

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ *

Ф. Никс, Нью-Йорк

ВВЕДЕНИЕ

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

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

* Rev. of Modern Physics. 4, 3273. 1932, перевод В. П. Жузе.

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

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

Фотопроводимость в изоляторах

Первичные фотоэлектрические токи в отдельных идиохроматических кристаллах изоляторов.

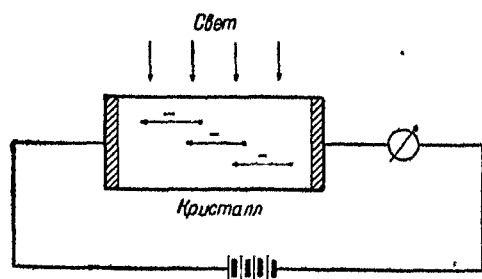


Рис. 1. Схема опыта. Стрелки указывают направления движения отрицательных зарядов в кристалле.

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

прибором, соединенным последовательно с источником напряжения и кристаллом.

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

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

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

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

$$Q_1 = Ne. \quad (2)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Токи, подчиняющиеся этим законам, обозначены Гудденом и Полем как „первичные“ токи ^{9, 10, 15, 19, 22, 68}. Подобные токи наблюдались в алмазе, цинковой обманке киновари и в меньшем размере в сере, красном селене и стибните. Теперь рассмотрим эти законы подробнее.

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

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

как 280 V дают ток значительно ниже тока насыщения (рис. 3). Эта пропорциональность наблюдалась также на веществах, в которых ток насыщения не был получен, как, например, в сере, красном селене и стибните. В стибните для области спектра, сильно поглощающейся в нем, обнаружены легкие отклонения от пропорциональности.

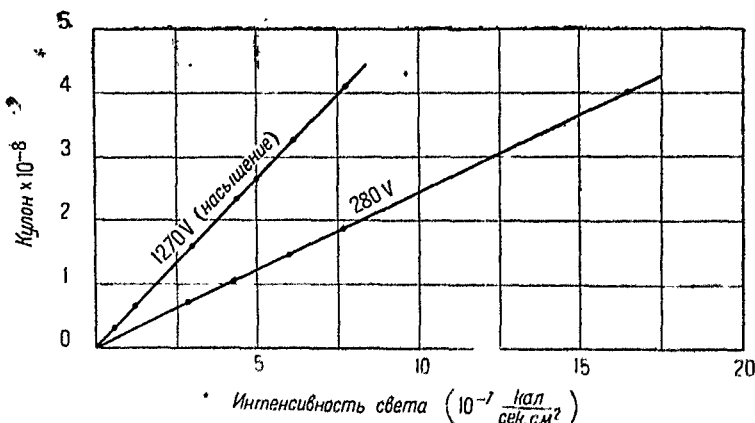


Рис. 2. Пропорциональность между интенсивностью падающего на кристалл цинковой обманки света и выделенным количеством электричества. Площадь освещаемой поверхности 25 мм², толщина кристалла 1,3 мм, $\lambda = 4360 \text{ \AA}$.

б) Соотношение между силой тока и напряжением. Когда отдельный кристалл цинковой обманки освещается в течение короткого промежутка времени монохроматическим светом постоянной интенсивности, то получаемый при этом ток изменяется в зависимости от приложенного к кристаллу напряжения по закону, изображенному на рис. 4²².

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

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

сталла), то получаются кривые, обнаруживающие предсказанное насыщение.

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

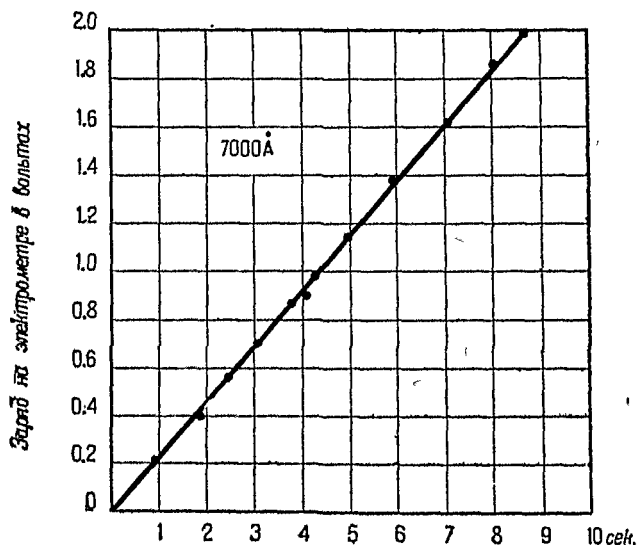


Рис. 3. Пропорциональность между продолжительностью освещения и количеством выделившегося электричества в стибните.

красного селена и стибнита никакого указания на существование насыщения первичного фотоэлектрического тока не было получено. Можно думать, что и для трех последних веществ насыщение тока могло бы быть получено, если бы были применены достаточно высокие напряжения.

Было найдено, что чем совершеннее кристалл, тем скорее достигается ток насыщения. Это обстоятельство, вместе с другими доказательствами, которые будут приведены далее, дало основание Гуддену и Полю принять, что вырываемые светом электроны не проходят свободно через кристаллическую решетку,

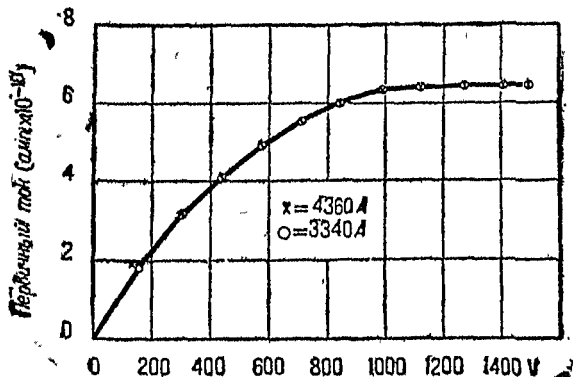


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика для кристалла цинковой обманки.

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

В последнем обзоре Гуддена⁶⁷ приведены неопубликованные результаты работы К. Гехта, получившего при исследовании (с помощью светового зонда) AgCl дальнейшее подтверждение этой точки зрения.

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

Принимая во внимание это рассуждение, не будет удивительно то, что токи насыщения не были достигнуты для несовершенных кристаллов.

с) Мгновенность возникновения первичного фотоэлектрического тока. Связь явления со временем очевидно важна для теории. Флехсиг³¹ придумал коммутаторное устройство, позволяющее действовать на кристалл „квадратной“ волной напряжения, причем пучок света направлялся на кристалл в произвольно выбранный момент цикла. Результаты показали, что отрицательная составляющая (будет подробно рассмотрена ниже) первичного тока возникала в интервал времени, меньший чем 10^{-4} сек. после начала освещения. Принимая во внимание работу Лауренса и Бимса, показавших, что в случае внешнего фотоэлектрического эффекта возникновение свободных электронов начинается меньше чем через 10^{-9} сек. после начала освещения, можно ожидать, что то же самое имеет место и для случая внутреннего фотоэффекта.

„Составляющие“ первичного фотоэлектрического тока

До сих пор было мало сказано в отношении „составляющих“ первичного фотоэлектрического тока. Гудден и Поля^{10,44} счи-

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

В некоторых случаях, в частности в случае алмаза¹⁰, этот эффект наблюдался и отдельно. Было отмечено, что при освещении алмаза в течение короткого времени светом короткой длины волны, близкой к низкочастотному краю полосы поглощения, некоторое количество электричества протекает через гальванометр; если затем, после этого освещения, осветить кристалл красным светом (который не дает повышения фототока в кристалле, предвительно не освещенном светом короткой длины волны), то через цепь протечет добавочное количество электричества, которое в предельном случае равно количеству электричества, прошедшему через кристалл за время освещения светом короткой длины волны.

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

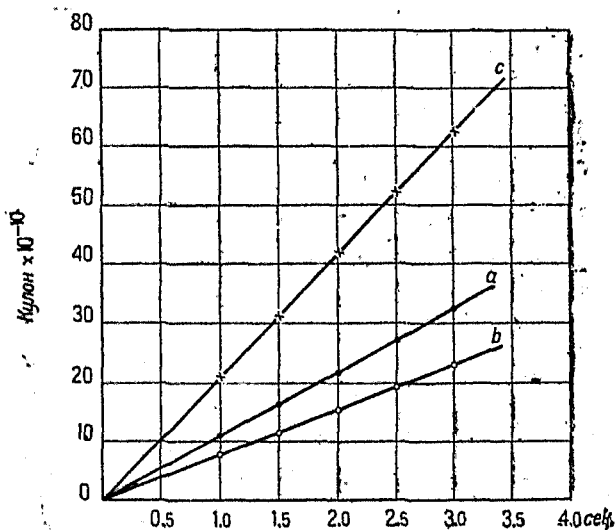


Рис. 5. Влияние „длинноволнового света“ на движение положительного первичного тока в алмазе. Толщина кристалла 1 мм, площадь освещаемой поверхности 3 мм², падение потенциала на кристалле 1200 В. а — освещение светом с $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ ($2,16 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кал}}{\text{сек/см}^2}$); б — освещение только „длинноволновым светом“ ($5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кал}}{\text{сек/см}^2}$) после освещения светом с $\lambda = 3130 \text{ \AA}$; в — одновременное освещение „длинноволновым светом“ с $\lambda = 3130 \text{ \AA}$.

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

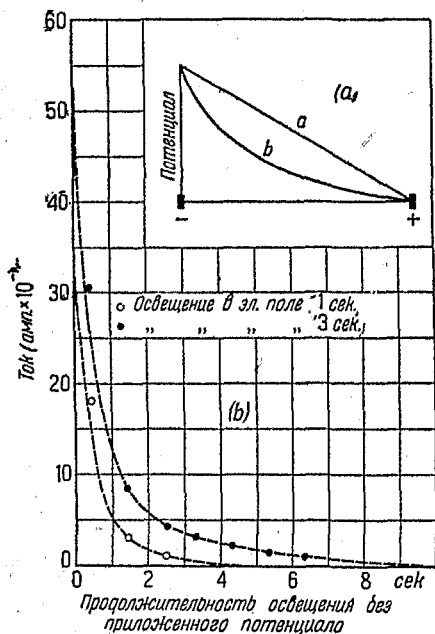


Рис. 6. (а) Распределение потенциала, *a* — перед освещением, *b* — после освещения.

(б) Обратный ток в цинковой обманке при освещении светом с $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ ($4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кал}}{\text{сек. см}^2}$) без приложенного поля. Кристалл был предварительно освещен в поле светом с $\lambda = 4360 \text{ \AA}$.

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

Изучение цинковой обманки показало, что эти два заряда не равны по своей величине; на этом основании было сделано заключение, что часть положительных ионов нейтрализовалась в продолжение первого освещения, или, как думали Гудден и Поля, часть положительного тока протекала одновременно с отрицательным током. В некоторых случаях, как, например, у серы⁵⁵,

отделить эти две составляющих первичного фототока не представляется возможным.

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

писывали это действие красному свету, но в некоторых случаях это надо приписать скорее синему концу спектра.

Для получения воспроизводимых результатов при исследовании кристаллов безусловно необходимо перед повторением измерений осветить кристалл красным светом, нагреть его или оставить его в течение некоторого времени.

Пренебрежение этими предосторожностями ответственно за противоречивые данные в случае изучения алмаза.¹⁷ В голубой каменной соли освещение светом с длинной волной недостаточно для восстановления начальных условий, но это возможно и неудивительно, принимая во внимание исключительную сложность кривой поглощения^{45,48}. При увеличении величины фотоэлектрического тока могут быть наблюдаемы значительной величины объемные заряды¹⁰. По большей части нарушение распределения потенциала обусловлено именно положительным объемным зарядом; однако, данные Тартаковского⁶⁶ указывают на такое же действие и отрицательного объемного заряда в случае желтой каменной соли. Рис. 6а изображает распределение потенциала в кристалле цинковой обманки перед и после освещения. Дальнейшее доказательство существования противоположного внутреннего поля, обусловленного образованием пространственных зарядов, приведено на рис. 6, б.

Эта кривая была получена при протекании тока через кристалл в продолжение времени, достаточного для образования большой поляризации, после чего удалялся приложенный потенциал с последующим освещением, как и прежде.

Ток уменьшается со временем вплоть до исчезновения внутреннего поля.

Спектральное распределение чувствительности идиохроматических кристаллов

Кристаллы, принадлежащие к этому классу, обладают фотоэлектрической чувствительностью во всей области поглощаемого света, за исключением далеких инфракрасных лучей. Форма кривой спектрального распределения чувствительности представлена на примере кривой рис. 7, а для красного селена³⁴. Она характеризуется существованием максимума с последующим постепенным падением по направлению к длинным волнам и крутым спадением в сторону коротких волн.

Максимум локализован не в середине абсорбционной полосы, но смещен в сторону более коротких длин волн (измерения поглощения отсутствуют для красного селена, но этот факт показан на рис. 8 для чистого кристалла алмаза). Во многих случаях (например алмаза, цинковой обманки и киновари) максимум лежит в области длинных волн, для которых коэффициент поглощения равен $\sim 1 \text{ м}^{-1}$. Положение коротковолнового максимума в кривых спектральной чувствительности для молибденита

(MoS_2) находится в таком же положении по отношению к полосе поглощения, как и в случае алмаза и подобных материалов (молибденит, как я укажу в следующем разделе, является полупроводником, у которого фототок классифицируется как вторичный).

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

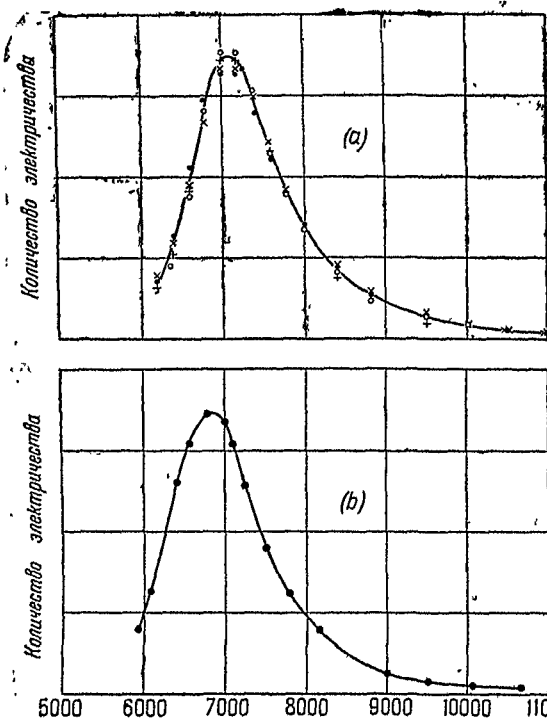


Рис. 7. Спектральное распределение первичного фотоэлектрического тока в монокристалле красного селена.

Все описанные до сего времени соотношения для первичного тока перестают быть действительными в случае наличия в кристалле значительных примесей, очевидно потому, что поглощение света происходит без образования фотоэлектронов. Для случая красной непрозрачной модификации селена, не обнаруживающей заметного темнового тока, положение максимума спектральной чувствительности зависит от ориентации кристалла по отношению к пучку падающего света. Эта зависимость от ориентации обусловлена дихроичным поглощением кристалла³⁴ (ср. рис. 7, а и 7 б). Для этих первичных токов форма и

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

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

Поглощение света, вызывающее возникновение фотоэлектрических токов, обуславливает изменение оптических свойств кристалла^{46, 72}. Это проявляется в расширении области поглощения и увеличения коэффициентов поглощения, что можно обнаружить оптическими и фотоэлектрическими измерениями с длинноволновой стороны полосы поглощения.

Начальные условия могут быть восстановлены при освещении кристалла светом с длинными волнами или нагреванием, или восстанавливаются сами собой через некоторое время.

Квантовые соотношения.

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

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

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

где n — число электронов, освобожденных световой энергией Q с частотой ν ; h — постоянная Планка.

Это выражение является линейной функцией λ .

В многочисленных исследованиях внешнего фотоэлектрического эффекта, выполненных с тем же намерением, было показано, что фотоэлектрический выход был во много раз меньше, чем теоретическая величина, хотя в последней работе Зурманна с тонкими слоями щелочных металлов обнаружены „выходы“, доходящие до многих процентов от $\frac{Q}{h\nu}$.

Первая количественная проверка закона эквивалентности (Эйнштейна) для фотоэлектрического эффекта была проделана на отдельных кристаллах цинковой обманки и алмаза, а качественно для киновари. Фотохимические исследования В ар б у р г а показали еще прежде, что квантово-эквивалентный выход оправдывался для реакции фотохимического разложения HI и HBr .

Рис. 8 изображает результаты изучения прозрачного кристалла алмаза²². При получении данных напряжение было приложено достаточное для того, чтобы вызвать насыщение. Абсо-

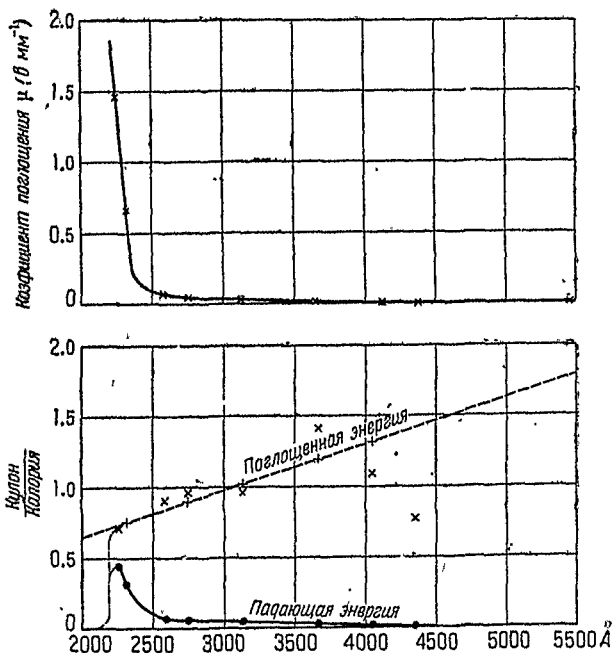


Рис. 8. Закон квантовой эквивалентности для алмаза.

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

Как видно между значениями квантового выхода $\left(\frac{\text{кулон}}{\text{кал}} \right)$ и длиной волны поглощенного света, в области малого поглощения света существует строгая пропорциональность. Эти результаты являются первым количественным доказательством правильности закона Эйнштейна. Каждый квант поглощенной световой энергии вырывает отрицательный и положительный элементарный заряд ($-e$ или $+e$), или, другими словами, на каждый поглощенный квант света по контуру начинает двигаться одним электроном больше. Как объяснено на стр. 391 для получения правильного результата следует измерять и складывать друг с другом обе составляющие первичного тока. Было обнаружено очевидное нарушение закона эквивалентности для серы⁵⁵ и каменной соли (предварительно окрашенной в желтый цвет лучами Рентгена). Эти измерения, однако, производились с напряжениями гораздо меньшими, чем напряжения насыщения, и поэтому не удивительно, что фотоэлектрический ток был значительно меньше теоретической величины, так как часть электронов не достигала электродов.

Последующие измерения вольт-амперных характеристик⁵⁹ для желтой каменной соли показали, что при употреблении достаточно высоких напряжений достигалось насыщение, и кажется основательным предположить, что если бы измерения были произведены с напряжением, достаточным для образования тока насыщения, то закон Эйнштейна был бы и в этом случае верен. Квантовый выход в желтой каменной соли увеличивается с увеличением длины волны вполне согласно требованиям закона Эйнштейна, однако количество электронов на один фотон поглощенного света было значительно ниже требуемой величины³⁸.

Влияние температуры на первичный ток

Влияние температуры на первичный фотоэлектрический ток в алмазе, цинковой обманке и желтой каменной соли исследовалось в широких пределах температур, вплоть до температуры жидкого водорода. Ранняя работа Ленца⁸⁰ (рис. 9) отметила значительное влияние температуры на величину стационарного тока, которое ошибочно объяснялось уменьшением отрицательного первичного тока. Гудден и Поль¹⁴⁰ предложили объяснение, основанное на влиянии объемного заряда положительных ионов; позднее это было подтверждено Ленцем⁵⁷. Этот резко выраженный температурный эффект в действительности обусловлен образованием положительного объемного заряда, благодаря

замедлению движения положительных ионов при этих низких температурах.

Образовавшийся объемный заряд при низких температурах достигал такой величины, что вполне компенсировал приложенное напряжение. Сужение и смещение полосы поглощения по направлению к более коротким длинам волн не было должным образом рассмотрено Ленцем. В последней работе, произведенной в лаборатории Поля, Ленц⁵⁷ смог показать, что при должном рассмотрении изменение в поглощении и образование нарушающих распределение потенциала пространственных зарядов „не зависит от начальной отрицательной части первичного тока до температур в -250°C “ Еще неизвестно также, меняются ли вольт-амперные характеристики с температурой. Измерения спектральной чувствительности, произведенные с кристаллами желтой каменной соли, указывают на то, что изменение фотоэлектрического тока происходит только в случае изменения оптического поглощения. Ленц³⁹ наблюдал, что когда электроны вводятся внутрь кристаллической решетки с помощью электронной пушки при различных температурах (до -250°C), то ток не зависит от температуры. Гудден¹⁸⁵ рассматривал это явление и утверждал, что положительная часть первичного тока в действительности обусловлена смещением положения положительных зарядов.

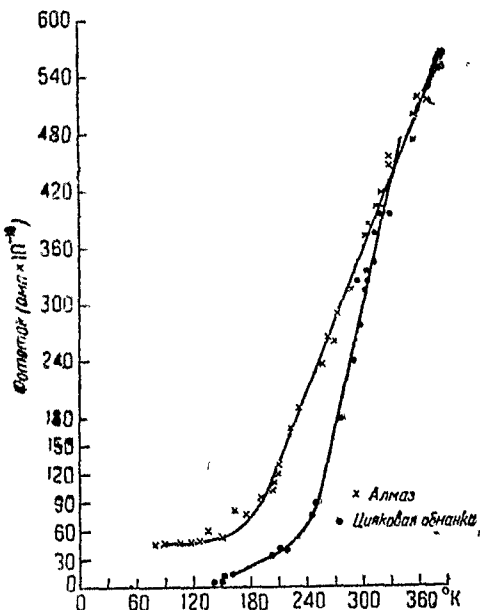


Рис. 9. Изменение фотоэлектрического тока с температурой.

Влияние магнитного поля на первичный ток

В 1916 г. Лукирский опубликовал результаты исследования эффекта Холла в желтой каменной соли, указывавшие на то, что электрический ток, возникающий в ней при освещении светом подходящей длины волны, является электронным по своей природе. Позднее, несколько расширенные опыты для изучения влияния магнитного поля на внутренний фотоэлектрический эффект были поставлены Ленцем³⁰ и Арсеньевой⁴¹. Измерения Ленца на цинковой обманке и алмазе показали, что ма-

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

Знак эффекта Холла менялся нормальным образом при изменении направления магнитного поля и соответствовал отрицательно заряженным носителям.

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

Измерения эффекта Холла, произведенные с токами, полученными при введении электронов внутрь кристаллической решетки с помощью электронной пушки, оказались идентичными с результатами, полученными при изучении фотоэлектрических токов. Эффект Холла, как было найдено, не зависит от температуры. Как указал Гудден,¹⁸ эти исследования интересны для изучения фотоэлектрического явления главным образом потому, что они доставляют лишнее доказательство того, что первичный ток является электронным.

Вторичные токи

Гудденом и Полем было показано, что явление внутреннего фотоэффекта перестает соответствовать вышеустановленным законам, когда напряжение или интенсивность света или, наконец, продолжительность освещения превосходят некоторые значения. Эффект перестает быть пропорциональным интенсивности света (или времени освещения), кривые спектрального распределения чувствительности зависят от напряжения и, наконец, с повышением напряжения фотоэлектрические токи достигают насыщения. Гудден и Поль⁹ приписали эти отклонения от простых закономерностей наличию так называемого „вторичного тока“.

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

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

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

Рис. 10 изображает влияние напряжения на кривые, „время освещения — количество электричества“ для отдельного кристалла ZnS и двух длин волн.

Для потенциала до 1000 В количество электричества было

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

же ток — вторым членом. Форма кривых спектральной чувствительности для вторичных токов зависит от приложенного напряжения (рис. 12, 13). Для отдельного кристалла киновари²³ (рис. 12) для напряжений до 100 V токи кажутся чисто первичными, дополнительные вторичные компоненты появляются при повышении напряжения и при 200 V, как будто бы преобладает вторичный ток. На рис. 13 приведены кривые спектральной чувствительности в координатах: ток — длина волны падающего света.

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

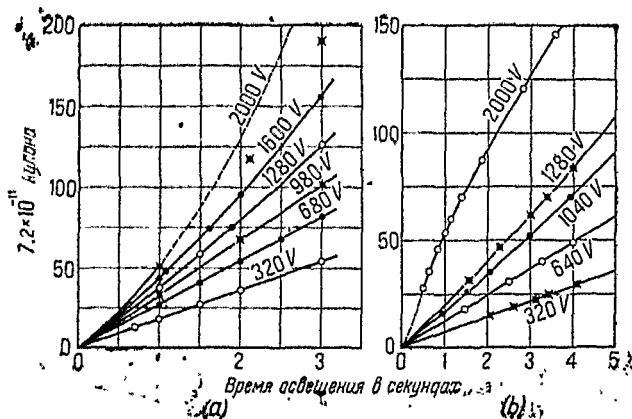


Рис. 10. Зависимость количества электричества от продолжительности освещения.

(а) Кристалл цинковой обманки, толщиной 1 мм, площадь освещаемой поверхности 1 см². Освещение светом с $\lambda = 4050 \text{ Å}$ интенсивностью $0,264 \cdot 10^{-7} \frac{\text{кал}}{\text{сек/см}^2}$. (б) 3130 Å интенсивностью $12,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{кал}}{\text{сек/см}^2}$.

освещения, тогда как для вторичных токов, как это видно из рис. 14 и 15, токи возрастают вначале приблизительно пропорционально времени, а затем, при увеличении времени освещения, наступает постепенное насыщение. Форма кривых, изображающая зависимость фотоэлектрического выхода от времени освещения, зависит от предыдущей истории материала. Рис. 14 изображает такие кривые, полученные при изучении вторичных токов в гриноките.² Нижняя кривая была получена первой, затем снимались последовательно средняя и верхняя кривые.

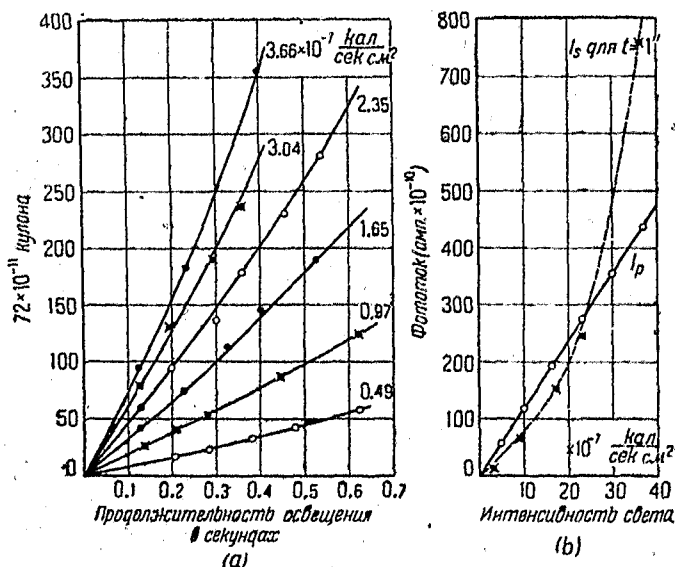


Рис. 11. Разделение первичного и вторичного токов в кристалле цинковой обманки.

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

(б) I_p — первичный ток, I_s — вторичный ток в зависимости от интенсивности света.

Поражает исключительное сходство между этими кривыми и кривыми, полученными для продажного селена и таллофидных элементов. Мы получали подобные же кривые для отдельных кристаллов металлического селена. На рис. 15 видно, как ток медленно возрастает со временем, достигает, наконец, предельной величины и затем медленно спадает при прекращении освещения²⁴.

Вторичный ток зависит как от способа освещения (поперечное или продольное), так и от длины волны света²³. Это изображено на рис. 16. Можно было ожидать из-за большого поглощения в поверхностных слоях, что вторичные токи будут особенно большими для случаев, изображенных на рис. 16, А и С; 16, А и D соответствуют случаям сильного поглощения света для

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

Он часто сопровождается постоянным уменьшением сопротивления кристалла. В своих прежних работах Гудден и Поль⁹ были склонны считать вторичный ток электролитическим по природе. Однако, судя по последним работам, они отказались от этого взгляда. По мнению автора, существующие данные недостаточны для развития теории вторичных токов. Часто бывает в случае проводимости диэлектриков, что настоящий перенос и отложение вещества дол-

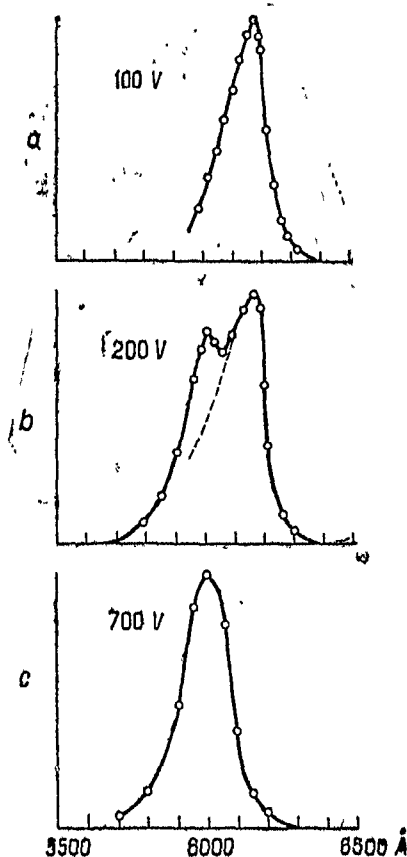


Рис. 12. Развитие вторичного тока с увеличением приложенного напряжения в монокристалле киновари. Масштаб по ординатам различен для кривых *a*, *b* и *c*. Толщина кристалла 1,35 мм.

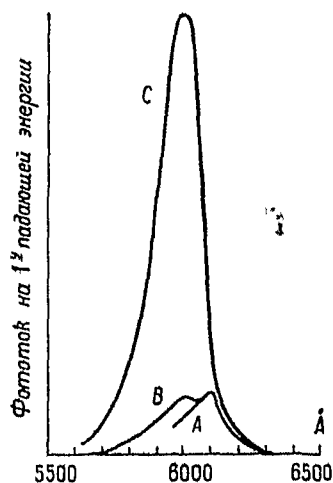


Рис. 13. Результаты, приведенные на рис. 12, в одном масштабе для различных приложенных напряжений.

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

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

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

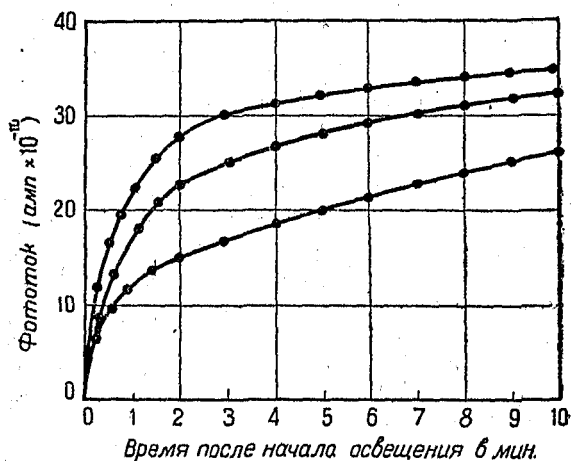


Рис. 14. Фотоэлектрический ток как функция продолжительности освещения для гринокита.

первичные же маскируются ими. Гудден и Поль часто утверждали, что междукристаллические границы препятствуют прохождению электронного тока, но облегчают прохождение электролитического тока (хорошо известно, что они ведут себя таким образом в обыкновенных электролитических проводниках).

Это, однако, не объясняет, почему первичные токи не наблюдаются в отдельных кристаллах серого металлического селена. Токи в этой модификации селена обладают теми же свойствами как для моно-, так и для поликристаллического состояния. Мы рассмотрим полупроводники в следующем разделе и попытаемся показать некоторые черты подобия между фототоками в них и вторичными токами в хороших изоляторах.

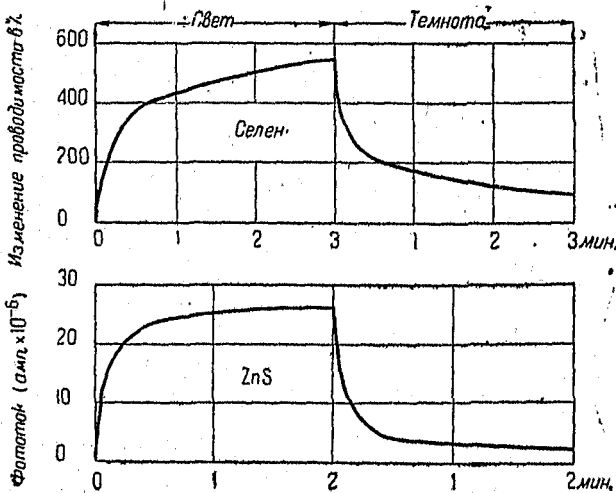


Рис. 15. Фототок как функция продолжительности освещения для селена и поликристаллического ZnS.

Внешнее сходство так резко выражено, что заставляет думать что токи, наблюдавшиеся до сего времени в полупроводниках, в действительности являются вторичными токами, рассмотренными в этом разделе.

Фотопроводимость в аллохроматических кристаллах

Иоффе и Рентген¹³ наблюдали, что солнечный свет оказывает значительное влияние на изменение проводимости каменной соли под действием рентгеновых лучей. Затем было установлено, что при облучении различных галогидных соединений щелочных металлов, как, например, каменной соли или сильвина, лучами Рентгена и последующем освещении их лучами видимого спектра, наблюдается резкое увеличение проводимости. Этот эффект находился в соответствии с другим: окрашиванием

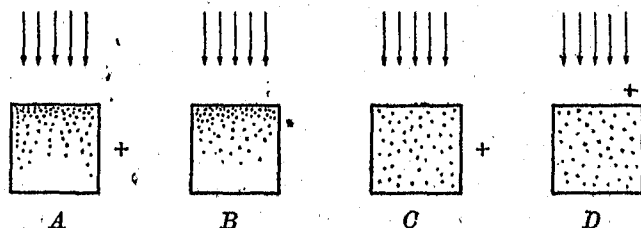


Рис. 16. Распределение абсорбционных центров. А и В — сильное поглощение, С и D — слабое поглощение света.

кристалла лучами Рентгена или под действием других агентов. Кристаллы принимали желтую окраску при умеренном освещении лучами Рентгена при комнатной температуре. Такая же окраска, по наблюдениям Ф. Гизеля и Зидентопфа⁴⁹, наблюдалась при обработке прозрачных кристаллов каменной соли в парах натрия. Это осуществляется помещением кристалла в нагретый закрытый сосуд, содержащий пары натрия. Диффузия паров внутрь кристаллической решетки и сопровождается окраской кристалла. Гольдштейн наблюдал, что подобная же окраска прозрачных кристаллов каменной соли вызывается и ультрафиолетовыми лучами. С тех пор было найдено, что кристаллы галогидных соединений какого-либо из щелочных металлов окрашиваются под действием любого из вышеперечисленных агентов, т. е. при освещении их ультрафиолетовыми лучами, лучами Рентгена, а также при обработке в парах элемента, который образует катионы исследуемой соли; при этом такие кристаллы становятся фоточувствительными и обладают идентичными оптическими и фотоэлектрическими свойствами⁴⁷. Такие кристаллы были названы (как я уже отметил выше), кристаллами второго рода или аллохроматическими кристаллами.

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

Также надо отметить, что для галоидных соединений щелочных металлов, энергия, соответствующая первой характеристичной полосе поглощения в крайней ультрафиолетовой области, хорошо совпадает с теоретическим значением энергии, необходимой для перемещения электрона от аниона к катиону^{82,71}. Галоиды серебра не обладают достаточно острыми характеристичными частотами для того, чтобы было возможно сделать подобное вычисление. Хорошо известно, что выцветание (bleaching) этих центров окрашивания сопровождается исчезновением их полосы поглощения. Спектр поглощения кристалла каменной соли после того как он обесцвечен, идентичен с спектром поглощения исходной бесцветной каменной соли, т. е. к кристаллу возвращаются исходные свойства. Это полное исчезновение полосы поглощения, обусловленной активными центрами, происходящими от освещения светом, не наблюдается для галоидных соединений серебра и таллия. Мы еще вернемся к этому вопросу позднее.

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

В первом случае было найдено простое соотношение между оптическим поглощением и фотоэлектрическими свойствами; для голубой каменной соли простой закономерности обнаружено не было⁴⁵. Мы еще вернемся в последующем разделе более детально к изучению этих центров и их отношения к скрытому фотографическому изображению. Рис. 17 изображает спектр поглощения и фотоэлектрический выход для кристалла каменной соли после освещения лучами Рентгена⁸³.

Сплошная кривая *E* изображает фотоэлектрический выход, а пунктирная кривая *a* изображает изменение константы поглощения в зависимости от длины волн.

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

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

поглощения со стороны длинных волн, и падает до неизмеримо малого значения внутри полосы; кривые же спектральной чувствительности для аллохроматических кристаллов совпадают с кривыми оптического поглощения. Изображенная на рис. 17 кривая спектрального распределения фотоэлектрической чувствительности слегка смещена по отношению к другой в направлении к более длинным волнам, что можно было ожидать на основании квантовых соотношений. (Арсеньева⁴¹, с другой стороны, такого смещения не обнаружила, но отметила полное совпадение кривых оптического поглощения с кривыми фотоэлектрической чувствительности. Гудден¹⁸⁶ думал, что такое несогласие обусловлено тем обстоятельством, что Арсеньева не приняла во внимание поглощение света коллоидальными частичками.)

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

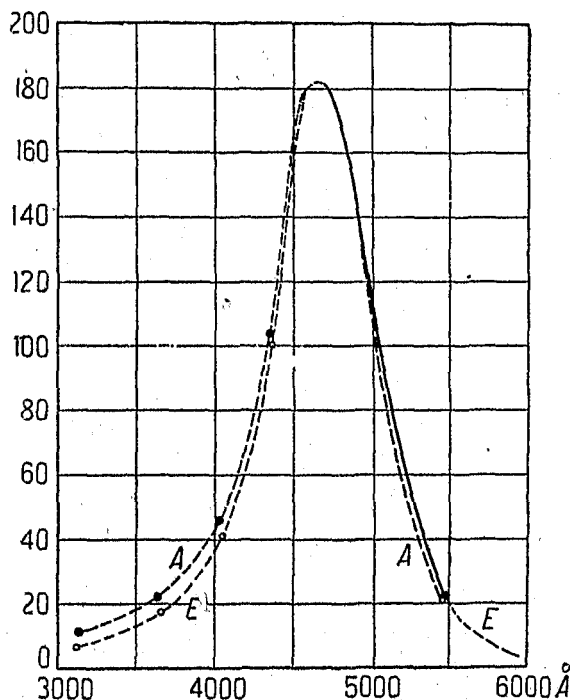


Рис. 17. Кривые спектрального распределения; E — фототока, A — коэффициента поглощения в желтой каменной соли.

чем через 10^{-4} сек. после начала освещения³¹. Первичный ток возрастает вначале пропорционально приложенной к кристаллу разности потенциалов, а затем наступает насыщение совершенно аналогично тому, что мы имели в случае идиохроматических кристаллов. Поля, необходимые для получения тока насыщения в каменной соли, освещенной лучами Рентгена, гораздо выше, чем для цинковой обманки или алмаза. Действительно, вплоть до 1928 года такое насыщение в ней получено не было; в этом же году Флехсиг⁵⁹ получил насыщение, применяя исключительно тонкие пластинки, вырезанные по плоскости спайности, из кристалла каменной соли (толщиной в 0,1 мм).

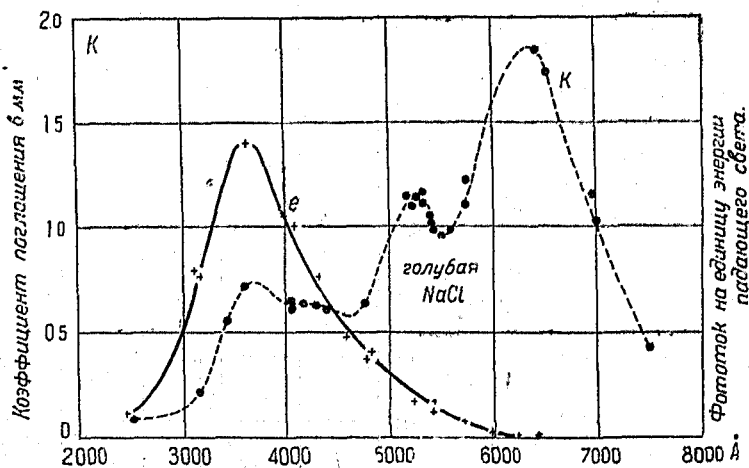


Рис. 18. Спектральное распределение фототока; e — коэффициента поглощения; K — в голубой каменной соли.

Более ранние исследования квантового выхода (quantum efficiency) в каменной соли (Джулай³⁸) дали для выхода значения $\sim \frac{1}{3000}$ эквивалентной величины, но так как эти измерения производились с напряжениями, при которых насыщение еще не было достигнуто, то было невозможно определенно решить: проходят ли электроны только $\frac{1}{3000}$ (среднее значение) всей толщины кристалла или же только часть поглощенного света идет на вырывание электронов. Напряжение насыщения, найденное Флехсигом, хорошо совпадало с значением, которое можно было ожидать из измерений Джулай*, так что это можно рассматривать как другую проверку закона Эйнштейна. Этот результат позволяет все до сих пор изученные процессы

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

объединить одной общей схемой, не считающейся с природой активных центров. Опыты, опубликованные Подашевским^{62,64}, показали, что фототок уменьшается с увеличением пластической деформации. Это явление сопровождается смещением положения максимума и длинноволновой части кривой спектральной чувствительности по направлению к более длинным волнам. Если деформирующая нагрузка удаляется, то распределение спектральной чувствительности постепенно, в течение немногих дней, возвращается к своему прежнему состоянию. Для каменной соли с включенными частичками натрия коллоидальных размеров уже не существует простой связи между оптическим поглощением и фоточувствительностью. Рис. 18 изображает полную кривую поглощения и кривую фотоэлектрической чувствительности для голубой каменной соли⁴⁵ (содержащей субмикроскопические частички натрия). Гудден и Поль предполагают, что поглощение света ведет не только к вырыванию валентных электронов, но и к нагреванию кристалла. Это, кажется, можно считать правдоподобным объяснением отсутствия полного сходства между спектром поглощения и кривой фотоэлектрической чувствительности.

Сходство между кривыми спектральной чувствительности для внешнего фотоэффекта для металлического натрия и кривыми для внутреннего фотоэффекта для голубой каменной соли настолько поразительно, что приводит к мысли о связи между этими двумя кривыми⁶¹. Было найдено, что если после первого освещения кристалла освещать его светом с более длинными волнами, то не наблюдается дополнительного течения зарядов.

Различные стадии прохождения первичных токов в кристаллах окрашенной каменной соли очень ясно иллюстрируются измерениями, произведенными при различных температурах и интенсивностях света, как показано на рис. 19 и 20³⁵. Эти измерения

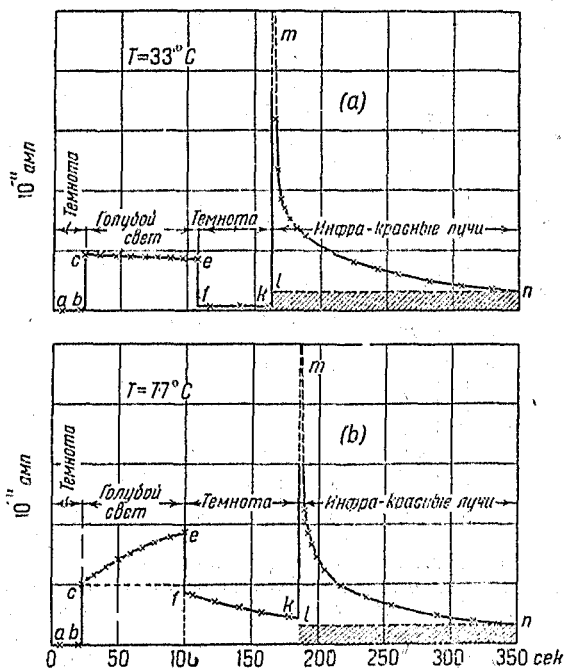


Рис. 19. Фототок в каменной соли при 33°C и 77°C . Малая интенсивность света.

ния были сделаны при трех различных температурах и для двух интенсивностей освещения. Участок кривой *bc* на рис. 19, *a* соответствует внезапному скачку отрицательной части первичного тока в начале освещения, после чего наступает течение тока через кристалл. Легкое спадание тока связано с медленным образованием положительного пространственного заряда. К концу периода освещения ток падает до нового значения *f*. В темноте через кристалл течет ток *fk*, который является положительным первичным током. При освещении инфракрасными лучами большая часть положительных зарядов смещается к катоду. Косо заштрихованная площадь соответствует течению этого тока, который можно наблюдать значительное время при этой температуре. Рис. 20, *b*, изображает подобные же измерения, но проведенные при температуре в 77°C . Ток в начале освещения достигает приблизительно того же значения, как и в предыдущем случае (33°C). Однако ток постепенно воз-
растает вследствие

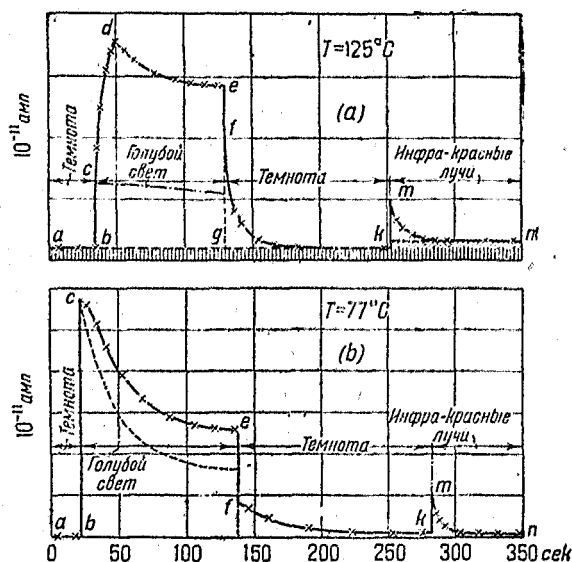


Рис. 20. Фототок в каменной соли; *a* — при 125°C (малая интенсивность освещения), *b* — при 77°C (большая интенсивность освещения).

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

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

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

Возбуждение кристалла и положительный первичный фотоэлектрический ток

Рентген и Иоффе¹³ в своих ранних исследованиях нашли, что кривые спектрального распределения чувствительности желтой каменной соли, окрашенной при освещении лучами Рентгена, зависят от порядка, в каком производятся измерения. Когда измерения делаются последовательно все с более и более длинными волнами, тогда максимум кривой ниже и притом сильнее растянут по направлению к красным лучам, чем когда измерения производятся с последовательно уменьшающимися по длине волнами. Это особое явление можно объяснить на основании данных Гуддена и Поля. Кривые, построенные на основании измерений поглощения света в желтой каменной соли, меняются совершенно таким же образом, как и кривые спектральной чувствительности по данным Рентгена и Иоффе.

Кривая 1 на рис. 21, *a* изображает кривую поглощения для кристалла каменной соли, построенную на основании ряда измерений при различных длинах волн, с освещением кристалла инфракрасным светом в промежутке между каждой парой измерений¹⁴. Предполагается, что инфракрасный свет возвращает кристалл к так называемому „нормальному состоянию“. Когда, однако, измерения производятся с указанной длиной волны с периодом освещения, отвечающим частоте близкой к высокочастотному концу индуцированной полосы абсорбции, — получается кривая 2 вышеуказанного рисунка.

Кривые 1 и 2 на рис. 21, *b*, относящиеся вместо коэффициента поглощения к фотоэлектрическому эффекту, получены таким же образом. Изменение состояния кристалла под действием видимого или ультрафиолетового света, сказывающееся на измене-

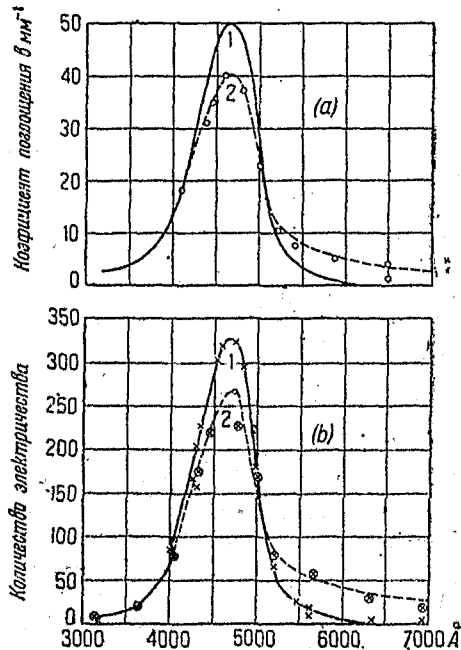


Рис. 21. Спектральное распределение фототока и поглощения в каменной соли.

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

Недостатки кристалла и нагревание кристаллов влияют на поглощение света в большинстве случаев так же, как и возбуждение. Флехсиг⁴³ нашел, что синтетические кристаллы каменной соли обладают гораздо более широкой и плоской (flatter) полосой поглощения, чем натуральные кристаллы.

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

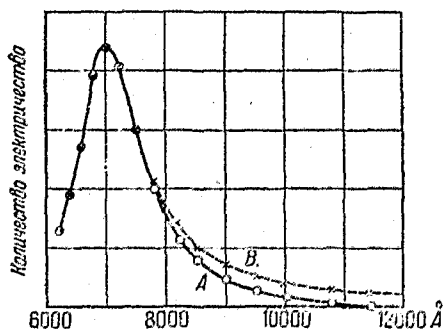


Рис. 22. Спектральное распределение фототока в красной изолирующей модификации селена; A — нормальное состояние, B — „возбужденное“ состояние.

коэффициентов поглощения из кривых 1 и 2 (рис. 21, а), является также функцией температуры, — чем ниже t , тем больше достижимое возбуждение. Возбуждение наблюдалось на целом ряде галоидных соединений щелочных металлов; у галоидных соединений серебра и таллия оно не наблюдается⁷⁶. Исследование действия возбуждения на поглощение в идиохроматических кристаллах производилось только с алмазом в области длинноволновой части полосы поглощения и к тому же очень не полно. Поглощение этой спектральной области увеличивается при возбуждении по тому же закону, как и в случае галоидных соединений щелочных металлов. Измерениям внутри полосы поглощения мешают экспериментальные трудности. В красной изолирующей модификации селена возбуждение увеличивает чувствительность (рис. 22) к длинным волнам, подобно тому, что мы имеем в случае желтой каменной соли; в остальной же части кривой спектральной чувствительности никакого заметного изменения не обнаруживается³⁴.

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

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

Возбуждение, можно думать, возникает из-за нарушения внутренней структуры кристалла, обусловленного вырыванием электронов поглощаемым светом⁴⁴. Когда свет вырывает из активного центра электрон, то электрон под действием приложенного электрического поля начинает двигаться через кристаллическую решетку; если поля нет, то электрон, возможно, продвигается на некоторое расстояние от активного центра за счет энергии, полученной от поглощенного фотона. Когда кристалл достаточно свободен от неоднородностей (от несовершенных мест), то при высоких напряжениях достигается, наконец, ток насыщения, как было описано в предыдущем разделе, и электроны покидают кристаллы. Центры при этом заряжаются положительно. Полоса поглощения должна при этом сдвинуться по направлению к более коротким длинам волн, если представить себе, что центры остаются заряженными положительно. Принимая во внимание тот факт, что область поглощения не сдвигается в этом ожидаемом направлении, предполагают, что центры теряют свой положительный заряд, возвращаясь при этом, более или менее, в их первоначальное состояние. Гудден и Поль считают, что потеря положительного заряда центром заключается в захвате электрона от соседнего иона или атома. Эти процессы продолжаются затем до тех пор, пока центры не попадают в сферу сильного влияния положительных зарядов, находящихся в непосредственном соседстве с ними, и таким образом получают возможность поглощать свет с меньшей частотой, чем это было возможно до сих пор.

Это должно бы сказаться на расширении и увеличении поглощения в области адсорбции со стороны длинных волн. Пока

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

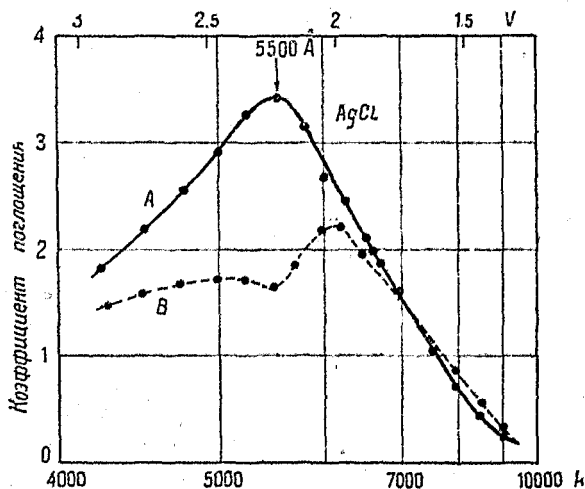


Рис. 23. Спектр поглощения окрашивающих центров в AgCl ; А — нормальная адсорбционная кривая; В — поглощение после освещения интенсивным светом с $\lambda = 5500 \text{ \AA}$.

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

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

Окрашивающие центры в аллохроматических кристаллах. Фотографическое скрытое изображение

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

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

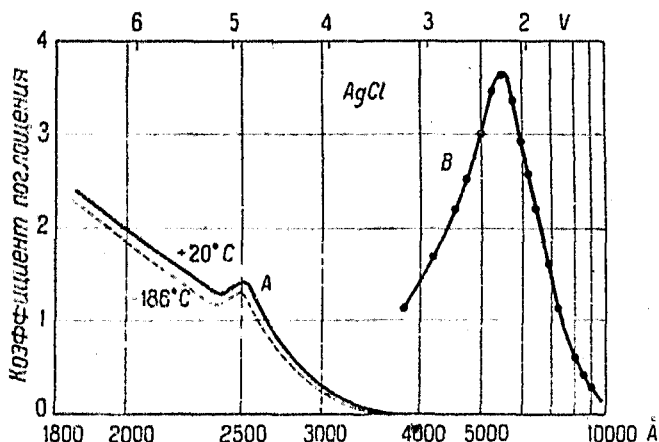
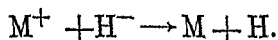


Рис. 24. Спектр поглощения AgCl ; *A* — характеристическая полоса поглощения, коэффициент поглощения порядка 10^{-5} мм^{-1} ; *B* — индуцированная полоса поглощения, максимальное значение коэффициента поглощения порядка $0,1 \text{ мм}^{-1}$.

внутри полосы поглощения введенных центров, способен обесцвечивать все центры: в случае галоидов серебра свет какой-либо частоты обесцвечивает только часть центров.

Лучше всего это представлено на рис. 23. Сплошная линия *A* представляет поглощение окрашивающих центров⁷⁵. После освещения интенсивным пучком света с длиной волны в 5500 Å поглощение AgCl значительно изменяется в области, близкой к этой длине волны, не меняясь заметно в других частях полосы поглощения. Это показано пунктирной кривой *B*. Обесцвечивание введенных центров в некоторых галоидных соединениях серебра протекает очень трудно благодаря частичному совпадению областей характеристического поглощения неокрашенного кристалла с областью поглощения окрашивающих центров, так что свет одного и того же состава одновременно обесцвечивает и окрашивает вещество. Рис. 24 иллюстрирует такое частичное совпа-

дение (перекрывание) двух областей поглощения для хлористого серебра ⁷⁶. Галоидные соединения серебра в противоположность галоидным соединениям щелочных металлов не обладают резко выраженным характеристическим максимумом поглощения. Образование центров под действием света состоит в переносе электрона от отрицательного к положительному иону в кристаллической решетке. Это можно представить следующей схемой:



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

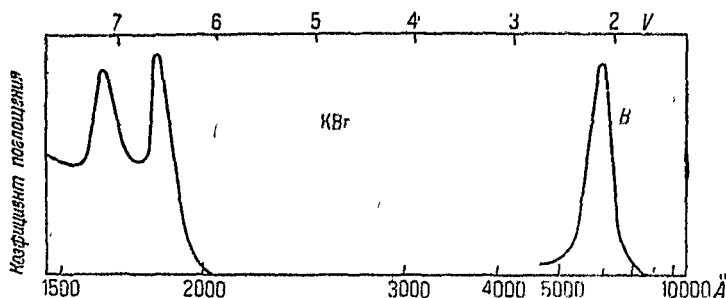


Рис. 25. Спектр поглощения KBr; A — характеристичная полоса поглощения, B — индуцированная полоса поглощения.

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

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

стической областью поглощения и таковой же скрытого изображения в AgCl ясно выраженное различие между положением этих двух областей для KBr ⁸². Это, однако, является характерным вообще для галоидных соединений щелочных металлов. Удивительные результаты, приведенные на рис. 26, были получены при освещении предварительно „окрашенного“ кристалла KBr светом, длина волны которого лежит в полосе поглощения скрытого изображения. Кривая OAB построена на основании баллистических измерений количества электричества как функции продолжительности освещения для свежеекрасненного кристалла KBr . Измерения, полученные при последующем освещении тем же светом, приведены в виде кривой OC . Участок OA на кривой OAB обусловлен, как можно думать, разрушением центров, предварительно образованных освещением ультрафиолетовыми лучами, участок AB и кривая OC обусловлены одновременным образованием и разрушением центров.

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

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

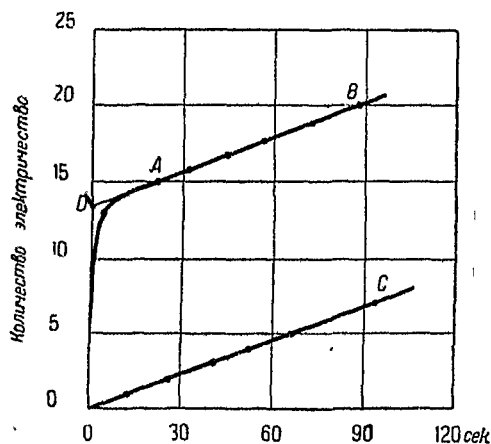


Рис. 26. Фототок в KBr как функция продолжительности освещения.

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В годы от 1900 до 1917 было обнаружено, что громадное число неорганических и органических твердых веществ обладают фоточувствительностью, имеющей характер подобный фоточувствительности селена. Среди более или менее простых неорганических соединений следует назвать стибнит (Sb_2S_3), нодистую ртуть (HgJ_2), молибденит (MoS_2), закись меди (Cu_2O), висмутит (Bi_2S_3), аргентит (Ag_2S), галогенные соединения серебра и таллия и иод; кроме того, многие сложные металлические сульфиды, карбонаты, а также конкурента селеновому фотоэлементу — таллофид. Все исследования были выполнены на поликристаллических веществах; первичный ток, рассмотренный

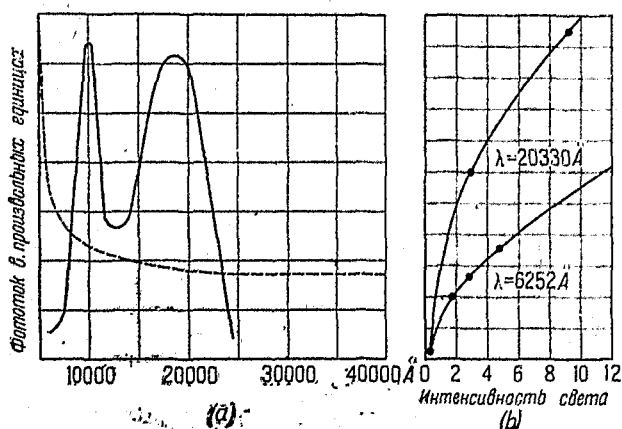


Рис. 27. Спектральное распределение фототока и поглощения в минерале молибденита; *a* — фототок; — поглощение, *b* — фототок как функция интенсивности света.

селена является фоточувствительной и обладает фотоэлектрическими свойствами, позволяющими отнести ее к группе изоляторов, заключающей алмаз, цинковую обманку и т. д. Однако это не оправдывает последнего утверждения Иоффе¹, что фотопроводимость в серой металлической модификации селена в значительной мере развита. Это исследование полупроводников имеет интерес для этого раздела, главным образом, вследствие резко выраженного сходства их фотоэлектрических характеристик со вторичными токами, рассмотренными в предыдущем разделе. Это всего лучше видно из обширных исследований, произведенных Кобленцем и его сотрудниками в „Bureau of standards U. S. A.“. Рис. 27, *a* показывает результаты, полученные для минерала молибденита (MoS_2)^{108, 109, 107}. Фотоэлектрический ток медленно возрастает при переходе от глубокой инфракрасной части спектра к более коротким волнам.

в предыдущих разделах, не был наблюдаем, вероятно из-за загрязненности и неоднородности веществ. (Очень большое число исследований, посвященных изучению серой металлической модификации селена (около 2000 работ), не внесли понимания соответствующих процессов. Это досталось на долю Гуддена и Поля, которые открыли, что красная изолирующая модификация

Это напоминает поведение первичных токов, наблюдаемых в идиохромахических кристаллах изоляторов. Оптическое поглощение, простирающееся и в инфракрасную область спектра, приписывается электронной темновой проводимости этого вещества. Рис. 27, *b* изображает изменение фотоэлектрического тока с интенсивностью света для двух длин волн. Интересно отметить, что чем больше длина волны падающего света, тем зависимость между фотоэлектрическим током и интенсивностью света ближе к прямой пропорциональности. Рис. 28, *a* показывает изменение фотоэлектрического тока как функции продолжительности освещения для волн различной длины в MoS_2 . Сходство наиболее резко выражено между этими кривыми и кривыми для серого металлического селена и поликристаллического ZnS . Рис 28, *b*, иллюстрирует влияние температуры и приложенного напряжения на кривые спектральной чувствительности для кристаллов MoS_2 . Во многих из этих исследований приходилось сталкиваться со значительной темновой проводимостью. Напряжения при различных температурах менялись для того, чтобы получать темновые токи равных величин. Эта процедура до некоторой степени маскировала влияние температуры на кривые спектральной чувствительности. Кривые вполне ясно показывают произвол в выборе значений тока. (Они имеют сходство с кривыми, приведенными в разделе, трактующем о вторичных токах в изоляторах. Электрические токи, возникающие при освещении веществ, идентифицировались Гудденом и Полем с вторичными токами. Кривая фотоэлектрической отдачи не может рассматриваться как физическая константа вещества, так как она является

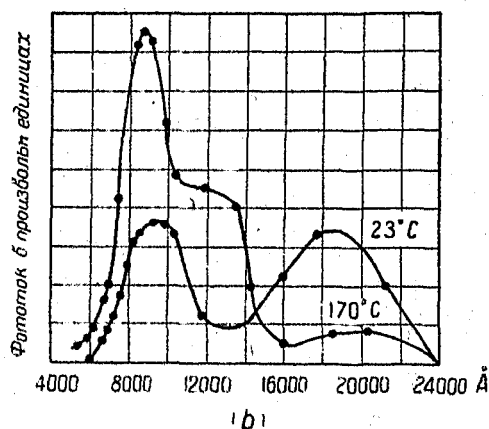
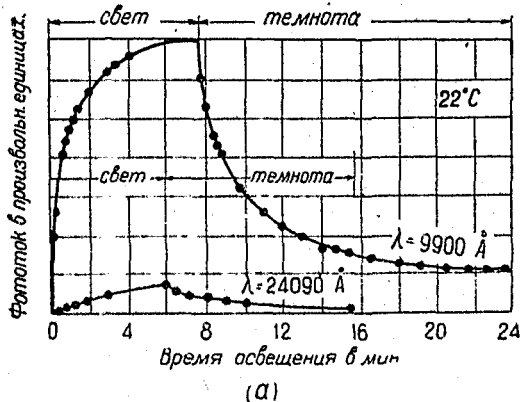


Рис. 28. Молибденит; *a* — фототок в зависимости от продолжительности освещения, *b* — спектральное распределение фотоэлектрической чувствительности при 23° и 170° С.

функцией его истории так же, как и интенсивности света, температуры и приложенного напряжения. Измерения, произведенные сначала Пфундом²⁵, а затем Кобленцом¹¹⁵ с закисью меди, показали, что это вещество следует отнести к полупроводникам, дающим только вторичные фотоэлектрические токи. Недавно, однако Гудден⁸⁷ опубликовал измерения, произведенные в лаборатории в Эрлангене, которые показали, что фотоэлектрические токи, получаемые в тех же условиях, обладают характеристиками, свойственными первичным токам.

Опубликованные измерения фотоэлектрического тока в иодистой ртути^{86, 118, 119, 120} показали, что в этом случае наблюдаются только вторичные токи. Однако, последние данные автора для отдельных кристаллов HgJ_2 указывают на то, что, когда приняты меры для исключения поверхностной проводимости, тогда наблюдаются первичные фототоки.

Селен (металлическая модификация)

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

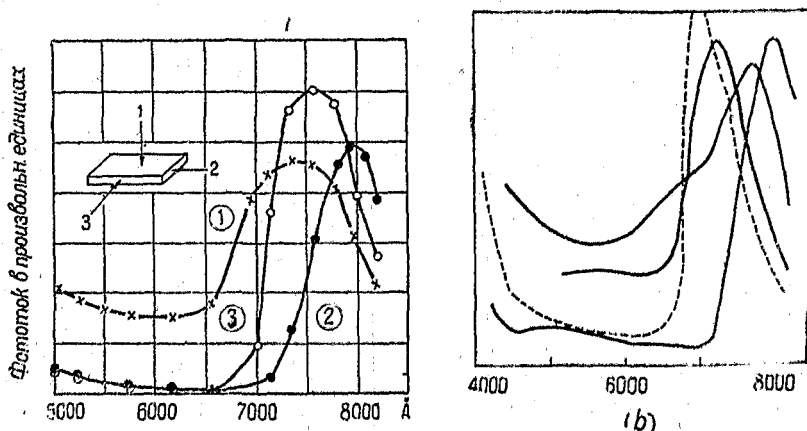


Рис. 29. Распределение фотоэлектрической чувствительности по спектру для монокристалла металлического селена; *a* — зависимость фототока в монокристалле селена от направления освещения, *b* — кривые спектральной чувствительности для ряда монокристаллов.

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

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

Передающее действие

Броун⁸⁸⁻⁹⁰ наблюдал, что если монокристалл селена поместить между электродами и включить электроды последовательно с батареей и гальванометром, то при освещении той части кристалла, которая выдается за электроды, все же наблюдается изменение проводимости кристалла в части, лежащей между электродами. Фотоэлектрические характеристики этого так называемого „transmitted effect“ идентичны с кривыми, изображающими нормальное изменение проводимости селена при освещении его между двумя электродами. Обширные поиски не обнаружили существования этого таинственного эффекта в других фоточувствительных веществах. Это привело Гуддена¹³⁵ к сомнению о его наличии вообще. Я повторял и подтвердил наблюдения Броуна на гексагональных монокристаллах селена около 2 см длиной. Общая радиация от вольфрамовой лампы падала на малую часть кристалла на расстоянии около 10 мм от внешнего края электродов. Исследования фотоэлектрического выхода (response) как функции интенсивности света, проведенное на многих кристаллах, показало, что фотоэлектрический ток пропорционален интенсивности света, в то время как для других кристаллов он пропорционален корню квадратному из интенсивности падающего света. Я не был в состоянии найти причину этих противоречивых результатов.

Возникновение электродвижущей силы в полупроводниках, при освещении

Возникновение электродвижущей силы, возбуждаемой светом в фоточувствительных полупроводниках, сопровождаемое изменением сопротивления полупроводника, наблюдалось за последние несколько десятилетий у многих веществ. Адамс и Дай¹³ отметили, что при освещении места контакта кусков Pt и Se¹⁷

соединенных последовательно с гальванометром (без батарей) в системе возникает электрический ток. Подобный же эффект наблюдается как в различных продажных селеновых элементах, так и в отдельных кристаллах металлической модификации Se. Другие вещества обнаруживают такие же свойства; например, можно назвать молибденит $[\text{MoS}_2]$, аргентит (Ag_2S) , акантит (Ag_2S) Cu_2S , Cu_2O , PbS , алмаз.

Грондаль и Гейгер^{147,148}, как кажется, являются первыми, наблюдавшими возникновение электродвижущей силы при освещении меднозакисных выпрямителей со стороны записи меди. Освещение вызывает течение электрического тока, когда основная медь соединена последовательно с малоомным гальванометром и вспомогательным электродом на поверхности Cu_2O , без внешнего источника потенциала. Рис. 30 изображает схематически выпрямитель и схему соединений.

Возникновение электродвижущей силы в Cu_2O -выпрямителе было тщательно исследовано Шоттки^{150,151,154,161}, Ауэрсом^{149,177}, Кершбаумом^{149,152,178}, и их сотрудниками, а также Ланге^{151,159}, Перукка, Даглио^{153,172}, Тейхманном¹⁵⁸ и другими.

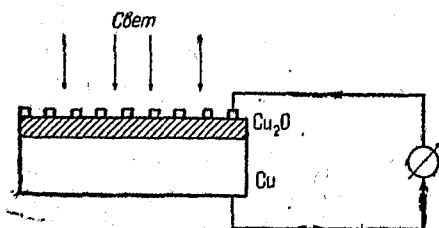


Рис. 30. Схема вентиляльного меднозакисного фотоэлемента. Проволочная сетка, обозначенная на рисунке маленькими прямоугольниками, образует вспомогательный электрод на поверхности Cu_2O . Стрелки указывают направление движения электронного тока во внешней цепи.

Фотоэлементы образуются окислением поверхности маленьких медных пластинок. (Кислительный процесс приводит к образованию Cu_2O — с внешним слоем CuO . Окись меди, затем, удаляется с поверхности Cu_2O путем растворения в подходящем растворе, оставляя прозрачный слой красной Cu_2O на основной меди. Электрод на поверхности Cu_2O обычно состоит из тонкой прозрачной металлической пленки, или из проволочной сетки или, наконец, спирали. Токи, получаемые при

освещении, варьируют по величине от 10^{-4} до 10^{-5} A lin.

Шоттки^{150,151,149} и его сотрудники заключили на основании изучения фотоэлектродвижущей силы и выпрямления, что на границе между основной медью и Cu_2O существует какой-то чрезвычайно тонкий слой, обуславливающий возникновение как фотоэлектродвижущей силы, так и выпрямительного эффекта. Этот „запорный слой“ („blocking layer“ „Sperrschicht“) препятствует электронам проходить по направлению от Cu_2O к металлу меди, но позволяет им сравнительно легко проходить в противоположном направлении. Различие в кажущемся сопротивлении запорного слоя для прохождения электронов в двух противоположных направлениях ведет к выпрямлению электрического тока. Опыты привели к удивительному результату,

заключающемся в том, что поток электронов, возникающий при освещении, без приложения внешней электродвижущей силы, противоположен току электронов в пропускающем направлении при употреблении элемента как выпрямителя. При освещении поверхности Cu_2O (слой Cu_2O достаточно тонок для того, чтобы свет мог проникнуть через него до заборного слоя) электроны текут от окиси меди в медь. Возникающий вследствие этого фотоэлектрический ток прямо пропорционален интенсивности света. Если оба электрода не замкнуты через внешнюю цепь, то образующаяся электродвижущая сила не пропорциональна интенсивности падающего света. Это показано на рис. 31, где представлена

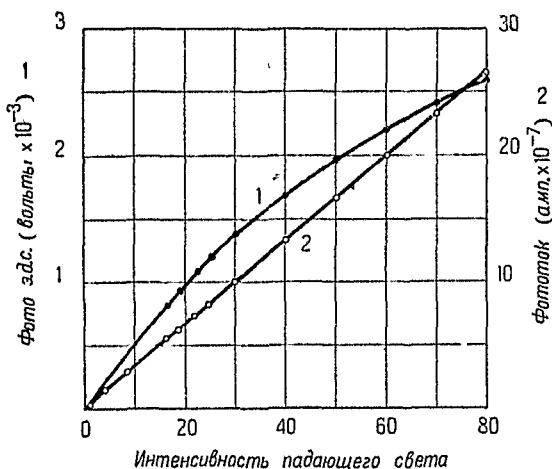


Рис. 31. Зависимость фотоэлектродвижущей силы и фототока от интенсивности света для вентильного медноокисного фотоэлемента (с тыловым эффектом).

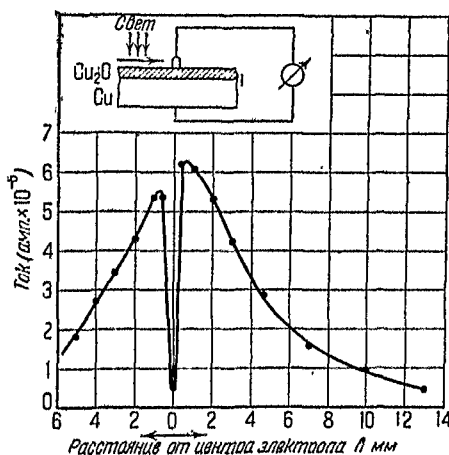


Рис. 32. Зависимость фототока от положения пучка падающего света по отношению к вспомогательному электроду.

сти Cu_2O . Это изменение фототока в зависимости от расстояния освещаемой области от электрода было связано с утечкой

зависимость фотоэлектрического тока (без внешней батареи) и фотоэлектродвижущей силы (для замкнутой цепи) от интенсивности света для тылового медноокисного фотоэлемента (будет определено позднее). Объяснение явления дано Ауэрсом и Кершбаумом¹⁴⁹, которые показали, что если элемент рассматривать как эквивалентный полюс тока, а не источник напряжения, то наблюдаемые характеристики легко объяснимы. Рис. 32 показывает изменение фотоэлектрического тока при движении светового пучка по поверхности Cu_2O ¹⁵¹. Ток увеличивается при приближении светового пучка к маленькому золотому электроду на поверхности

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

Вольт-амперные характеристики меднозакисного элемента в темноте и при освещении показаны на рис. 33. Различие в значениях электронного тока в двух случаях делается тем меньше, чем более положительным становится электрод на Cu_2O ¹⁴⁹.

Можно думать, что это обусловлено увеличением изменения в проводимости Cu_2O под действием света; фотоэлектродвижущая

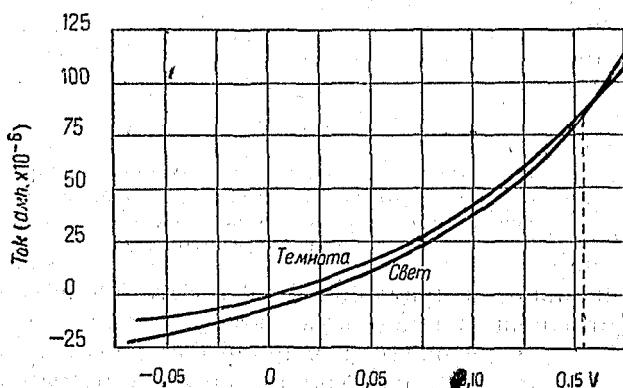


Рис. 33. Вольт-амперные характеристики для меднозакисного фотоэлемента.

сила преобладает до тех пор, пока приложенное напряжение мало.

Элементы, рассмотренные до сих пор в этом параграфе, были так называемые фотоэлементы с тыловым эффектом. В этих элементах фотоэффект происходит на границе Cu_2O — Cu и связан с гипотетическим зазорным слоем. Дюме и Шоттки

нашли, что освещение поверхности Cu_2O , покрытой прозрачной металлической пленкой, вызывает электронный ток, текущий от Cu_2O в эту поверхностную пленку; т. е. имеющий направление, противоположное направлению электронного тока в элементах с тыловым фотоэффектом. Было найдено, что величина фототока на единицу световой энергии увеличивается в том случае, если перед нанесением металлического электрода Cu_2O протравливается каким-либо подходящим агентом. Этот фотоэлектрический процесс возникает в переходном слое между Cu_2O и металлической пленкой. Элементы с таким эффектом называются фотоэлементами с фронтальным эффектом¹⁵⁴. В селеновом элементе, недавно описанном Бергманом¹⁵⁴, наблюдается только фронтальный фотоэффект. Эти элементы изготавливаются так: селен наносится (разбрызгиванием) на маленькие железные диски и затем покрывается распылением прозрачным слоем золота или серебра; селен должен быть предварительно переведен в фоточувствительную металлическую модификацию. Электроны текут от селена к распыленной металлической пленке. Кривые зависимости

фотоэлектродвижущей силы и фототока от интенсивности света качественно такие же как и для меднозакисных фотоэлементов. Дембер^{186,189} недавно опубликовал измерения с большими отдельными кристаллами минерала куприта (Cu_2O), которые, как кажется, указывают на то, что направление падающего светового пучка по отношению к электроду определяет полярность электродвижущей силы. Бергман^{179,181} с тех пор опубликовал свои исследования над целым рядом фоточувствительных полупроводников, у которых также наблюдался этот эффект.

Дембер¹⁸⁸, обсуждая свои результаты, указывает на то, что возникновение фотоэлектродвижущей силы не может полностью быть объяснено наличием запирающего слоя и что следует искать других причин.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Лукирский, «Ж. Р. Ф. Х. О.», 1916 (A. F. Ioffé, «The physics of Crystals», New York, McGraw-Hill, 1928).
2. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Beobachtungen an isolierenden Metallsulfiden, «Zs. Physik», **2**, 361, 1920.
3. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Beobachtungen an Zinksulfiden, «Zs. Physik», **2**, 181, 1920.
4. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Leitfähigkeit und Phosphoreszenz, «Zs. Physik», **3**, 98, 1920.
5. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Diamanten, «Zs. Physik», **3**, 123, 1920.
6. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinksulfidphosphoren, «Zs. Physik», **4**, 206, 1921.
7. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinkblende, «Zs. Physik», **5**, 176, 1921.
8. B. Gudden u. R. Pohl, Ein Vorlesungsversuch über lichtelektrische Leitfähigkeit von Isolatoren, «Zs. Physik», **5**, 387, 1921.
9. B. Gudden u. R. Pohl, Über den zeitlichen Anstieg der lichtelektrischen Leitfähigkeit, «Zs. Physik», **6**, 248, 1921.
10. B. Gudden u. R. Pohl, Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit, «Zs. Physik», **7**, 65, 1921.
11. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitfähigkeit «Phys. Zs.», **22**, 529, 1921.
12. P. P. Koch u. F. Schrader, Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber, Bromsilber und Iodsilber, «Zs. Physik», **6**, 127, 1921.
13. W. C. Röntgen, Über die Elektrizitätsleitung in einigen Kristallen und über den Einfluss einer Bestrahlung darauf, «Ann. d. Physik», **64**, 1, 1921.
14. H. Rose, Über die lichtelektrische Leitfähigkeit des Zinnobers, «Zs. Physik», **6**, 174, 1921.
15. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Leitfähigkeit in weiterem Zusammenhang, «Phys. Zs.» **23**, 417, 1922.
16. B. Gudden u. R. Pohl, Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Diamanten, «Zs. f. techn. Physik», **3**, 199, 1922.
17. M. Levi, On Photoelectric Conductivity of Diamond and Other Fluorescent Crystals, «Proc. Trans. Roy. Soc.», Canada, **16**,—III,—241, 1922.
18. J. Eggert u. W. Noddack, Zur Prüfung des Photochemischen Äquivalentgesetzes an Trockenplatten, «Zs. Physik», **20**, 299, 1923; **21**, 264, 1924.
19. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Wirkung und Leitung in Kristallen, «Zs. Physik», **16**, 170, 1923.
20. B. Gudden u. R. Pohl, Lichtelektrische Leitung und Chemische Bindung, «Zs. Physik», **16**, 42, 1923.

21. B. Gudden u. R. Pohl, Neuere Beobachtungen über den Zusammenhang elektrischer und optischer Erscheinungen, «Naturwiss.», 11, 348, 1928.
22. B. Gudden u. R. Pohl, Das Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung, «Zs. Physik», 17, 331, 1923.
23. B. Gudden u. R. Pohl, Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Zinnober, «Zs. Physik», 18, 199, 1923.
24. W. Heintze, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Cerussit und Senarmontit, «Zs. Physik», 15, 339, 1923.
25. F. Peter, Über Brechungsindizes und Absorptionskonstanten des Diamanten, zwischen 644 u. 226m μ , «Zs. Physik», 15, 858, 1923.
26. J. Bingel, Über lichtelektrische Wirkung in Steinsalzkristallen, «Zs. Physik», 21, 229, 1924.
27. P. L. Bailey, Coloration of the Alkali Halides by X-Rays, «Phys. Rev.», 24, 495, 1924.
28. B. Gudden u. R. Pohl, Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen, «Zs. Physik», 30, 14, 1924.
29. B. Gudden u. R. Pohl, Über elektrische Leitfähigkeit bei Anregung und Lichtemission von Phosphoren, «Zs. Physik», 21, 1, 1924.
30. H. Lenz, Über den Hall-Effekt des lichtelektrischen Primärstromes bei isolierenden Kristallen, «Phys. Zs.», 25, 435, 1924.
31. W. Flechsig, Zur Kenntnis des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen, «Zs. Physik», 33, 372, 1925.
32. A. Frum, Zur lichtelektrischen Leitung und Phosphoreszenz von NaCl-Kristallen, Dissert. Göttingen, 26, 1925.
33. Z. Gyulai, Zur lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen «Zs. Physik», 31, 296, 1925.
34. B. Gudden u. R. Pohl, Über lichtelektrische Leitung in Selen, «Zs. Physik», 35, 243, 1925.
35. B. Gudden u. R. Pohl, Über den lichtelektrischen Primärstrom in NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 31, 651, 1925.
36. B. Gudden u. R. Pohl, Zur lichtelektrischen Leitung bei tiefen Temperaturen, «Zs. Physik», 34, 249, 1925.
37. Z. Gyulai, Zum Absorptionsvorgang in lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 33, 251, 1925.
38. Z. Gyulai, Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 32, 103, 1925.
39. H. Lenz, Über den Durchgang von Elektronen durch lichtelektrisch empfindliche Kristallen, «Ann. d. Physik», 77, 449, 1925.
40. B. Gudden u. R. Pohl, Zur Kenntnis des Elektronenleitung in Kristallen, «Phys. Zs.», 26, 481, 1925.
41. A. Arsenjewa, Über die lichtelektrische Leitfähigkeit im Steinsalz, «Zs. Physik», 37, 701, 1926.
42. R. Pohl u. E. Rupp, Über Alkalihalogenidphosphore, «Ann. d. Physik», 81, 1161, 1926.
43. W. Flechsig, Zur Lichtabsorption in verfarbten Alkalihalogeniden, «Zs. Physik», 36, 605, 1926.
44. B. Gudden u. R. Pohl, Über den scheinbaren Antagonismus kurzer und langer Wellen bei der inneren lichtelektrischen Wirkung, «Zs. Physik», 37, 881, 1926.
45. Z. Gyulai, Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkristallen, «Zs. Physik», 35, 411, 1926.
46. Z. Gyulai, Über den Vorgang der Erregung bei der Lichtabsorption in Kristallen, «Zs. Physik», 39, 636, 1926.
47. Z. Gyulai, Zur additiven Färbung von Alkalihalogenidkristallen, «Zs. Physik», 37, 889, 1926.
48. R. Hilsch u. R. Ottmer, Zur lichtelektrischen Wirkung in natürlichem blauen Steinsalz, «Zs. Physik», 39, 644, 1926.
49. H. Siedentopf, Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen, «Phys. Zs.», 6, 855, 1905.
50. W. H. Wise, The Effect of Recombination on the Primary Photoelectric Current from a Crystal, «Phys. Rev.», 28, 57, 1926.

51. R. Pohl, Zur quantenhaften Lichtabsorption in festen Körpern, «Naturwiss.», 14, 214, 1926.
52. M. A. Bredig, Über anomale Dispersion in Alkalihalogenidphosphoren, «Zs. Physik», 46, 73, 1926.
53. R. Hilsch, Über die ultraviolette Absorption einfach gebauter Kristalle, «Zs. Physik», 44, 421, 1927.
54. R. Hilsch, Die Absorptionsspektren einiger Alkali-Halogenid-Phosphore mit Tl- und Pb Zusatz, «Zs. Physik», 44, 860, 1927.
55. B. Kullermeyer, Optical Absorption and Photoelectric Conductivity of Sulphur Crystals, «Phys. Rev.», 29, 615, 1927.
56. H. Lenz, Elektronenleitung in Kristallen mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei tiefen Temperaturen, «Ann. d. Physik», 82, 775, 1927.
57. H. Lenz, Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes in Diamanten, «Ann. d. Physik», 83, 941, 1927.
58. A. Smakula, Einige Absorptionsspektren von Alkalihalogenidphosphoren mit Silber und Kupfer als wirksamen Metallen, «Zs. Physik», 45, 1, 1927.
59. W. Flechsig, Über die Sättigung des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen, «Zs. Physik», 46, 788, 1928.
60. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle, «Zs. Physik», 48, 384, 1928.
61. H. Lorenz, Zur Temperaturabhängigkeit der Absorptionen in Alkalihalogenid-Phosphoren, «Zs. Physik», 46, 558, 1928.
62. M. Podaschewsky, Über die Wirkung der plastischen Deformation auf den inneren Photoeffekt in Steinsalzkrystallen, «Zs. Physik», 56, 362, 1929.
63. K. H. Voigt, Nachweis des lichtelektrischen Primärstromes in Antimonglanz, «Zs. Physik», 57, 154, 1929.
64. M. Podaschewsky, Die Spektralverteilung des inneren Photoeffekts in den plastisch deformierten NaCl-Kristallen, «Zs. Physik», 65, 799, 1930.
65. P. Tartakowsky, Über die Polarisierung bei der lichtelektrischen Leitfähigkeit von röntgenisiertem Steinsalz, «Zs. Physik», 66, 830, 1930.
66. F. C. Toy and G. B. Harrison, Photo-conductance Phenomena in Silver Halides, and the Latent Photographic Image. Introduction and Part 1, «Proc. Roy. Soc.», 127 A, 613, 1930.
67. B. Gudden, Über Leitungen und Photoelektronen in Isolatoren und Halbleitern, «Phys. Zs.», 32, 825, 1931.
68. W. Flechsig, Über die Spannungsabhängigkeit bei der lichtelektrischen Leitung in Kristallen, «Phys. Zs.», 32, 843, 1931.
69. R. Ottmer, Zur Kenntnis der Absorptionsspektren lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide, «Zs. Physik», 48, 798, 1928.
70. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle, «Zs. Physik», 48, 384, 1928.
71. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Die in Luft messbaren ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide, «Zs. Physik», 57, 145, 1929.
72. A. Smakula, Über Erregung und Entfärbung lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide, «Zs. Physik», 59, 603, 1930.
73. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenid-Kristalle im Schumanngebiet, «Zs. Physik», 59, 812, 1930.
74. A. Smakula, Über die Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle durch ultraviolettes Licht, «Zs. Physik», 63, 762, 1930.
75. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkristalle, «Zs. Physik», 64, 606, 1930.
76. H. Fesefeldt, Der Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsspektren der Alkalihalogenidkristalle, «Zs. Physik», 64, 623, 1930.
77. H. Fesefeldt u. Z. Gyulai, Zur Lichtabsorption in Silber und Kupferhalogenidkristallen, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen Math.-Phys.», Kl. 226, 1929.
78. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Über die Ausnutzung der latenten Bilder bei der photographischen Entwicklung, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen Math.-Phys.», Kl. 334, 1930.
79. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Über das latente photographische Bild, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen Math.-Phys.», Kl. 176, 1930.

80. E. Mollwo, Über die Absorptionsspektra photochemisch verfarbter Alkalihalogenidkristalle, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen. Math.-Phys.», Kl. 96, 1931.

81. E. Mollwo, Das Absorptionsspektrum photochemisch verfarbter Alkalihalogenidkristalle bei verschiedenen Temperaturen, «Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen Math.-Phys.», Kl. 236, 1931.

82. B. Hilsch u. R. W. Pohl, Über die Lichtabsorption in einfachen Ionengittern und den electrischen Nachweis des latenten Bildes, «Zs. Physik», 68, 721, 1931.

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

84. F. C. Brown, The Crystal Forms of Metallic Selenium and some of their Physical Properties., «Phys. Rev.» (2), 4, 85, 1914.

85. F. C. Brown und L. P. Sieg, Wave-Length-Sensibility Curves for Light Sensitive Selenium and their Significance, «Phys. Rev.» (2), 4, 48, 1914.

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

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

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

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

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

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

92. M. Volner, Photochemische Empfindlichkeit und Lichtelektrische Leitfähigkeit, «Zs. f. Elektrochem.», 21, 113, 1915.

93. E. O. Dieterich, The Effect of Temperature on the Light-Sensibility Curves of Different Types of Selenium Cells, «Phys. Rev.» (2), 8, 191, 1916.

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

95. A. H. Pfund, The Light Sensitiveness of Copper Oxide, «Phys. Rev.» (2), 7, 289, 1916.

96. M. Volmer, Die Abhängigkeit der Lichtelektrischen Leitvermögens von der Wellenlänge (HgJ₂ rot; J), «Z. f. Wiss. Photogr.», 16, 152, 1916.

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

98. W. W. Coblentz and W. B. Emerson, The Photoelectric Sensitivity of Various Substances, «Wash. Acad. Soc. Journ.», 7, 525, 1917.

99. E. H. Kennard and E. O. Dieterich, An Effect of Light upon the Contact Potential of Selenium and Cuprous Oxide, «Phys. Rev.» (2), 9, 58, 1917.

100. W. E. Tisdale, The Effects of Gases and Metallic Vapors on the Electrical Properties Exhibited by Selenium Crystals of the Hexagonal System, «Phys. Rev.» (2), 12, 325, 1918.

101. W. W. Coblentz and L. S. McDowell, Photoelectric Sensitivity vs Current Rectification in Molybdenite, «Phys. Rev.» (2), 13, 154, 1919.

102. W. W. Coblentz and L. S. McDowell, Photoelectric Sensitivity of Bismuthinite and Various Other Substances., «Scient. Pap. Bureau of Stand.», 322, 14, 1919.

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

104. W. W. Coblentz and H. Kahler, Spectral Photoelectric Sensitivity of Silver Sulphide and Several Other Substances, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», **344**, 18, 1919.
105. T. W. Case, «Thalofide Cell» a New Photoelectric Substances, «Phys. Rev.» (2), **15**, 289, 1920.
106. W. W. Coblentz and H. Kahler, The Spectral Photoelectric Sensitivity on Molybdenite as a Function of the Applied Voltage, «Phys. Rev.» (2), **14**, 534, 1920.
107. W. W. Coblentz, Positive and Negative Photoelectrical Properties of Molybdenite and Several Other Substances, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», **398**, 42, 1920.
108. W. W. Coblentz, Spectrophotoelectric Sensitivity of Thalofide, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», **380**, 6, 1920.
109. W. W. Coblentz and H. Kahler, Some General Characteristics of Spectrophotoelectrical Conduction in S. lds., «Journ. Opt. Soc. Amer.», **4**, 249, 1920.
110. W. Ehlers u. P. P. Koch, Über die Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber, «Zs. f. Physik», **3**, 169, 1920.
111. A. M. McMahon, The Action of Roentgen and Gamma Radiations upon the Electrical Conductivity of Selenium Crystals, «Phys. Rev.» (2), **16**, 558, 1920.
112. W. W. Coblentz, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Proustite, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», **412**, 10, 1912.
113. E. Kämpf, Beitrag zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in festen, elektronisch schlecht leitenden Körpern. Versuche am Quecksilberjodid, «Ann. d. Physik», **88** (4), 463, 1921.
114. W. W. Coblentz, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Argenite (Ag_2S) «Scient. Pap. Bureau of Stand.», N **446**, 16, 1922.
115. W. W. Coblentz, Various Photoelectrical Investigations, Scient. Pap. Bureau of Stand., **482**, 23, 1922.
116. W. W. Coblentz, Some Observations on the Transformation of Thermal Radiant Energy into Electric Current in Molybdenite, «Journ. Washington. Acad. Sci.», **12**, 411, 1922.
117. W. W. Coblentz and J. F. Eckford, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Bourninite and Pyrargyrite, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», N **451**, 20, 1922.
118. W. W. Coblentz and J. F. Eckford, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Some Halide Salts of Thallium, Lead, and Silver, «Scient. Pap. Bureau of Stand.», N **456**, 10, 1922.
119. E. Kämpf, Über den Mechanismus der Lichtelektrischen Leitfähigkeit, «Phys. Zs.», **23**, 420, 1922.
120. J. G. Pomoroy, The Transmitted Effect in Selenium Crystals, «Phys. Rev.» (2), **19**, 414, 1922.
121. W. Späth, Zur Kenntnis des Selens., «Zs. Physik», **8**, 165, 1922.
122. A. Wendt, Charakteristiken beleuchteter Selenzellen, «Verh. d. D. Phys. Ges.», **3**, 26, 1922.
123. L. Grebe, Über die Elektrische Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, «Zs. Physik», **17**, 295, 1923.
124. E. Rupp, Über Leitfähigkeitserregung bei Hitzeaustritten der Phosphore, «Ann. d. Physik», **70**, 391, 1923.
125. V. P. Barton, Light Sensitivity of Cuprous Oxide and of Selenium, «Phys. Rev.» (2), **23**, 337, 1924.
126. H. Küstner, Die Empfindlichkeit der Selenzelle auf Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge, «Zs. Physik», **27**, 124, 1924.
127. S. L. Martin, The Change of Resistance of Molybdenite Due to Light, «Journ. Proc. Roy. Soc.», New South Wales **58**, 150, 1924.
128. A. Predvoditelev u. N. Netchaewa, Über die Wirkung der Schichtdicke auf den photoelektrischen Effekt in Farbstoffen, «Zs. Physik», **29**, 332, 1924.
129. T. Th. Baker, The Sensitivity of Selenium Cells, «Nature», **117**, 858, 1926

130. F. Kämpf, Über einen neuen Leitfähigkeitseffekt beim Zusammenwirken von blauem und rotem Licht. «Zs. Physik», **38**, 104, 1926.
131. W. W. Coblentz and C. W. Hughes, A New Selective Radiometer of Molybdenite, «Phys. Rev.» (2), **29**, 365, 1927.
132. R. J. Piersol, Influence of Temperature on Selenium Photosensitivity, «Phys. Rev.» (2), **29**, 362, 1927.
133. R. J. Piersol, Relation Between Light Intensity and Photocurrent in Selenium, «Phys. Rev.» (2), **29**, 362, 1927.
134. I. Runge u. R. Sewig, Über den inneren Photoeffekt in Kristallinen Halbleitern, «Zs. Physik», **62**, 726, 1930.
135. R. Sewig, Die lichtelektrischen Eigenschaften von Thalliumzellen, «Zs. f. techn. Physik», **11**, 269, 1930.
136. A. Petrikaln, Über den Einfluss des Gasdrucks auf die lichtelektrische Leitfähigkeit organischer Farbstoffe, «Zs. f. phys. Chem.», B. **10**, **9**, 1930.
137. W. G. Adams and R. E. Day, The Action of Light on Selenium, «Proc. Roy. Soc.», A **25**, 113, 1876.
138. H. H. Sheldon and P. H. Geiger, The Production of an e. m. f. on Closed Circuit by a Light Effect on Argentite, «Proc. Acad. Amer.», **8**, 161, 1922.
139. H. H. Sheldon and P. H. Geiger, The Production of an e. m. f. on Closed Circuit by a Light Effect on Argentite, «Phys. Rev.» (2), **19**, 389, 1922.
140. P. H. Geiger, Spectrophotoelectrical Effects in Argentite «Phys. Rev.» (2), **22**, 461, 1923.
141. E. H. Kennard and C. Moon, The Photoelectromotive Effect in Selenium, «Phys. Rev.» (2), **21**, 374, 1923.
142. E. Merritt, The Effect of Light on the Behavior of Selenium Rectifiers, «Phys. Rev.» (2), **23**, 555, 1924.
143. W. W. Coblentz, Some New Thermoelectrical and Actino-electrical Properties of Molybdenite, «U. S. Bureau of Stand. Sci. Pap.», № **486**, **43**, 1924.
144. E. Merritt, The Effect on the Behavior of Selenium Contact Rectifiers, «Proc. Nat. Acad. Amer.», **11**, 572, 1925.
145. R. M. Holmes, The Effect of Light on the Thermoelectric Power of Selenium, «Phys. Rev.» (2), **25**, 826, 1925.
146. W. A. Scheider, Actino-electric Effects in Argentite, «Phys. Rev.» (2) **29**, 363, 1927.
147. L. O. Grondahl and P. H. Geiger, A New Electronic Rectifier, «Trans. Amer. Inst. Elec. Eng.», **46**, 357, 1927.
148. L. O. Grondahl and P. H. Geiger, Improvement Relating to Light-Sensitive Apparatus, British Patent № 304, 644.
149. O. R. v. Auwers u. K. Kerschbaum, Über Sperrschichtphotozellen, «Ann. d. Physik.» (5), **129**, 1930.
150. W. Schottky, Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen, «Phys. Zs.», **31**, 913, 1930.
151. W. Schottky, Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen. «Z. f. techn. Physik», **11**, 458, 1930.
152. H. Kerschbaum, Über eine Methode zur Trennung des Sperrschichtphotoeffektes und des inneren Photoeffektes. «Naturwiss.», **18**, 832, 1930.
153. B. Lange, Eine neue Art von Photozellen, «Phys. Zs.», **31**, 139, 1930.
154. E. Duhme u. W. Schottky, Über Sper- und Photoeffekte an der Grenze von Kupferoxydul gegen aufgestäubte Metallschichten, «Naturwiss.», **18**, 735, 1930.
155. Wolfgang Ostwald, Über Systeme mit besonders kleiner asymmetrischer Austrittsarbeit für Elektronen, «Kolloid. Z.», **51**, 370, 1930.
156. B. Lange, Photozellen in Wissenschaft und Technik (1 Teil), «Naturwiss.», **19**, 103, 1931.
157. W. Graffunder, Über den lichtelektrischen Effekt bei Trockengleichrichtern. «Phys. Zs.», **31**, 375, 1930.
158. H. Teichmann, Über eine an Kupfer-Kupferoxydulzellen beobachtete Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes, «Zs. Physik», **65**, 709, 1930.
159. B. Lange, Über die Temperaturabhängigkeit des Sperrschicht-Photoeffektes, «Phys. Zs.», **32**, 850, 1931.

160. B. Lange, Über die spektrale Empfindlichkeit von Sperrschicht-Photozellen, «Naturwiss.», **19**, 525, 1931.
161. W. Schottky, Leitungs und Photoeffekte an Sperrschichten «Phys. Zs.», **32**, 883, 1931.
162. H. Teichmann, Ein einfacher Versuch zur Demonstration der Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffekts, «Zs. Physik», **67**, 192, 1931.
163. E. Perucca u. Deaglio, Ist der Sperrschichtphotoeffect ein Halbwachseffekt, «Zs. Physik», **72**, 102, 1931.
164. L. Bergmann, Über eine neue Selen-Sperrschicht-Photozellen, «Phys. Zs.», **32**, 286, 1931.
165. V. Brazzoduro, Photoelectromotive Force of Selenium, «Chem. Abs.» **26**, 1522, 1932 «Atti. Accad. Sci. Torino, Classe Sci. Fis. Mat. Nat.», **66**, 150, 1931.
166. H. Dember, Über eine Kristallphotozelle, «Phys. Zs.», **32**, 856, 1931.
167. F. u. Körösy u. P. Selény, Über ein physikalisches Modell der Sperrschicht-Photozellen, «Phys. Zs.», **32**, 847, 1931.
168. E. Duhme, Über den Sperrschichtphotoeffekt, «Z. Elektrochem.», **37**, 688, 1931.
169. H. Dember, Über eine photoelektromotorische Kraft in Kupferoxydul Kristallen, «Phys. Zs.», **32**, 554, 1931.
170. L. Dubar, Sur la Sensibilité des Cellules Photoelectriques à l'Oxyde Cuivreux du Type a Grille de Cuivre. «Comptes Rendus», **193**, 659, 1931.
171. P. Auger et C. Lapique, Variation dans le Spectre de la Sensibilité des Cellules au Protoxyde de Cuivre, «Comptes Rendus», **193**, 319, 1931.
172. E. Perucca and R. Deaglio, Über den photoelektrischen Effekt in Cu_2O -Cu-Gleichrichter. «Ann. d. Physik», (5), **10**, 257, 1931.
173. O. v. Auwers u. H. Kerschbaum, Über den photoelektrischen Effekt in Cu_2O -Cu Gleichrichtern «Ann. d. Physik», **10**, 262, 1931.
174. I. Kurtschatow, C. Sinelnikow u. M. Borissow, II, Innerer Photoeffekt und Sperrschichtphotozellen, «Phys. Zs. d. Sowjetunion», **1**, 42, 1932.
175. I. Kurtschatow u. C. Sinelnikow, Untersuchung der Sperrschichtphotozellen. I, «Phys. Zs. d. Sowjetunion», **1**, 23, 1932.
176. E. Rupp, Eine Beeinflussung des Photoelektronenstromes in Sperrschichtzellen durch magnetische Felder., «Naturwiss.», **20**, 253, 1932.
177. R. Robertson, J. J. Fox and A. E. Martin, Photo-conductivity of Diamonds, «Nature», **129**, 179, 1932.
178. A. H. Lamb, Photronic Cell a Direct Aid to Better Lighting. «Elec. World.», **99**, 692, 1932.
179. L. Bergmann, Über einen lichtelektrischen Effekt in Halbleitern. «Phys. Zs.», **33**, 209, 1932.
180. H. Dember, Über die Vorwärtsbewegung von Elektronen durch Licht. «Phys. Zs.», **33**, 207, 1932.
181. L. Bergmann, Über einen neuartige lichtelektrischen Effekt, «Naturwiss.», **20**, 15, 1932.
182. L. Bergmann, Über die Einwirkung von polarisierten Licht auf Sperrschicht-Photozellen, «Phys. Zs.», **33**, 17, 1932.
183. J. Frenkel and A. Joffé, On the Electric and Photoelectric Properties of Contacts Between a Metal and a Semi-conductor, «Phys. Rev.» (2) **39**, 530, 1932.
184. J. Frenkel and A. Ioffé, On the Electric and Photoelectric Properties of Contacts Between a Metal and a Semi-conductor, «Phys. Zs. d. Sowjetunion», **1**, 60, 1932.
185. B. Gudden, «Lichtelektrische Erscheinungen» (Julius Springer, 1928).
186. F. Waiberl u. W. Schottky, Über die Natur der Sperrschicht bei Kupferoxydulgleichrichtern, «Naturwiss.», **20**, 297, 1932.
187. F. Waibel, Der Becquereffekt von Kupferoxydul als Sperrschicht-photoeffekt, «Zs. Physik», **76**, 231, 1932.
188. H. Teichmann, Das elektrische Verhalten von Grenzschichten, «Ann. d. Physik», **13**, 649, 1932.
189. E. v. Körösy u. P. Selényi, Photozelle und Lichtelement, «Ann. d. Physik», **13**, 703, 1932.