewnętrznego i zewnętrznego w katodzie złożonej objaśnia doświadczenie natychmiast. Eksperyment ten pozwala wyciągnąć wniosek bardziej ogólny: że fotoelektrony w obu efektach (zewn. i wewn.) pochodzą w katodzie złożonej z tych samych poziomów energetycznych i ten właśnie fakt gwarantuje przesunięcie maksimum charakterystyk prądowo-spektralnych względem siebie w obu rozpatrywanych wypadkach.

Schemat katody złożonej zaproponowany przez Chlebnikowa (29) opiera się na trzech podstawowych faktach: 1) na półprzewodnikowym charakterze katody złożonej, 2) na objętościowym charakterze efektu zewnętrznego, 3) na różnicy między termoeletkryczną i fotoelektryczną pracą wyjścia. Zdaniem Chlebnikowa, przedłożony przezeń schemat może być uogólniony na wszelkie inne zjawiska emisji elektronowej. Schemat Chlebnikowa nie uwzględnia zjawisk powierzchniowych.

Ponieważ obok innych zagadnień inaczej jest interpretowane przez Chlebnikowa zjawisko zmęczenia fotokatody, sprawie tej poświęcimy specjalny rozdział, gdyż jest ona ważna z punktu widzenia wynikających z przebiegu zmęczenia informacji, dotyczących struktury fotokatody.

β) Zmęczenie fotokatody

Jak wiemy, zmęczenie fotokatody w %-ch jej czułości całkowitej związane jest z następującymi zjawiskami:

a) jest tym większe, im większe jest natężenie fotoprądu i czas trwania naświetlania fotokatody (światło blałe), przy czym ilościowa zależność nie jest znana;

b) zależy ono od charakterystyki spektralnej światła i jest największe dla światła niebieskiego, zaś najsłabsze dla — czerwonego;

c) jest na ogół odwracalne; "odpoczynek" polega na podgrzaniu lub naświetleniu fotokatody promieniami podczerwonymi; d) zmęczenie rośnie wraz ze zmniejszeniem temperatury;

e) w przebiegu zjawiska zmęczenia obserwujemy zwykle stan nasycenia.

Zauważono (49), że zjawisko zmęczenia prawie nie występuje, gdy katoda została uprzednio w procesie aktywacji wzbogacona atomami metalicznymi (Ag, Cs), (rys. 11, 12).

Zmęczeniu z reguły towarzyszy przesunięcie progu wyjścia (granicy długofalowej fotoefektu) w kierunku fal krótkich oraz obniżenie długofalowej gałęzi krzywej spektralnej.

De Boer tłumaczy zmęczenie fotokatody (53) w sposób następujący: zjonizowane przez fotony atomy cezu, zaadsorbowanego powierzchniowo przy intensywnym oświetleniu światłem białym nie mogą być zobojętniane przez elektrony, gdyż ich dopływ jest utrudniony na skutek pobudzenia kryształów warstwy pośredniej fotokatody. Efektu zmęczenia nie obserwujemy przy naświetleniu promieniowaniem podczerwonym, gdyż nie jest ono zdolne do pobudzenia kryształów. Gradient pola elektrycznego wciąga do wnętrza fotokatody złożonej niezneutralizowane jony metaliczne z zaadsorbowanej powierzchniowo warstwy metalu alkalicznego. W ten sposób zmienia się stopień obsadzenia powierzchni katody przez fotoaktywne centra metaliczne, co prowadzi w rezultacie do wszystkich wymienionych wyżej efektów.

Chlebnikow przyjmując istnienie procesu elektrolitycznego nieco inaczej tłumaczy zjawisko zmęczenia w oparciu o własny model katody złożonej.

Obniżenie czułości całkowitej fotokatody — wg Chlebnikowa jest skutkiem wzrostu pracy wyjścia, spowodowanego zmniejszeniem pokrycia powierzchni atomami metalu alkalicznego (zaadsorbowanymi powierzchniowo) — (49). Zmniejszenie to jest następstwem opisanego przez de Boera procesu elektrolitycznego. Zjonizowane fotoelektrycznie atomy cezu są wciągane przez pole elektryczne z powierzchni do wnętrza warstwy. Drugą przyczynę zmęczenia fotokatody widzi Chlebnikow w zmianie położenia i rozkładu dyskretnych poziomów jonizacji względem spektralnej charakterystyki padającego światła.

Mechanizm powrotu czułości fotokomórki (usunięcia zmęczenia) jest w schematach de Boera i Chlebnikowa — jednakowy. Rola naświetlania fotokatody promieniami podczerwonymi sprowadza się oczywista do podgrzania, gdyż 99% energii padającego promieniowania podczerwonego przekształca się przy tym w ciepło.

Obecnie zajmiemy się objaśnieniem zjawiska zmęczenia fotokatody, wychodząc z proponowanego przez nas modelu.

Już Borziak (50) kwestionował swego czasu elektrolityczny mechanizm zmęczenia. Wysunięty przezeń argument dotyczył istotnej sprawy zbyt małego gradientu pola poprzecznego wewnątrz fotokatody na skutek stosunkowo niewielkiego jej oporu własnego. Drugim faktem przemawiającym przeciwko omawianemu mechanizmowi jest występowanie zmęczenia także i tych katod, na powierzchnie których nie wprowadzono monomolekularnej warstewki pierwiastka alkalicznego (rys. 9). Procesowi "elektrolitycznemu" mogłyby w tym wypadku podlec tylko te atomy pierwiastka alkalicznego, które zdążyły przedyfundować od spodu do warstwy powierzchniowej lub "pozostały" na powierzchni jako trudny do unikniecia rezultat procesu technologicznego przy produkcji katody. Możliwe są natomiast zjawiska dyfuzji powierzchniowo zaadsorbowanej warstewki pierwiastka alkalicznego wgłąb półprzewodnika. Jednak proces ten jest nieodwracalny i prowadzi do zmiany charakterystyki katody (52, rys. 2); odpowiednie krzywe z cytowanej pnacy przedstawione są tu na rys. 19. Ze zjawiskiem tym może być związany proces "starzenia" fotokatody. Tak samo proces adsorpcji gazu zawartego wewnątrz fotoelementu prowadzi cześciowo do nieodwracalnych zmian struktury i składu warstwy powierzchniowej. Dwa zatem zjawiska powodują starzenie się fotokatody: dyfuzja atomów alkalicznych w głąb fotokatody oraz adsonpcja gazów zawartych w fotoelemencie.

Z proponowanego przez de Boera i Chlebnikowa mechanizmu nie widać, dlaczego proces zmęczenia prawie nie zachodzi, kiedy przy formowaniu fotokatody damy w nadmiarze pierwiastek metaliczny (49). Zwiększone przewodnictwo warstwy pośredniej nie objaśnia braku zmęczenia w tym wypadku, a nawet to objaśnienie komplikuje. Jak wykazano doświadczalnie, odwracalne zjawisko zmęczenia występuje nawet wtedy, kiedy natężenie padającego światła jest stosunkowo nieduże i przepływający przez fotokatodę prąd — stosunkowo niewielki, ale pod warunkiem, że naświetlanie trwało dostatecznie długo i bez przerwy (kilka dni). Z punktu widzenia elektrolitycz-

Mieczysław Subotowicz



Zmiana charakterystyki prądowo-spektralnej fotokatody potasowo-naftalinowej Krzywa 1 — sporządzona zaraz po wykonaniu fotokomórki. Krzywa 2 — sporządzona w 2 mies. po wykonaniu fotokomórki. Krzywa 3 — sporządzona w 3¹/₂ mies. po wykonaniu fotokomórki (wg Suhrmanna—Dempstera).

nego mechanizmu, zjawisko to nie znajduje bezpośredniego wytłumaczenia.

Przechodząc do objaśnienia zmęczenia fotokatody zaakcentujemy szczególnie mocno odwracalny na ogół charakter tego zjawiska. Możliwość usunięcia zmęczenia przez lekkie podgrzanie fotokatody czy pozostawienie jej na dłuższy czas w ciemności lub wreszcie naświetlenie promieniowaniem podczerwonym wskazuje na istnienie stanów metastabilnych w sieci krystalicznej fotokatody. Otóż te stany metastabilne powiążemy z centrami wychwytu — pułapkami elektronowymi, występującymi w naszym modelu (rys. 18).

Obsadzenie pułapek przez elektrony prowadzi do wytworzenia się ujemnego ładunku w pobliżu powierzchni; daje to w rezultacie obniżenie pasm energetycznych względem poziomu wyjścia (rys. 18 b, c), a więc — i wzrost pracy wyjścia. W wyniku musimy obserwować przesunięcie granicy długofalowej oraz maksimum charakterystyki prądowospektralnej w kierunku fal krótszych, co potwierdza doświadczenie. Podany tu mechanizm zmęczenia fotokatody jest jednocześnie wyrazem dalszych związków zjawisk fotoelektrycznych z fotoluminescencją krystałów.

Jak wiadomo, pułapkami w kryształach mogą być defekty sieci, a więc: centra barwne F (Farbzentren), atomy lub jony w obszarach międzywęzłowych siatki krystalicznej oraz poziomy Tamma na wewnętrznych powierzchniach pęknięć sieci. W przypadku kiedy centra zakłóceń (domieszek) struktury siatki powstały jako rezultat nadmiaru stechiometrycznego jednej ze składowych, część tych centrów w zwykłych warunkach może nie być obsadzoną przez elektrony.

Doświadczenia Lehfeldt'a (51) nad przesunięciem elektronów (Schubweg, sdwig, range) w kryształach utworzonych przez halogeny i Ag oraz tal wykazały, że aktywne centra wychwytu mogą także stanowić kolloidalne grupy atomów metalu (np. — Ag). I tak być powinno, skoro zauważymy, że najwyższy obsadzony poziom elektronowy w metalu (granica Fermiego) leży (w sensie energetycznym) znacznie poniżej dolnej granicy pasma przewodzenia danego kryształu i pokrywa się z potencjałem elektrochemicznym półprzewodnika.

W kryształach halogeno-alkalicznych pułapkami elektronowymi są między innymi centra F, których liczba w 1 cm³ może wynosić 10¹⁷. W innych kryształach (np. AgCl) liczba centrów F jest rzędu 10¹² na 1 cm³ lub nieco większa.

Tego samego rzędu może być liczba pułapek w kryształach, tworzących fotokatodę złożoną. Nie jest przy tym wykluczone, że większość tych pułapek stanowią właśnie centr F. Dodatkowym argumentem byłaby metoda otrzymywania centrów F w kryształach halogenoalkalicznych, gdzie ogrzewa się te kryształy w parach metalu alkalicznego. Podobnie zaś uzyskujemy i warstwy światłoczułe — drogą naparowania molekularnych warstewek pierwiastka alkalicznego na powierzchnię półprzewodnika i termicznej (przeważnie) obróbki warstwy pośredniej.

Wiadomo, że mechanizm działania centrum F jako pułapki (20) polega na chwytaniu drugiego elektronu przez pole węzła siatki krystalicznej. Takie dwa elektrony w jednym węźle stanowią centrum F'. Otóż układ ten realizuje pewien stan metastabilny. Drugi elektron jest związany znacznie słabiej niż pierwszy, który zastępuje brakujący jon ujemny w zakłóconej budowie sieci krystalicznej. Drugi elektron może być uwolniony ze stanu metastabilnego w rezultacie oświetlenia kryształu promieniowaniem podczerwonym lub niewielkiego podniesienia temperatury. W badaniach nad kryształami halegeno-alkalicznymi, gdzie mamy nadmiar atomów metalu, spotykamy się przy dłuższym naświetlaniu — z przejściem pasma F w pasmo F'. Widzimy więc, że jest wiele analogii w mechanizmie wyłapywania elektnonu przez centrum F a pułapkowym mechanizmem zjawiska zmęczenia. Oczywista analogia może być zawsze łudząca. Nie mniej zidentyfikowanie pułapek w fotokatodzie złożonej — stanowiłoby poważny problem eksperymentalny. W naszym modelu zatem pułapkami nie muszą być centra F. — Można przytoczyć argumenty za innym typem pułapek. Mogłyby nimi być poziomy Tamma, koloidalnych rozmiarów grupy atomów metalu lub jony międzywęzłowe.

Termiczna stabilność pułapek elektronowych jest znacznie mniejsza niż optyczna. Niezależnie od rodzaju pułapek w katodzie złożonej reguła ta jest i tam obowiązująca. To wyjaśnia rolę podgrzania lub naświetlenia promieniami podczerwonymi — w powrocie kryształu do stanu niepobudzonego.

Przejście elektronów ze stanu pobudzonego w podstawowy może w zasadze nastąpić na dwa sposoby: a) z promieniowaniem — luminescencja, nawet w podczerwieni, oraz b) z przejściem całej energii elektronu w energię drgań termicznych sieci. Tam, gdzie przy naświetleniu nie ma luminescencji, ani nie zachodzi reakcja fotochemiczna, spełniony jest zwykle przypadek b).

To, że zjawisko zmęczenia występuje dopiero przy dużych natężeniach światła lub — przy bardzo długim naświetlaniu słabym promieniowaniem, znajduje w naszym mechanizmie proste i naturalne objaśnienie. Związane to jest ze stosunkowo małym przekrojem czynnym pułapek na schwytanie elektronu. Zapełnienie pułapek następuje dopiero przy dużych gęstościach prądu fotoelektronów zrodzonych w rezultacie efektu fotoelektrycznego (przede wszystkim z warstwy półprzewodnika). Elektrony w pułapkach wytwarzają ładunek przestrzenny (ujemny), który powoduje wzrost potencjału wyjścia i przesunięcie poziomów energet. Z faktem tym związane jest przesunięcie progu wyjścia w kierunku fal krótszych jak i zmiana charakterystyki prądowo-spektralnej fotokatody, jaką obserwujemy w rezultacie zmęczenia. Prawdopodobieństwo obsadzenia pułapek jest jednakowo duże, gdy oświetlamy katodę krótko ale światłem o dużym natężeniu, czy też, kiedy oświetlamy ją b. długo światłem o niewielkim natężeniu.

Nie obserwujemy zaś zmęczenia fotokatody przy umiarkowanych natężeniach fotoprądu i niezbyt długiej pracy fotokatody dlatego, że nieduża stosunkowo tylko liczba pułapek zostanie przy tym obsadzona przez elektrony. W okresach zaś, kiedy fotokatoda nie pracuje, pułapki opróżnią się w rezultacie zwykłych termicznych pobudzeń.

Pułapkowy mechanizm zmęczenia wymaga, aby przy przejściu fotokatody ze stanu metastabilnego w stan niepobudzony — płynął prąd elektronowy. Zjawisko to, trudne do obserwacji w normalnych temperaturach, łatwo winno być zauważone w temperaturach niskich. Brak odpowiedniej aparatury zmusza do skorzystania z wyników prac innych autorów. Interesujące nas badania przeprowadzili S u h rm a n n i D e p st e r (52); do nich też odwołamy się, szukając argumentów pułapkowego mechanizmu zmęczenia z doświadczeń, wykonanych w niskich temperaturach.

W pracy swej Suhrmann-Dempster sugerują powiązanie zmęczenia fotokatody z obecnością centrów absorpcji energii promienistej. Efekt zmęczenia fotokatody w niskich temperaturach Suhrmann-Dempster uzyskują przy naświetleniu fotokatody promieniami, których długość jest taka sama jak długość fal, odpowiadających maksimom krzywej spektnalnej (wyrażającej zależność czułości spektralnej od długości fali). Usunięcie zmęczenia następuje po naświetleniu fotokatody światłem czerwonym. Towarzyszy temu zjawisku malejący prąd fotoelektryczny. Fakt ten Suhrmann-Dempster tłumaczą wyzwoleniem zmagazynowanej w centrach absorpcji energii promienistej w postaci pobudzenia elektronów. Energia ta wyzwala się przy naświetleniu światłem czerwonym w postaci elektronów.

W proponowanym modelu efektu fotoelektrycznego z katody złożonej zjawisko to objaśniamy natychmiast: na skutek pobudzenia światłem elektrycznym elektrony przechodzą ze stanu metastabilnego, opróżniając pułapki i dając zjawisko fotoelektryczne. Fotoprąd zanika po opróżnieniu wszystkich pułapek z nagromadzonych elektronów.

Suhrmann-Dempster wprowadzają natomiast dwa rodzaje centrów absorpcji światła w fotokatodzie: jedne o długim czasie życia (Verweilzeit), drugie — o krótkim czasie życia. Aby objaśnić zaobserwowane zjawiska, w szczególności — zmianę czułości spektralnej przy zmęczeniu w zależności od długości fali padającego światła, autorzy wymienionej pracy muszą wzajemnie uzależnić zdolności emisyjne obu typu centrów absorpcji energii promienistej.

W naszym modelu — jakościowo — zjawisko to tłumaczymy prosto: aby prawdopodobieństwo obsadzenia przez elektrony pułapek było duże, gęstość elektronów przebiegających przez objętość fotokatody musi być dostateczna. Dlatego wpływ światła o długości fali, odpowiadającej minimum krzywej spektralnej, jest na zjawisko zmęczenia — niewielki.

Schemat nasz tłumaczy jeszcze jedno zjawisko, które Suhrmann-Dempster zaobserwowali. Chodzi mianowicie o niejednakowy wpływ na zmęczenie, jaki wywoływa naświetlenie światłem o długości fali, odpowiadającej maksimum długofalowemu i krótkofalowemu. Światło maksimum krótkofalowego powoduje zmeczenie zarówno w obszarze maksimum krótko- jak i długofalowego. Natomiast światło maksimum długofalowego daje efekt zmęczenia tylko w obszarze maksimum długofalowego; dla maksimum krótkofalowego zmęczenie przy tym prawie nie występuje. (rys. 5 w pracy 52 podany u nas jako rys. 17). Suhrmann-Dempster wyciągają stąd wniosek (ponieważ w obu wypadkach natężenia padającego światła i płynącego fotoprądu były jednakowe), że efekt zmęczenia nie zależy od prądu przechodzących elektronów. W doświadczeniach zaś w temperaturach normalnych zależność zmęczenia od natężenia przepływającego przez katodę fotoprądu jest oczywista. Wobec tego Suhrmann-Dempster twierdza, że zjawisko zmęczenia, obserwowane w niskich temperaturach i w temperaturze normalnej, jest różnego typu.

Natomiast w proponowanym przez nas mechanizmie zmęczenia nie występują dwa różne rodzaje tego zjawiska i oba je można wyjaśnić w sposób jednolity.

Obserwowane przez Suhrmanna-Dempstera zjawisko objaśnimy następującym mechanizmem: energia dostarczana przez światło długofalowe elektronom, odpowiadającym maksimum krótkofalowemu, nie wystarczała do podniesienia ich na poziom pułapek. Stąd — brak wpływu światła długofalowego na zmęczenie w obszarze spektralnym, odpowiadającym maksimum krótkofalowemu. Naświetlanie natomiast przy użyciu światła, odpowiadającego maksimum krótkofalowemu, prowadzi do efektu fotoel. w obszarach obu maximów, a więc i do obsadzenia pułapek ponad obszarami pasm dających maksima zarówno krótkofalowe jak i długofalowe Stąd — zjawiska zmęczenia dla obu maksimów.

Przechodząc do innych, nieobjaśnionych dotąd na gruncie naszego modelu zjawisk związanych ze zmęczeniem, zauważymy, że np. brak zmęczenia fotokatody przy nadmiarze metalu w warstwie półprzewodzącej tłumaczymy prosto. Atomy (jony) metali obsadziły pułapki i zjawisko zmęczenia nie występuje.

Wśród uprzednio wymienionych argumentów za pałupkowym mechanizmem zmęczenia fotokatody brakuje jeszcze jednego: uwzględniającego mianowicie fakt, że zmęczenie osiąga zawsze pewien stan nasycenia. Jest zupełnie oczywiste, że tak właśnie być powinno. Obsadzenie wszystkich lub praktycznie prawie wszystkich pułapek kładzie kres dalszemu "męczeniu się" fotokatody.

γ) Pozostałe fakty eksperymentalne

Wspominaliśmy uprzednio, że obok innych zjawisk celem naszym jest wyjaśnić sprawę wzrostu wydajności kwantowej fotokatody, obserwowanego jako rezultat zabiegu uczulającego. Otóż fakt ten związany jest z pojawieniem się dodatkowych poziomów energetycznych przede wszystkim w obszarze pasma zabronionego warstwy póprzewodnikowej oraz — nowych pasm absorpcji światła. Prawdopodobieństwo fotoelektrycznej absorpcji kwantu światła jest znacznie większe w miejscu zakłóconym sieci, niż w przypadku kiedy jest ona pozbawiona defektów. Zarazem zaś pojawieniu się dodatkowych lokalnych poziomów energetycznych towarzyszy przesunięcie granicy długofalowej efektu, co w świetle naszego schematu jest oczywiste.

Prócz tego – aktywacji towarzyszy obniżenie pracy wyjścia (rys. 18).

Zakłócenia sieci krystalicznej pochodzą także i od dodatkowo naparowanego metalu alkalicznego. Cały proces produkcji wydajnej fotokomórki polega na wprowadzeniu do sieci centrów obcych, przede wszystkim — metalicznych. Zabiegi termiczne prowadzą zarazem, jak to pokazały eksperymenty, do wytworzenia stechiometrycznego gradientu w układzie, przedstawiającym póprzewodnikową część fotokatody złożonej. W niektórych typach katod złożonych (np. cezowo-tlenowo-srebrowych) jest często sens mówić raczej nie o zakłóceniach sieci krystalicznej przewodnika, lecz o nowej strukturze półprzewodnikowej katody.

Zanikanie z upływem czasu maksimum długofalowego w komórce potasowo-naftalinowej i wzrost czułości w obszarze krótkofalowym (rys. 19) objaśniają S u h r m a n n - D e m p s t e r (52) dyfuzyjnym przechodzeniem atomów pierwiastka alkal. w głąb warstwy fotokatody. Pewne fakty, zaobserwowane podczas formowania katody jak i podczas wczesnego stadium życia komórki przy naświetlaniu wskazywałyby także na b. powolny przebieg reakcji chemicznych czy nawet fotochemicznych na powierzchni i wewnątrz katody. Te procesy mogłyby także wpłynąć na zniknięcie składowej (rozumianej także i w sesie strukturalnym), dającej maksimum długofalowe. Obserwacje autora niniejszej pracy były poczynione na komórkach potasowo-siarkowych.

Wspomniano na początku pracy, że istotną rolę w przebiegu efektu fotoelektrycznego grają czynniki optyczne. W dalszej części pracy będą one uwzględnione przy ilościowej analizie działania fotokatody złożonej — przez wprowadzenie odpowiednich (optycznych) stałych materiałowych fotokatody: współczynnika załamania n oraz współczynnika absorpcji Θ jako funkcji długości fali padającego promieniowania.

IV. Ilościowe ujęcie emisji elektronów z fotokatody złożonej na gruncie modelu pasmowego

10. Przesłanki ogólne: kinetyka fotoelektronów w warstwie półprzewodzącej

Wg Borna-Karmana (57) drgania sprężyste jonowej sieci krystalicznej można rozłożyć na dwa typy: akustyczne i optyczne. Każda sprężysta deformacja sieci związana jest z pewnym typem polaryzacji, toteż falom sprężystym odpowiadają fale polaryzacji. W przypadku oscylacji optycznych sąsiednie jony drgają w fazach różniących się o pół okresu. Drganiom tym odpowiadają długie fale polaryzacji. Przy drganiach akustycznych sąsiednie jony drgają w fazach zgodnych. Odpowiednie fale polaryzacji posiadają w tym wypadku długość równą prawie stałej siatki.

Born i Karman przyjmują dalej, że wszystkie drgania optyczne mają prawie tę samą częstość (die Reststrahlenfrequenz). Drgania optyczne, dające znacznie silniejszą polaryzację sieci, wyrażają silniejsze współdziałanie sieci z elektronami.

Taki jest punkt wyjścia Fröhlicha (54) w badaniach elektrycznego przebicia kryształów jonowych oraz Fröhlicha-Motta (55) przy wyliczeniu średniej drogi swobodnej elektronów w kryształach polarnych.

Drgania optyczne, decydujące o polaryzacji, określają zarazem optyczne własności kryształu.

Rozpatrując przewodnictwo elektryczne kryształów jonowych, należy przede wszystkim uwzględnić współdziałanie poruszających się w pasmie przewodnictwa elektronów — z optycznymi drganiami sieci lub — mówiąc inaczej — zderzenia elektronów z optyczynymi fononami, jak to pokazali D a w y d o w - S z m u s z k i e w i c z (56). Celem jednak uzyskania stacjonarnego rozkładu elektronów, nawet w najsłabszym polu elektrycznym, należy uwzględnić zderzenia nieelastyczne, czyli — jonizację atomów sieci krystalicznej lub atomów zanieczyszczeń przez fotoelektrony.

Koncentrację końcową elektronów swobodnych otrzymamy, znając — obok prawdopodobieństwa jonizacji — jeszcze prawdopodobieństwo ich rekombinacji oraz schwytania w pułapkę. Prawdopodobieństwa te — w zależności od koncentracji elektronów — są funkcją położenia i obsadzenia przez elektrony lokalnych poziomów energetycznych w półprzewodniku.

Z podobnych przesłanek wychodzi Dykman (58) w swej próbie teorii fotoemisji, którą omówimy w dalszym ciągu, w oparciu o wyniki Dawydowa-Szmuszkiewicza (56).

Ponieważ głównym źródłem fotoelektronów jest w naszym modelu pasmo podstawowe lub też — pasma poziomów lokalnych, rola odosobnionych poziomów lokalnych lub też stosunkowo rzadko rozmieszczonych pułapek jest mała w przypadkach niespecjalnych (b. duże natężenie światła i niezbyt krótkie naświetlania, b. małe natężenia światła i b. długie naświetlanie, graniczne długości fal itp.). Wtedy — stosunkowo rzadkie niejednorodności można zaniedbać. Tak na przykład wpływ molekularnej warstwy pierwiastka alkalicznego, zaadsorbowanej powierzchniowo, znajduje swój statystyczny wyraz o czym wspomniano już wcześniej — w zmniejszeniu pracy wyjścia fotoelektronu z fotokatody.

Kiedy zaś liczba zakłóceń jest tak znaczna, że sens jest mówić raczej o nowej strukturze, to pod pewnym względem można ją podzielić na komórki i rozkład tych komórek traktować jako jednorodny, np. — równomiernie i dostatecznie gęsto rozproszone atomy cezu i srebra wewnątrz sieci krystalicznej Cs_2O . Do takiego układu można też byłoby zastosować teorię układów polikrystalicznych Sosnowskiego (22), odpowiednio zmodyfikowaną.

Przy powyższych założeniach — w ilościowym opisie fotoemisji katody złożonej, a więc — kinetyki fotoelektronów wewnątrz warstwy półprzewodnikowej — można posłużyć się metodą równania kinetycznego (56, 58). Dodatkowo musimy jeszcze przyjąć, że przewodnictwo fotokatody jest wystarczające, aby uzupełnić emitowane elektrony, dalej — że pole zewnętrzne posiada wewnątrz fotokatody wartość bliską zeru, oraz — w końcu — że grubość fotokatody jest znacznie większa niż średnia droga swobodna elektronu między dwoma kolejnymi zderzeniami.

A zatem dla opisu wieloelektronowego kolektywu posłużymy się metodą quasi-cząstek; możliwe to jest wtedy, gdy energię tego kolektywu uda się przedstawić w postaci sumy elementarnych zaburzeń, przy czym każdemu zaburzeniu przyporządkowuje się odpowiednią quasi-cząstkę.

Metoda ta stosowana jest obecnie często w kwantowych teoriach ciała stałego i cieczy. O roli jej w teorii ciała stałego piszą obszernie w swej monografii: "Statisticzeskaja fizika" — Landau-Lifszic.

Ogólna charakterystyka metody kwasi-cząstek jest następująca: przy małych zaburzeniach współdziałającego układu cząstek operator jego energii można przedstawić w postaci sumy operatorów (podobnego typu) tych zaburzeń. Każdemu zaburzeniu przyporządkowujemy dyskretny obraz, który właśnie nosi nazwę quasi-cząstek. W przedstawionym uprzednio obrazie współdziałania elektronów z optycznymi drganiami sieci rolę quasi-cząstek odgrywają fonony. Zaletą metody jest możliwość ilościowego opisu niektórych procesów kinetycznych w kryształach; stosujemy wtedy zwykły schemat równania kinetycznego, gdzie jako funkcja nieznana występuje funkcja rozkładu liczby kwasi-cząstek.

11. Ilościowy opis fotoemisji metodą równania kinetycznego

$$h = \frac{h}{2\pi}$$

m — masa efektywna elektronu;

k — wektor falowy elektronu;

x -- głębokość czynna fotokatody.

- f(x, k) funkcja rozkładu fotoelektronów w jednostce objętości fazowej fotokatody (w pasmie przewodzenia półprzewodnika);
- F=F(x, k) funkcja tworząca, określająca liczbę fotoelektronów, które powstały w jedn. objętości fazowej pod wpływem czynnika zewnętrznego w jedn. czasu;
 - L operator zderzeń;

$$\begin{split} & L f(\mathbf{x}, \overline{\mathbf{k}}) = \frac{\tau_{\mathbf{x}} \mathbf{N}}{(2\pi)^3} \left\{ \int [f(\mathbf{x}, \overline{\mathbf{k}} + \overline{q}) (\mathbf{N}_q^{+1}) - f(\mathbf{x}, \overline{\mathbf{k}}) \mathbf{N}_q] w(q) \delta(\varepsilon_{\overline{\mathbf{k}} + \overline{z}} - \varepsilon_{\overline{\mathbf{k}}} - t\omega) q^2 dq d\Omega + \\ & + \int [f(\mathbf{x}, \overline{\mathbf{k}} - \overline{q}) \mathbf{N}_2 - f(\mathbf{x}, \overline{\mathbf{k}}) (\mathbf{N}_q + 1)] w(q) \delta(\varepsilon_{\overline{\mathbf{k}}} - \varepsilon_{\overline{\mathbf{k}} - \overline{q}} - t\omega) q^2 dq d\Omega \right\} \end{split}$$

q — wektor falowy optycznego fononu;

w (q) -- czynnik, prop. do prawdopodobieństwa absorpcji i emisji fononu przez elektron;

$$w(q) = \frac{(2\pi)^{3} \nabla^{2} Z^{2} e^{4}}{\tau_{*} NM a^{3} \omega q^{2}}$$

τ_o — objętość komórki elementarnej;

a - stała siatki;

$\tau_o = 2a^8$

- N liczba komórek elementarnych w krysztale
- M masa zredukowana jonów

Mieczysław Subotowicz

$$M = \frac{M_+ \cdot M_-}{M_+ + M_-}$$

 ω — częstość opt. fononu;

Z. e — efektywny ładunek jonu;

- ε (k) energia fotoelektronu, liczona od dna pasma przewodzenia;
 - Nq liczba fononów, ściślej zaś funkcja rozkładu fononów;
- **u**_k (**r**) moduł funkcji falowej elektronu o wektorze falowym k;

$$\delta^{2} = \delta^{2} \left| \int_{t_{k}} \bar{u}_{k} \cdot \bar{u}_{k} \, d\tau \right|^{2}$$

μ (k) — funkcja prawdopodobieństwa rekombinacji;

ε»kω — w naszym przypadku energia elektronu znacznie przewyższa energię optycznego fononu.

Ponieważ $\epsilon \gg \hbar \omega$ zaniedbamy zależność ω od q, przyjmując $\omega = \omega_0$. Podobnie zaniedbujemy zależność γ od q, gdyż do "w" wchodzi człon, zależny od q w potędze wyższej $(1/q^2)$.

Spośród wszystkich elektronów w pasmie przewodzenia kryształu będą nas interesowały te, których energia przewyższa barierę potencjału — między dolnym brzegiem pasma przewodzenia a próżnią; wysokość tej bariery oznaczymy symbolem ε_0 .

Będziemy zatem szukali funkcji rozkładu elektronów o energii

€≫€, Nie uwzględnimy przy tym rekombinacji fotoelektronów.

Rekombinacji bowiem będą podlegały przede wszystkim te elektrony, których energia jest mniejsza od ε_0 .

Ostatecznie więc równanie kinetyczne naszego problemu przyjmie kształt następujący:

$$\frac{\hbar}{m}k_{x}\frac{\partial f}{\partial x} = Lf + F$$
⁽¹⁾

Celem doprowadzenia (1) do zwykłej postaci równania różniczkowego na funkcję rozkładu f(x, k), dokonamy szeregu przekształceń.

Rozwiniemy f(x, k) w szereg wielomianów Legendre'a dokoła

osi x, urywając na drugim wyrazie: $f(x,k)=f_{x}(x,\xi) + f_{y}(x,\xi) \cdot \frac{kx}{k}$ (2)

 $\xi = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m}$

przy czym

W dalszym ciągu obliczymy rezultat działania operatora L kolejno na funkcję $f_0(x, \varepsilon)$ oraz na drugi człon rozwinięcia (2).

$$\begin{split} & Lf_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon) = \frac{\pi^{2} Z^{2} \mathbf{e}^{\mathbf{y}}}{M \, \alpha^{2} \omega_{o}} \left\{ \int_{0}^{1} \left[f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon + \hbar \omega_{o}) (\mathbf{N}_{1} + 1) - f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon) \mathbf{N}_{1} \right] \delta(\varepsilon_{\mathbf{x}+1} - \varepsilon_{\mathbf{x}} - \hbar \omega_{o}) dq d\Omega + \\ & + \int_{0}^{1} \left[f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon + \hbar \omega_{o}) (\mathbf{N}_{1} - f_{o}(\mathbf{x}, \varepsilon) (\mathbf{N}_{1} + 1) \right] \delta(\varepsilon_{\mathbf{x}+1} - \varepsilon_{\mathbf{x}} - \hbar \omega_{o}) dq d\Omega + \\ & = \frac{2\pi m \nabla^{2} Z^{2} \mathbf{e}^{\mathbf{y}}}{M \, \alpha^{3} \hbar \omega_{o} \hbar \mathbf{k}} \left\{ \int_{0}^{1} \left[f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon + \hbar \omega_{o}) (\mathbf{N}_{1} + 1) - f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon) \mathbf{N}_{1} \right] \frac{dq}{q} + \int_{0}^{1} \left[f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon - \hbar \omega_{o}) \mathbf{N}_{1} - f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon) \mathbf{N}_{1} \right] \frac{dq}{q} + \int_{0}^{1} \left[f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon - \hbar \omega_{o}) \mathbf{N}_{1} - f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon) \mathbf{N}_{1} \right] \frac{dq}{q} = \\ & = \frac{2\pi m \nabla^{2} Z^{2} \mathbf{e}^{\mathbf{y}}}{M \, \alpha^{3} \hbar \omega_{o} \hbar \mathbf{k}} \left\{ \left[f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon + \hbar \omega_{o}) (\mathbf{N}_{1} + 1) - f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon) \mathbf{N}_{1} \right] \frac{dq}{q} + \int_{0}^{1} \left[f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon - \hbar \omega_{o}) \mathbf{N}_{1} - f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon) \mathbf{N}_{1} \right] \frac{dq}{q} = \\ & = \frac{2\pi m \nabla^{2} Z^{2} \mathbf{e}^{\mathbf{y}}}{M \, \alpha^{3} \hbar \omega_{o} \hbar \mathbf{k}} \left\{ \left[f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon + \hbar \omega_{o}) (\mathbf{N}_{1} + 1) - f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon) \mathbf{N}_{1} \right] \frac{dq}{q} \frac{\sqrt{\varepsilon} + \sqrt{\varepsilon + \hbar \omega_{o}}}{-\sqrt{\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon}} + \left[f_{a}(\mathbf{x}, \varepsilon - \hbar \omega_{o}) \mathbf{N}_{1} - f_{a}(\mathbf{x}, \theta) \mathbf{N}_{1} + f_{a}(\mathbf{x}, \theta) \mathbf{N}_{1} \right] \frac{dq}{d\varepsilon} + \sqrt{\varepsilon - \hbar \omega_{o}} \right\} \right\} \right\}$$

gdzie

$$k_v^2 = \frac{\hbar\omega_v \cdot 2m}{\hbar^2}$$

Rozwiniemy obecnie $f_{\epsilon}(x, \varepsilon \pm \hbar \omega)$ względem ε , urywając na trzecim członie szeregu, oraz oba występujące w (4) logarytmy względem $\hbar \omega_{\epsilon}$, urywając na drugim członie rozwinięcia. Stąd:

$$f_{\bullet}(x, \varepsilon \pm \hbar \omega_{\bullet}) \approx f_{\bullet}(x, \varepsilon) \pm \hbar \omega_{\bullet} \frac{df_{\bullet}}{d\varepsilon} + \frac{1}{2} (\hbar \omega_{\bullet})^{2} \frac{d^{2}f_{\bullet}}{d\varepsilon^{2}}$$
(6)

Można napisać

$$\frac{\frac{1+\sqrt{1-\frac{\hbar\omega_{o}}{\epsilon}}}{1-\sqrt{1-\frac{\hbar\omega_{o}}{\epsilon}}} \approx \frac{2-\frac{\hbar\omega_{o}}{2\epsilon}}{\frac{\hbar\omega_{o}}{2\epsilon}} = \frac{4\epsilon}{\hbar\omega_{o}} - 1$$

oraz

(3)

(5)

Mieczysław Subotowicz

Niech:

$$r = lg(\frac{4\epsilon}{k\omega_{s}} + 1) \qquad s = lg(\frac{4\epsilon}{k\omega_{s}} - 1)$$

Wtedy:

$$-3 = l_{9} \frac{\frac{4\varepsilon}{h\omega_{e}} + 1}{\frac{4\varepsilon}{h\omega_{e}} - 1} \approx 2 \frac{\hbar\omega_{e}}{4\varepsilon} 2 = \frac{\hbar\omega_{e}}{\varepsilon}$$
(8)

(7)

$$9\frac{\pi + 1}{\pi - 1} = 2\left[\frac{1}{\pi} + \frac{1}{3}\frac{1}{(\kappa)^{3}} + \frac{1}{5}\frac{1}{(\kappa)^{5}} + \cdots\right] \approx 2\frac{2}{\pi} = \frac{\pi\omega_{0}}{\xi}$$

gdzie

 $\mathcal{K} = \frac{4\varepsilon}{\kappa\omega}$

٤

$$\frac{\gamma+\gamma}{2} = lg \left[\left(\frac{4\varepsilon}{t\omega_{o}} + 1 \right) \left(\frac{4\varepsilon}{t\omega_{o}} - 1 \right) \right]^{1/2} = lg \left[\left(\frac{4\varepsilon}{t\omega_{o}}^{2} - 1 \right)^{1/2} \approx lg \frac{4\varepsilon}{t\omega_{o}} \right]$$
(9)

Ponieważ

$$\gg \hbar \omega_{\circ}$$
, więc $\left(\frac{\Psi \epsilon}{\hbar \omega}\right)^2 \gg 1$

Popełnimy znikomy błąd, gdy przyjmiemy, że:

$$\frac{r}{4}(\hbar\omega_{*})^{2}\frac{\partial^{2}f_{o}}{\partial\varepsilon^{2}} \approx \frac{3}{4}(\hbar\omega_{*})^{2}\frac{\partial^{2}f_{o}}{\partial\varepsilon^{2}}$$
(10)

Biorąc pod uwagę wyrażenia (6, 7, 8, 9, 10) zapiszemy (4) w postaci:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{h_{o}}(x,\varepsilon) = \frac{2\pi_{m}x^{2}Z^{2}\varepsilon^{4}}{Ma^{3}\kappa\omega_{o}hk} + \tilde{\omega}_{o} \left\{ \frac{1}{\varepsilon} \left[\int_{\varepsilon}^{\varepsilon} + \hbar\omega_{o}(N_{1}+\frac{1}{2})\frac{\partial f_{o}}{\partial\varepsilon} \right] + \log\frac{4\varepsilon}{\hbar\omega_{o}}\frac{\partial}{\partial\varepsilon} \left[\int_{\varepsilon}^{\varepsilon} + \hbar\omega_{o}(N_{1}+\frac{1}{2})\frac{\partial f_{o}}{\partial\varepsilon} \right] \right\} = \\ & = \frac{2\pi_{m}x^{2}Z^{2}\varepsilon^{4}}{Ma^{3}\sqrt{2m\varepsilon^{2}}} \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \left\{ \left(\log\frac{4\varepsilon}{\hbar\omega_{o}} \right) \left[\int_{\varepsilon}^{\varepsilon} + \hbar\omega_{o}(N_{1}+\frac{1}{2})\frac{\partial f_{o}}{\partial\varepsilon} \right] \right\} \end{aligned}$$
(11)

gdyż $\frac{\partial}{\partial \alpha} \left[(l_{g\alpha}) f(\alpha) \right] = \frac{1}{\alpha} f(\alpha) + l_{g\alpha} \frac{\partial f(\alpha)}{\partial \alpha}$

Wynik działania operatora L na drugi człon rozwinięcia (2) otrzymamy, wykonując podobne do poprzednich wyliczenia.

W rezultacie będziemy mieli:

$$L f(\mathbf{x}, \varepsilon) \frac{k_{\star}}{k} = \frac{4\pi_{\rm m} \delta^2 Z^2 e^{\mathbf{x}} (N_1 + \frac{1}{2})}{M a^3 t \omega_{\star} V 2 m \varepsilon^2} f_{\star}(\mathbf{x}, \varepsilon) \frac{k_{\star}}{k}$$
(12)

100

Półprzewodnikowy mechanizm fotoemisji katody złożonej

Dalsze przekształcenia (podobnie jak w 56) i wstawienie (11) oraz (12) do (1) prowadzą do równania:

$$\frac{\sqrt{2\varepsilon}}{m}\left(\frac{1}{3}\frac{\partial f_{1}}{\partial x} + \frac{\partial f_{0}}{\partial x}\frac{k_{*}}{k}\right) = \frac{\pi\delta^{2}Z^{2}e^{4}}{Ma^{3}}\sqrt{\varepsilon}\left\{\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[f_{1}^{2}g_{\frac{4\varepsilon}{k}}\right] - \frac{2\left(N_{q}+\frac{1}{2}\right)}{\pi\omega_{o}}f_{1}\frac{k_{*}}{k}\right\} + F$$
(13)

Zakładając zbliżoną do kulistej symetrię funkcji tworzącej F, otrzymujemy z (13) układ dwóch następujących równań:

$$\frac{1\sqrt{2\varepsilon}}{3}\frac{\partial f_1}{m} = \frac{\pi \delta^2 Z^2 e^4}{M_a^3} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(f_0 \left(g \frac{4\varepsilon}{\omega_0} \right) + F \right)$$
(14)

$$\frac{\sqrt{2\epsilon}}{m} \frac{\partial f_{e}}{\partial x} = -\frac{2\pi x^{2} Z^{2} e^{4}}{M a^{3} t \omega_{e}} (N_{1} + \frac{1}{2}) \sqrt{\frac{2m}{\epsilon}} f_{1}$$
(15)

$$f_{1} = -\frac{Ma^{3}h\omega_{0}}{2\pi s^{4}Z^{2}e^{v}} \frac{\varepsilon}{(N_{1}+\frac{1}{2})} \cdot \frac{\partial f_{0}}{\partial x}$$
(16)

Po zróżniczkowaniu (16) wzgl. "x" i wstawieniu do (14), otrzymujemy następujące równanie różniczkowe na funkcję f_0 :

$$-\frac{1}{6}\left(\frac{Ma^{2}}{\pi\delta^{2}Z^{2}e^{t}m}\right)^{2}\frac{\hbar\omega_{o}}{(N_{q}+\frac{1}{2})}\frac{\delta^{2}f_{o}}{\delta x^{2}}=\frac{1}{\xi^{2}}\frac{\delta}{\delta\xi}\left(f_{o}l_{g}\frac{4\xi}{\hbar\omega_{o}}\right)+\frac{Ma^{3}(2m\xi^{3})^{-\frac{1}{2}}}{\pi\delta^{2}Z^{2}e^{4}}F(x,\xi)$$

Za Dykmanem (58) wprowadzimy następujące oznaczenia:

$$\frac{\hbar\omega_o}{6(N_q+\frac{1}{2})} \left(\frac{Ma^3}{\pi v^2 Z^2 e^{t_m}} \right)^2 = \frac{1}{\rho^2}; \quad \hbar\omega_o(N_q+\frac{1}{2}) = \alpha \quad ; \quad \frac{\sqrt{3}\alpha m}{\pi\omega_o P} F(x, \varepsilon) \varepsilon^{3/2} = \tilde{\Phi}(x, \varepsilon) \quad (18)$$

Wolnozmienną funkcję lą 4 zastąpimy jej wartością średnią

Przechodząc do nowych zmiennych: $y = P_x$; $z = \frac{\varepsilon^3}{3\beta}$ (19) zapiszemy równanie (17) w zwykłej postaci równania parabolicznego:

$$\frac{\partial^2 f_o}{\partial y^2} + \frac{\partial f_o}{\partial z} + \oint (y, z) = 0$$
(20)

czyli

Warunki brzegowe naszego problemu są następujące:

$$f_{\circ}(0,z) = 0$$
 (21)
 $f_{\circ}(y,\infty) = 0$, $f_{\circ}(\infty,z) = 0$ (22)

W celu znalezienia rozwiązania równania parabolicznego (20) spełniającego warunki brzegowe (21) i (22), korzystamy z metody funkcji δ przy konstruowaniu funkcji Green'a naszego problemu. Po wykonaniu odpowiednich rachunków znajdziemy:

$$f_{z}(y,z) = \frac{1}{2(z^{*})} \int_{-\infty}^{\infty} dy' \int_{z'}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(y-y')^{2}}{y(z-z')}}}{\sqrt{z-z'}} \cdot \Phi(y',z') dz'$$
(23)

$$\left(\frac{\partial f_{o}}{\partial y}\right)_{y=o} = \frac{1}{2\beta r} \int_{0}^{\infty} y' dy' \int_{z'}^{\infty} \frac{\Phi(y',z')}{(z-z')^{3/2}} e^{-\frac{y'^{2}}{4(z-z')}} dz'$$
(24)

Znormalizujemy naszą funkcję f₀ tak, aby w obszarze interesujących nas energii było:

$$\int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} f(x, \varepsilon) \overline{\lambda} m \varepsilon d\varepsilon = p(\varepsilon)$$
(25)

gdzie p(x) oznacza koncentrację elektronów w pasmie przewodzenia.

Według Dawydowa - Szmuszkiewicza (56), gęstość fotoprądu "i" dana jest wyrażeniem:

$$i = e \cdot p \cdot \frac{\iint f_{1}(x, \xi) \frac{k_{1}}{k} \frac{\pi k_{2}}{m} \sqrt{\xi} d\xi d\Omega}{\iint f_{0}(x, \xi) \sqrt{\xi} d\xi d\Omega} = \frac{8\pi}{3} e m \int_{\xi_{0}}^{\infty} \xi f_{1}(x, \xi) d\xi$$
(26)

Przyjmiemy, że (26) przedstawia fotoprąd także dla x bliskiego zeru. Wtedy:

$$i=\frac{8\pi}{3}em\int_{t}ef(0,t)dt$$
(27)

przy czym f₁ (0, ε) obliczymy z zależności (16) i (24).

Półprzewodnikowy mechanizm fotoemisji katody złożonej

12. Obliczenie prądu fotoelektrycznego

Na zakończenie przedstawimy krótki szkic rozumowania Dykmana (58), prowadzącego od funkcji rozkładu "f" do charakterystyki prądowo-spektralnej fotokatody (przy zaniedbaniu roli poziomów lokalnych).

Celem obliczenia fotoprądu, musimy tak skonstruować funkcję tworzącą F (x, ε), aby w niej znalazły wyraz czynniki optyczne doświadczenia oraz własności optyczne fotokatody; funkcja tworząca musi zarazem stanowić powiązanie czynników optycznych z elektrycznymi, wyrażających się przede wszystkim w liczbie oraz energii wyzwolonych fotoelektronów. Własności optyczne padającego światła oraz optyczne własności fotokatody znajdą swój wyraz w odpowiednich stałych doświadczenia oraz stałych materiałowych fotokatody, we współczynniku załamania n i współczynniku absorpcji światła Θ .

Niech gęstość padającego prostopadle na fotokatodę strumienia światła będzie J₀, zaś n i Θ — współczynniki załamania i absorpcji fotokatody; są one oczywista funkcjami długości fali padającego na fotokatodę światła.

Z elementarnej teorii el-magnet. światła wiadomo, że gęstość strumienia światła na głębokości x fotokatody wynosi:

gdzie

$$\int = \frac{4 n}{(n+1)^2 + \theta^2} \cdot e^{-\frac{4\pi v \theta}{c} *} \cdot J_0$$
(28)

v — częstość padającego światła,
c — prędkość światła w próżni.

Liczba kwantów światła, N(x), pochłoniętych w jednostce czasu przez jednostkę objętości fotokatody wynosi:

$$N(x) = \frac{g_{\Pi}\Theta}{c\pi[(n+1)^2 + \Theta^2]} \cdot e^{-\frac{\pi\pi\sqrt{\Theta}}{c}x} \cdot J_{e}$$
(29)

Dodatkowo założymy, że absorpcji światła w obszarze częstości, gdzie obserwujemy fotoefekt, towarzyszy przejście elektronów do pasma przewodzenia. Wtedy liczba fotoelektronów w pasmie przewodzenia jest także równa N(x).

Przyjmując, że rozkład energetyczny tych fotoelektronów w momencie ich pojawienia jest opisany przez funkcję δ , Dykman (58) zapisuje funkcję tworzącą $F(x, \varepsilon)$ w postaci następującej:

$$F(\mathbf{x}, \boldsymbol{\varepsilon}) = \frac{\sqrt{2} n \theta}{\pi c \, \mathbf{t} \, m^{3/2} \left[\left(n + \beta \right)^2 + \theta^2 \right]} \int_{\theta} e^{-\frac{4 \pi v \theta}{c} \mathbf{x}} \cdot \frac{\delta(2 \pi t \, v - \vartheta - \boldsymbol{\varepsilon})}{\sqrt{\varepsilon}}$$
(30)

gdzie ρ — oznacza odległość górnego brzegu pasma podstawowego od dolnego brzegu pasma przewodzenia. Do ostatecznego wzoru na gęstość fotoprądu dochodzi Dykman (58) w ten sposób, że zapisuje (30) w uprzednio zdefiniowanych zmiennych (19), wyraża w tym zapisie rozwiązanie (24) i wykonuje calkowania. Wyrażenie, będące wynikiem

całkowania, spełnione jest dla (211tr-5)3βz , natomiast dla

(2str-s)³ równe jest zeru. Biorąc pod uwagę (16) oraz (17) i otrzymane z poprzedniego całkowania wyrażenie, Dykman wyprowadza ostateczny wzór na gęstość fotoprądu według (27):

$$\dot{t} = -\frac{2e}{\pi \hbar} \cdot \int_{o}^{t} \frac{n}{[(n+1)^{2} + \Theta^{2}] v} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{n}} e^{\mu^{2} (E_{m} - E_{a})} \cdot \int_{\mu}^{\infty} e^{-u^{2}} du \right]_{\mu} (31)$$

$$E_{m} = \frac{(2\pi t_{V} - \theta)^{3}}{3\beta}; \quad E_{\sigma} = \frac{\xi_{\sigma}^{3}}{3\beta}; \quad \mu = \frac{v\theta}{5} \qquad \qquad 3 = \frac{c \cdot P}{4\pi}$$
(32)

Warto dodać, iż wynik Dykmana (31) wyraża m. in. znany warunek Einsteina, że prąd fotoelektryczny pojawia się wtedy, gdy kwant światła niesie energię równą co najmniej sumie pracy wyjścia z pasma podstawowego do pasma przewodzenia (p) i — z pasma przewodzenia do próżni (ε_0). W języku przedstawionej tu teorii warunek Einsteina głosi, że prąd fotoelektryczny pojawia się wtedy, gdy $2\pi t_V = \xi + \varepsilon_0$

Wadą przedstawionego tu w oparciu o prace (56, 58) rozumowania jest operowanie trudnymi do efektywnego pomiaru wielkościami n = n (λ), $\Theta = \Theta$ (λ), ϑ , ε_0 i — wynikająca stąd trudność eksperymentalnej weryfikacji wzoru (31). Przebieg podanych w pracach (58, 47) krzywych wskazywałby jednak, że fizyczne podstawy teorii są raczej słuszne, co jest tym bardziej cenne, że jest to mikroteoria.

104

gdzie

 Wychodząca z innego zupełnie modelu omawianych w naszej pracy zjawisk – znana próba Fröhlicha-Sacka (30) stanowi teorię na poły klasyczną.

Wydana niedawno praca Huntingtona—Apkera (65), będąca też próbą mikroteorii, ma na celu scharakteryzowanie ilościowe zewnętrznego efektu fotoelektrycznego z półprzewodników ze względu na możliwości badania tą drogą energetycznej struktury półprzewodnika. Uzyskane tam wyniki, jak i podane w naszej pracy lub cytowane próby ilościowego scharakteryzowania zewnętrznego efektu fotoelektrycznego, zachodzącego z uczulonej katody półprzewodnikowej, potwierdzają tylko, jak skomplikowane i wcale nie bliskie ostatecznego wyjaśnienia jest znane od kilkudziesięciu lat zjawisko fotoemisji elektronów, w przypadku szeregu ważnych z praktycznego punktu widzenia fotokatod.

Zakończenie

12. Podsumowanie wyników

- W przedstawionym modelu pasmowym fotokatody złożonej przyjęto, że zewnętrzny efekt fotoelektryczny z takiej katody można traktować jako rezultat nakładania się efektu wewnętrznego i procesu przejścia elektronu z pasma przewodzenia w próżnię.
- Zaletą takiego ujęcia zjawiska jest nietylko poprawne wyjaśnienie jakościowe całego szeregu faktów eksperymentalnych, ale i możliwość ilościowego ujęcia procesu w oparciu o metocy teorii ciała stałego.
- 3. Przeprowadzone eksperymenty miały zilustrować:
 - a) półprzewodnikową budowę katody złożonej,
 - b) objętościowy charakter fotoefektu,
 - c) przebieg zjawisk fotoelektrycznych w czasie i niektóre procesy zmęczenia fotokatody,
 - d) wpływ substancji aktywujących na przebieg charakterystyk prądowo-spektralnych fotokomórki
- 4. W oparciu o proponowany model zjawiska wyjaśniono:
 - a) obecność i rozkład maksimów w charakterystykach prądowospektralnych fotokomórki,

- b) przesunięcie maksimum długofalowego oraz granicy długofalowej fotoefektu, jakie obserwujemy w rezultacie zabiegu uczulającego,
- c) zmęczenie fotokatody złożonej zarówno w niskich jak i w normalnych temperaturach,
- d) wzrost wydajności kwantowej fotokatody po aktywacji.
- 5. Proponowany model sugeruje metodę badania rozkładu energetycznego pasm i poziomów wszelkich półprzewodników, drogą analizy prędkości fotoelektronów, emitowanych w efekcie zewn. Podobnie wydaje się możliwym określenie rozkładu stanów energetycznych elektronów. Zamierzone są dalsze prace w tym kierunku przy wykorzystaniu metody pola hamującego. W ten sposób możliwym byłoby określenie nie tylko rozkładu pasm głównych w modelu, ale i poziomów lokalnych.
- 6. Ostatnio wydane prace Arseniewej—Gejl (59, 60), dotyczące badań nad zewnętrznym fotoefektem z półprzewodników, potwierdzają eksperymentalnie wymienione w niniejszej pracy założenie, że wprowadzenie dodatkowej warstwy metalu na powierzchnię półprzewodnika powoduje pojawienie się nie tylko dodatkowych poziomów energetycznych ale i całych pasm. Obserwowany w pracach (59, 60) efekt fotoelektryczny (zewn.), zachodzi z szerokiego pasma energetycznego przy oświetleniu promieniowaniem o dłuższej fali.
- 7. Do ilościowego opisu efektu z fotokatody złożonej zastosowano równanie kinetyczne. Jak pokazały prace Dawydowa (56) oraz Dykmana (58), równanie kinetyczne stanowi skuteczny aparat w opisie kinetyki elektronów w pasmowym modelu ciała stalego. W pracy zastosowano tę metodę jedynie do wyliczenia prądowo-spektralnej charakterystyki fotokatody przy założeniu, że gros elektronów pochodzi przede wszystkim z pasma podstawowego lub z pasma aktywatora. W podobny sposób można wyliczyć zależność fotoprądu od grubości fotokatody, jak też uwzględnić w opisie rolę centrów obcych w sieci krystalicznej (np. 58).

Oczywista — ilościowe ujęcie proponowanego modelu możliwe jest także przy użyciu innych metod rachunkowych. Pozostaje moim miłym obowiązkiem serdecznie podziękować Kierownikowi Zespołu Katedr Fizyki Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS, P. Prof. Dr. St. Ziemeckiemu, pod którego kierunkiem praca niniejsza została wykonana. Stałej pomocy, radzie i opiece P. Prof. Dr. St. Ziemeckiego zawdzięczam stworzenie warunków niezbędnych do zmobilizowania odpowiednich środków materialnych, skompletowania aparatury i wykonania eksperymentów.

Sekcja Naukowa Komisji Popierania Twórczości Naukowej i Artystycznej przy Urzędzie Rady Ministrów przydzieliła na wykonanie tej pracy stypendium oraz dotację, za które autor na tym miejscu wyraża swe podziękowanie.

Przy montażu mechanicznej i elektrycznej części aparatury korzystałem z życzliwej pomocy P. T. Lewandowskiego, Kierownika warsztatu precyzyjnego Zakładu Fizyki Dośw. UMCS.

Wykonanie szklanej części aparatury zawdzięczam P. Wł. Głombowi.

BIBLIOGRAFIA

1. N. Riehl, M. Schön – Z. f. Ph., 114, 1939, 682.

- 2. Elster-Geitel Phys. Z. 11, 1910, 257.
- 3. K. Moers Z. f. anorg. Chemie, 113, 1920, 179.
- 4. H. B. Ives Astrophys. J., 60, 1924, 2009.

5. A. R. Olpin - Phys. Rev. 36, 1930, 251.

6. L. R. Koller - Phys. Rev. 29, 1927, 902.

- 7. W. Z. Kluge Z. f. Ph., 67, 1931, 497.
- 8. R. Z. Suhrmann Z. Elektrochem., 44, 1938, 484.
- 9. P. Görlich Z. f. Ph. 101, 1936, 335.

10. R. Frerichs - Naturwissenschaften, 33, 1946, 281.

- 11. R. Frerichs Phys. Rev., 72, 1947, 594.
- 12. J. Broser Kallman Z. Naturforschg., 2a, 1947, 439, 642.
- 13. J. Fassbender Ann. d. Phys. 5, 1949, 33.

```
15, J. Fassbender-H. Lehmann- Ann. d. Phys. 6, 1949, 215.
```

```
16. J. Broser-R. Warminsky - Ann. d. Phys. 7, 1950, 289.
```

- 17. H. A. Niekisch Ann. d. Phys. 8, 1951, 291.
- 18. K. W. Böer Ann. d. Phys. 10, 1952, 20.
- 19. K. W. Böer Ann. d. Phys. 10, 1952, 32.

^{14.} J. Fassbender, F. Möglich, R. Rompe — Ann. d. Phys. 3, 1948, 327.

- Mott—Gurney Electronic processes in ionic crystals. Oxford, 1948.
- 21. Wilson Theory of Metals.
- L. Sosnowski Badania nad zjawiskami fotoelektrycznymi w półprzewodnikach. Warszawa, 1949 — T. N. W.
- 23. P. Görlich Z. f. Ph., 109, 1938, 374.
- 24. H. Teichmann Z. f. techn. Phys., 19, 1938, 600.
- 25. H. Teichmann Philosophical Magaz., 25, 1938, 269.
- 26. S. Ryżanow Ż. E. T. F., 9, 1939, 38.
- 27. G. Maurer Z. f. Ph., 118, 1941, 104.
- 28. Y. Sayama J. Phys. Soc. of Japan. 1, 1946, 13.

2, 1947, 103.

- 29. Chlebnikow Ż. T. F., 16, 1946, 745.
- 30. H. Fröhlich-R. A. Sack Proc. Phys. Soc., 59, 1947, 30.
- 31. S. Lukianow Fotoelementy, Moskwa-Leningrad, 1948.
- 32. P. Görlich Die Lichtelektrischen Zellen. Leipzig, 1951.
- J. H. de Boer Elektronenemission und Alsorptionserscheinungen. Leipzig, 1937.
- 34. W. Z. Kluge Phys. Z. 32, 1932, 873.

34, 1933, 115, 465, 844

- 93, 1935, 636
- 95, 1935, 734

96, 1935, 690.

- 35. P. M. Morozow-M. M. Butslow Izw. A. N. ZSRR, 5, 1944.
- 36. H. B. Ives-A. R. Olpin Journ. Opt. Soc. Am., 24, 1934, 198.
- 37. N. D. Morgulis Dokł. A. N. ZSRR, 52, 1946, 681.
- 38. N. D. Morgulis, P. G. Borziak Dokł. A. N. ZSRR, 61, 1948, 625.
- N. D. Morgulis, P. G. Borziak, B. I. Diatłowicka Dokł.
 A. N. ZSRR, 12, 1948, 126.
- N. D. Morgulis, P. G. Borziak, B. I. Diatłowicka Dokł.
 A. N. ZSRR, 56, 1947, 925.
- 41. B. I. Diatłowicka Ż. T. F., 22, 1952, 84.
- 42. N. D. Morgulis Izw. A. N. ZSRR (ser. fiz.), 5, 1941, 536.
- 43. Chlebnikow—Zajcew Z. T. F., 9, 1939, 44.
- 44. Łukianow-Mozower Ż. T. F., 9, 1939, 1459.
- 45. R. Frerichs Phys. Rev., 76, 1949, 1869.
- 46. S. S. Prileżajew Ż. T. F., 9, 1939, 1439.
- 47. B. I. Diatłowicka—N. D. Morgulis Ż. T. F., 10, 1940, 657.
- 48. S. J. Łukianow Fiz. Zap. A. N. USRR, 9, 1941, 165.
- 49. N.S.Chlebnikow—P.A.Sinicyn Ż.T.F., 10, 1940, 1919.
- 50. Borziak P. G. Z. T. F., 9, 1939, 2032.
- 51. Lehfeldt Götting. Nachr., Fachgr. II, 1, 1935, 171.
- 52. R. Suhrmann-D. Dempster Z. f. Ph., 94, 1935, 742.
- 53. J. H. de Boer-M. C. Teves Z. f. Ph., 74, 1932, 604.
- 54. H. Fröhlich Proc. Roy. Soc. A, 160, 1937, 230.
- 55. H. Fröhlich-N. F. Mott Proc. Roy. Soc. A, 171, 1939, 496.
- 56. B. Dawydow-I. Szmuszkiewicz Ż. E. T. F., 10, 1940, 1043.

- 57. Born-Göppert Mayer Handb. d. Phys., 24/2, 1933, 623.
- 58. I. M. Dykman Ż. T. F., 18, 1948, 1426.
- 59. A. N. Arseniewa-Gejl Izw. A. N. ZSRR, ser. fiz., 16, 1952, 122.
- 60. A. N. Arseniewa-Gejl Sbornik, pośw. akad. Joffe, str. 128, wyd. A. N. ZSRR. Moskwa, 1950.
- 61. N. D. Morgulis Usp. Fiz. Nauk., 16, 1936, 730.
- 62. J. A. Burton Phys. Rev., 72, 1947, 571.
- 63. S. Pakswer-W. O. Reed Phys. Rev., 82, 1951, 576.
- 64. Y. Sayama J. Opt. Soc. Am., 39, 1949, 162.

65. H. B. Huntington, L. Apker – Phys. Rev., 89, 1953, 352.

РЕЗЮМЕ

Попытка интерпретировать явления, содействующие активации фотоэлементов, привела к мысли, что активационный процесс катодов с внешним фотоэффектом ведет всегда к созданию в катоде полупроводниковой зоны. Это значит, что создание полупроводникового слоя является конечной задачей и результатом активации. Все технически употребляемые фотоэлементы снабжены сложным катодом, например: Cs, Rb, Na и K с разными активаторами.

Как уже сказано, сложные катоды являются результатом особого технологического активационного процесса, основная цель которого ввести на вообще металлическую подкладку промежуточный слой. Этот слой, что будет показано в дальнейшем, обладает типическими свойствами полупроводника. Промежуточный слой покрывается еще тонкой, моноатомной плёнкой щелочного или какого-нибудь другого металла. Активационный процесс ведет всегда к значительному росту (несколько десятков раз) квантового выхода фотокатода и к увеличению его спектральной чувствительности.

Полученные мной в нашей лаборатории К-и Na-фотоэлементы характеризовались обыкновенной чувствительностью лучших промышленных. А_д-О-С фотоэлементы обнаруживали чувствительность до 30 µ. А/Lum.

В ходе фотоэмисии играют, конечно, определённую роль оптические свойства фотокатода, но даже на механизм самого явления-что стало ясно-решающее влияние оказывает полупроводниковая структура промежуточного слоя. Этот взгляд фундаментально отличается от воззрения Де Бура, который приписывает основное значение поверхностным явлениям (адсорбционные явл.).

В экспериментальной части работы доказано между прочим существование полупроводникового слоя в сложном фотокатоде. Автором был построен такой элемент, который оказался пригодным для совместного употребления во внешнем и внутреннем фотоэффектах. Подкладка и поверхностная плёнка (обе изготовлены из фоточувствительного вещества) были построены в виде клина, толщина которого уменьшается к нулю (фиг. 4). Такая конструкция поверхностной плёнки и металлической подкладки позволяет качественно определить связь между толщиной этих слоев и фототоком, а также — влияние подкладки и поверхностной плёнки на внешний и внутренный фотоэффекты. И в одном, и в другом фотоэффектах были получены самые сильные фототоки эмиссии и проводимости при ничтожно тонкой поверхностной плёнке.

Опыт подтверждает как нолупроводниковую структуру промежуточного слоя, так и объемный (глубинный) характер ,,внешнего" фотоэффекта. Перемена знаков приложенного напряжения (при внутреннем фотоэффекте) и отсутствие симметрии в текущим фототоке, т. е. выпрямляющие свойства полупроводникового слоя, позволяют заключить, что структура этого слоя неоднородна и что в нем выступает градиент стехиометрического состава светочувствительного вещества.

Эксперименты подтверждают известный факт перемещения длинноволнового предела фотоэффекта и появления максимумов в спектрально — токовой кривой, в зависимости от технологического процесса при производстве фоточувствительной поверхности и от рода активизирующего вещества (фиг. 5, 6, 7, 8).

Много сведений относительно внутреннего строения полупроводящего слоя доставляют процессы утомления фотокатода. Эти исследования заставляют отбросить электролитический механизм утомления, предлагаемый Де Буром и Хлебниковым. Против этого механизма говорят между прочим следующие факты: а) очень слабое электрическое поле внутри катода, б) проявление утомления — как следует из опыта — когда нет поверхностной щелочной плёнки на полупроводниковом слое; в) долговременное освещение фотокатода слабым светом оказывает такое же влияние как и кратковременное освещение сильным светом.

110

Из-за недостатка места-мы ограничимся лишь к перечислению некоторых опытов.

Подтверждено, что в процессе утомления выступает состояние насыщения. Утомление проявляется как при слабом так и при сильном фототоках. Утомление зависит от длины волн падающего света: оно тем сильнее, чем короче волна. Вследствие утомления на спектрально-токовой кривой проявляется перемещение длинноволнового максимума и длинноволнового предела фотоэффекта в направлении коротких волн; наблюдается тоже уменьшение спектральной чувствительности (фиг. 13,14).

В общем подтверждена обратимость утомления. Фотокатод переходит при этом в метастабильное состояние; можно его обратно перевести в невозбужденное состояние, осторожно подегревая, или освещая инфракрасным светом, или-же позволяя фотоэлементу "отдохнуть" в темноте.

Зурман—Демпстер наблюдали утомление в низких температурах. Они подтверждили появление постепенно исчезающего фототока при переходе фотокатода из состояния утомления в невозбужденное состояние. Это явление для предлагаемой автором интерпретации утомления имеет особо важное значение.

Для объяснения всех приведенных выше эмпирических фактов предлагается следующая зонная схема (фиг. 18).

Влияние поверхностной моноатомной плёнки щелочного металла находит свое статистическое проявление в понижении высоты зоны проводимости и возможно, в изменении взаимного геометрического распределения отдельных уровней. Зона активатора объясняет добавочный длиноволновой максимум. Уровень активатора выясняет перемещение длинноволнового предела фотоэффекта после активации. Механизм электронных ловушек объясняет очень просто почти все явления связанные с утомлением. Автор считает, что это объяснение всесторонее и логичнее, чем электролитический механизм. Механизм электронных ловушек может быть применяем как при низких так и нормальных температурах. Этот механизм в большой степени единый, в то время как механизмы утомления Зурмана-Демстера для низких, и Де Бура для нормальных температурпринципиально различны. Существо предполагаемых ловушек пока не выяснено; это могут быть уровни Тамма или же положительные ионы.

Предлагаемая схема дает непосредственный метод исследования внутренней энергетической характеристики полупроводников, анализируя скорости фотоэлектронов, эмитированных во внешнем фотоэффекте. В распределении скоростей отражается распределение энергетических уровней полупроводника, из которого освобождаются фотоэлектроны. Кажется, что таким методом можно непосредственно исследовать распределение энергетических уровней в полупроводниках.

Предлагаемая схема имеет за собой еще одно важное преимущество: она делает возможным количественный анализ наблюдаемых явлений на базисе известных методов теории твердого тела. Существуют многие аргументы говорящие в пользу описывания кинетики фотоэлектронов в зонной схеме твердого тела при помощи метода кинетического уравнения развитого в этом направлении советскими авторами. Принимая, что фотоэлектроны происходят в большинстве из занятой зоны, возможно вывести формулу на плотность фототока. Основным предположением этого метода является взаимодействие фотоэлектронов и оптических колебаний кристаллической решётки фононов. Кинетическое уравнение нашей проблемы принимает вид (1). Конечная формула на плотность фототока в зависимости от оптических факторов эксперимента и оптических свойств фотокатода имеет вид (31). Эта формула Дыкмана (53) хорошо подтверждается экспериментом.

.DROD OMHAGSTRIK

112

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Vensuch der Interpretation der Erscheinungen, die der Aktivation der Photozellen folgen, hat zu dem Gedanken geführt, dass den Aktivations-prozess der Photokathode mit dem äusseren Photoeffekt die Ausgestaltung der Halbleiterschicht in der Kathode immer begleitet, d. h. — die Ausbildung der zusammengesetzten Photokathode als Ziel und endgültiges Ergebnis hat.

Die Kathoden der gesamten technisch brauchbaren Photozellen sind zusammengesetzte Kathoden, z. B.: Cs—O—Ag—, Cs—Sb—, K—, Na—, Rb— Kathoden mit verschiedensten Aktivatoren.

Die zusammengesetzte Kathode entsteht als Ergebnis des speziellen Aktivationsprozesses, der auf der Einführung einer Zwischenschicht auf die (im allgemeinen) metallische Unterlage beruht. Diese Zwischenschicht (wie im weiteren gezeigt wird) besitzt alle typische Eigenschaften des Halbleiters. Die Schicht bedeckt man weiter (wie üblich) mit feinen monoatomaren Schichten des Alkalimetalls (oder — eines anderen). Die Aktivation führt immer zu einer bedeutenden Zunahme der Quantenausbeute (manchmal — mehr als um den Faktor 10²) und der spektralen Empfindlichkeit der Photokathode.

Die in dem hiesigen Laboratorium erzeugten Kalium — und Natrium — Photozellen zeigten die übliche Lichtempfindlichkeit, die Ag-O-Cs — Photozellen dagegen eine etwas kleinere — ca 30 μ A/Lum.

Auf den Vorgang der Photoemission üben natürlich einen gewissen Einfluss auch die optischen Eigenschaften der Photokathode aus; in dem Mechanismus der Erscheinung dagegen spielt — wie im folgenden ausgeführt werden soll — die Halbleiterstruktur der Zwischenschicht eine entscheidende Rolle. Diese Anschauung unterscheidet sich grundsätzlich von der Meinung De Boer's, der den Eigenschaften der Kathodenoberfläche (Adsorptionserscheinungen) eine entscheidende Rolle zuschreibt. In dem experimentellen Teile der Arbeit wird u. a. die Existenz der Halbleiterschicht in der zusammengesetzten Kathode bewiesen. Es wurde eine Photozelle ausgefertigt, die man auf gleiche Weise im äusseren sowie inneren Photoeffekt brauchen konnte. Die Unterlage und die Oberflächenschicht ,die beide aus der lichtempfindlichen Alkalisubstanz hergestellt wurden, sind in Keilform mit einer zu Null abnehmenden Dicke aufgedampft werden (Fig. 4). Eine solche Gestalt der Oberfläche und der metallischen Unterlage ermöglichte die qualitative Bestimmung der Abhängigkeit des Photostroms von der Dicke der Schichten; sie gestattete auch den Einfluss der Schichten auf den Verlauf des äusseren und inneren Photoeffektes zu untersuchen. Der stärkste Photostrom (der Emision und der Leitung) floss bei der Belichtung der Kathodenzone mit der kleinster Dicke der Alkalioberflächenchicht.

Der Versuch bestätigt in gleicher Weise die Halbleiterstruktur der Zwischenschicht sowie auch den Volumencharakter des sogenannten "äusseren" Photoeffektes. Bei einem Zeichenwechsel des angelegten Potentials beobachtet man (bei der inneren Lichterscheinung) keine Symmetrie des durchfliessenden Photostroms. Diese an einen Gleichrichter erinnende Eigenschaft der Halbleiterschicht beweist ihre unhomogene Bauart und — die Existenz des Gradienten der stoechiometrischen Zusammensetzung der lichtempfindlichen Substanz in der Halbleiterschicht.

Die Betrachtung der Ermüdungserscheinungen der Photokathode liefert viele Interessante Schlüsse über die innere Struktur der Halbleiterschicht. Diese Untersuchungen führen notwendig zu einer Ablehnung des elektrolytischen Mechanismus der Ermüdung, welche De Boer (33) und Chlebnikow (29) vertreten. Gegen diesen Mechanismus spricht u. a. der zu kleine Gradient des elektrischen Feldes in der Kathode und — wie die ausgeführten Experimente zeigen — das Auftreten der Ermüdung auch dann, wenn keine monoatomare Alkalischicht auf den Halbleiter aufgedampft wurde, weiterhin — die Tatsache, dass langfristige Beleuchtung der Photokathode mit schwachem Licht dieselbe Wirkung hat, wie eine kurzdauernde Beleuchtung mit starkem Licht.

Des Mangels an Raum wegen beschränken wir uns im folgenden auf eine einfache Aufzählung der ausgeführten Experimente:

Es wurde das Auftreten des Sättigungszustandes im Verlaufe der Ermüdungserscheinung bobachtet. Die Ermüdung tritt sowohl bei starken wie auch schwachen Photoschrömen auf. Die Intensität der Ermüdung ist von der Wellenlänge abhängig; sie wächst für die kürzeren Wellen. In der strom-spektralen Kurve beobachtet man die Verschiebung des langwelligen Maximums und der langwelligen Grenze des Photoeffektes in Richtung der kürzeren Wellen, sowie — die Abnahme der spektralen Empfindlichkeit — als Folge der Ermüdung (Fig. 14, 15).

Es wurde allgemein die Reversibilität der Ermüdung bestätigt. Die Photokathode geht dabei in den metastabilen Zustand über und kann in Folge der Wirkung des Aufheizens, der Beleuchtung mit ultrarotem Licht oder — eines paartägigen "Ausruhens" im Dunkeln in den nicht angeregten Zustand zurückkehren.

Suhrmann-Dempster hatten die Ermüdung der Photokathoden bei tiefen Temperaturen beobachtet. Sie bestätigten das Auftreten eines rasch verschwindenden Photostroms bei der Aufhebung der Ermüdung; diese Erscheinung ist für unsere Interpretation der Ermüdung von grosser Bedeutung.

Um die hier erwähnten (und die im vollen Text angeführten) empirischen Tatsachen zu erläutern, schlagen wir das folgende Bändemnodell vor (Fig. 18).

Der Einfluss der auf die Oberfläche der Halbleiterschicht aufgedampften monoatomaren Alkalischicht findet seinen statistischen Ausdruck in der Erniedrigung der Höhe der Austrittsarbeit und (event.) in dem Wechsel der gegenseitigen goemetrischen Verteilung der einzelnen Nivaus. Das Aktivatorband dient zun Erklärung des zusätzlichen langwelligen Maximums .Das Aktivatorniveau soll die Verschiebung der langwelligen Grenze des Ptohoeffektes nach der Aktivation erklären. Der Fallenmechanismus erläutert in einfacher Weise fast alle diese Erscheinungen, die der Ermüdung der Photokathode folgen. Verfasser ist der Meinung, dass diese Erklärung besser und logisch einwandireier ist, als die bei der Anwendung des elektrolytischen Mechanismus. Der Fallenmechanismus erfährt bei der vorgeschlagenen Interpretation keine Änderung bei liefen und normalen Temperaturen; er ist in hohem Grade - einheitlich, während die Mechanismen der Ermüdung von Suhrmann-Dempster für tiefe Temperaturen und - von De Boer - für normale Temperaturen - grundsätzlich verschieden sind.

Das Wesen der Elektronenfallen wurde nicht identifiziert; es können aber die Tamm-Niveaus oder positive Jonen sein. Das vorgeschlagene Modell bietet einige Aussichten, die innere energetische Struktur des Halbleiters unmittelbar bei der Analyse der Geschwindigkeiten der Photoelektronen, die in der äusseren Lichterscheinung aus der Kathode emittiert werden, zu untersuchen. In der Verteilung der Geschwindigkeiten spiegelt sich die Verteilung der energetischen Niveaus des Halbleiters wieder ,aus denen die Photoelektronen stammen. Es scheint hier eine unmittelbare Methode vorzuliegen, um die Verteilung der energetischen Niveaus des Halbleiters zu erforschen.

Das vorgeschlagene Modell stellt noch einen beträchtlichen Vorteil dar: nämlich — es ermöglicht die qualitative Analyse der beobachteten Erscheinungen auf Grunde der bekannten Methoden der Theorie des festen Körpers. Viele Argumente sprechen für die Beschreibung der Kinetik der Photoelektronen im Bänder-modell des festen Körpers mit Hilfe der mächtigen Methode, die auf der kinetischen Gleichung beruht (56, 58).

Wenn man annimmt, dass die Photoelektronen in ihrer überwältigen Mehrheit aus dem besetzten Bande stammen, kann man z. B. die strom-spektrale Charakteristik der Photokathode berechnen (58). Die fundamentale Annahme dieser Methode ist die Wechselwirkung der Photoelektronen mit den optischen Schwingungen des Kristallgitters der Phononen. Die kinetische Gleichung unseres Problems ist die Gleichung (1). Die Ermittlung der Verteilungsfunktion verlangt die Auflösung der komplizierten partiellen Differentialgleichung. Als Endergebnis tritt der Dykman'ische Ausdruck für die Dichte des Photostroms (31)- auf. Die Formel (31) steht in gutem Einklang mit den experimentellen Ergebnissen (58).

 Papier druk sat. III. kl. 80 g.
 Format 70 x 100
 Ark. druku 3 ¹/₂ i 2 str.

 Annales U. M. C. S. Lublin 1954.
 Lub. Druk. Prasowa Lublin, ul. Kościuszki 4.
 Zam. 4146.
 2.1.1954.

 650 egz.
 A-5-26133
 Data otrzymania manuskryptu 15.XII.53.
 Data ukończenia druku 12.4.1954.