

МЕДНОЗАКИСНЫЕ ВЫПРЯМИТЕЛИ И ФОТОЭЛЕМЕНТЫ*

Л. О. Грондаль

1. Введение. 2. Открытие выпрямляющего действия. 3. Структура пластин меднозакисного выпрямителя. 4. История твердых выпрямителей и некоторые общие замечания. 5. Способ изготовления и свойства меднозакисных выпрямителей. 6. Свойства закиси меди. 7. Теория меднозакисного выпрямителя. 8. Меднозакисные фотоэлементы.

ВВЕДЕНИЕ

Приведенные в настоящей статье данные имеют, как будто, по преимуществу практический интерес. Они, однако, выбраны на основании их теоретического значения, с целью дать основательный обзор опытного материала для исследователей, интересующихся физикой меднозакисного выпрямителя. Значительное количество данных опубликовано здесь впервые**.

При образовании закиси меди на меди под действием высокой температуры, поверхность раздела этих двух веществ оказывается обладающей особыми свойствами, а именно: асимметричной проводимостью и сравнительно недавно открытыми фотоэлектрическими свойствами, выражающимися в возникновении электродвижущей силы при освещении этой границы.

Оба эти явления не могут быть отнесены к классу контактных явлений, так как и асимметричная проводимость и фотоэффект достаточно однородно распределены по всей пограничной поверхности. Однородность настолько велика, что оказывается возможным параллельное включение произвольного количества отдельных элементов. Столь высокая однородность обусловлена способом изготовления, замечательным тем, что соприкасающиеся поверхности веществ не подвергаются воздействию атмосферы или других агентов могущих вызвать засорение поверхности посторонними веществами, так что по одну сторону границы оказывается в высшей степени чистая медь, по другую — столь же чистая закись меди.

Эти исключительные условия имеют место, когда закись меди образуется на самой меди под действием высокой температуры. При использовании достаточно чистой меди, закись меди оказы-

* Rev. of Modern Physics 5, 141, 1933 Перевод и обработка Н. Хлебникова.

** Эти результаты получены в лаборатории Union Switch and Signal Company в Пенсильвании.

вадается настолько прочно связанной с медью, что, например, при изгибании пластинки, имеющей целью освобождение ее от закиси, кристаллы последней легче изламываются, чем отскакивают от основной меди.

Помимо чистоты поверхностей соприкосновения существенны, без сомнения, два обстоятельства: во-первых, весьма тесный контакт между обоими веществами, и, во-вторых, однородность условий при образовании закиси меди, обуславливающая однородность связи между кристаллами обоих веществ.

ОТКРЫТИЕ ВЫПРЯМЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

Для того чтобы подчеркнуть различие между комбинацией медь — закись меди, полученной описанным способом и обычным контактом между этими веществами, интересно вспомнить историю открытия выпрямляющего действия меднозакисного выпрямителя.

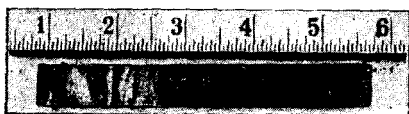


Рис. 1.

В конце 1920 года автор изучал возможность применения фотоэлементов в качестве реле. По условиям задачи было желательно построить фотоэлемент, могущий давать значи-

тельную силу тока. Было решено использовать внутренний фотоэффект. В качестве светочувствительного слоя была выбрана закись меди. Вследствие хрупкости этого материала было решено получить закись меди путем частичного окисления последней, так, чтобы основная медь служила и подкладкой для слоя закиси и одним из полюсов фотоэлемента.

После окисления пластинки один из ее концов был очищен от слоя закиси и образовал один полюс фотоэлемента (рис. 1). Поверхность закиси при помощи наждачного круга была освобождена от окиси меди и к ней была прижата свинцовая проволочка, долженствовавшая служить вторым электродом фотоэлемента.

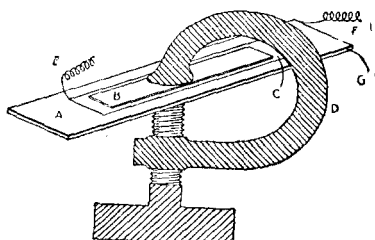


Рис. 2.

Однако при исследовании сопротивления полученного устройства (схема которого показана на рис. 2) с помощью моста Уитстона оказалось, что оно не зависит от освещения.

В результате дальнейших опытов обнаружилось, что этот прибор обладает в зависимости от полярности различным сопротивлением (1200 Ω и 400 Ω).

Вскоре коэффициент выпрямления удалось повысить до 10:1 и 50:1, что позволило уже строить выпрямители, имеющие практический интерес. На рис. 3 приведена характеристика выпрями-

теля, сделанного из самой первой пластины (рис. 1) в 1920 г., т. е. через 9 лет после изготовления пластины.

СТРУКТУРА ПЛАСТИН МЕДНОЗАКИСНОГО ВЫПРЯМИТЕЛЯ

До открытия выпрямляющего действия комбинации медь—закись меди был известен ряд других комбинаций твердых веществ, обладающих униполярной проводимостью. Однако во всех этих случаях асимметричная проводимость концентрировалась на очень небольшом участке, в „точечном“ контакте между двумя веществами.

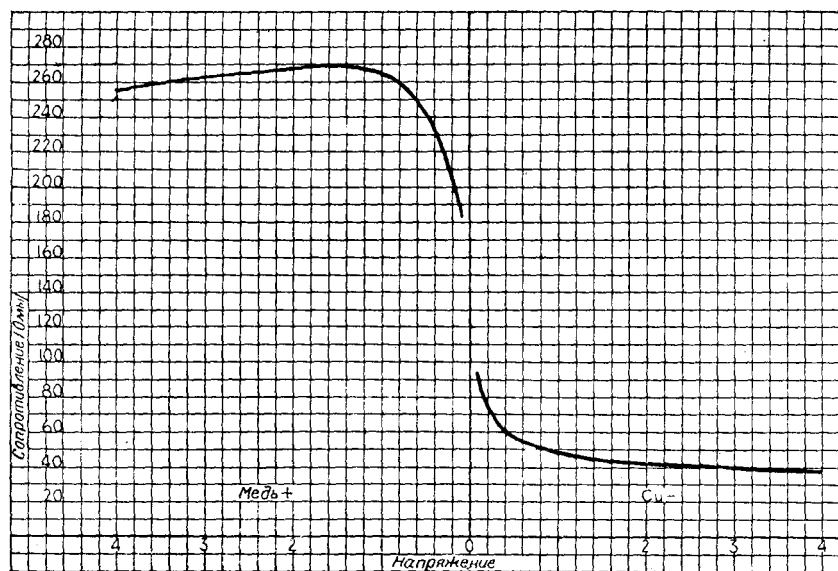


Рис. 3.

Значительная действующая поверхность, получающаяся в медно-закисных выпрямителях, является результатом того, что закись меди образуется при столь высокой температуре, что она может свободно кристаллизоваться, образуя слой однородной толщины и строения на поверхности произвольных размеров.

Анализы закиси меди показывают, что она действительно состоит главным образом из этого соединения. Так, в одном случае весьма тщательного анализа было найдено, что основная медь является чистой на 99,949%. Содержание меди в закиси меди составляло 88,78%. Предполагая, что остаток материала состоит из окиси меди, содержание закиси меди составляет 98,7%.

Микрофотографии с травленых шлифов, вырезанных перпендикулярно поверхности закиси меди, показывают, что кристаллы

имеют форму колонн с основаниями, опирающимися на основную медь. Это было недавно показано также Торресом²¹.

На рис. 4 (см. вклейку) приведена подобная микрофотография слоя закиси, образованного полным окислением медной пластины. Линия из темных пятен, идущая посредине фотографии, дает ту плоскость, где встретились по завершении окисления оба слоя закиси.

Если основную медь сошлифовать таким образом, чтобы от нее остался только очень тонкий слой, прилегающий к закиси меди, этот слой легко может быть отделен от слоя закиси. По разделении обоих веществ, на соприкасавшихся поверхностях обоих можно видеть как бы сетку. На рис. 5 показана микрофотография такой сетки на меди, на рис. 6 — сетка на поверхности закиси меди. Можно видеть, что при наложении обе сетки должны совпадать.

На рис. 7 дана фотография того же куска меди при меньшем увеличении. На рис. 8 — то же, что и на рис. 7, но после протравливания поверхности азотной кислотой. Из этого снимка видно, что кристаллы меди не зависят от строения сетки ни в отношении величины, ни в отношении формы.

На рис. 9 показана та же поверхность закиси меди, что и на рис. 6, после того как она была глубоко протравлена и сошлифована, дабы уничтожить сетку, а затем вновь протравлена для того, чтобы показать очертания кристаллов закиси меди. Можно сказать, что в общем очертания кристаллов остались прежними.

Рис. 10 показывает часть одной из линий, образующих сетку на меди, имеющую вид ряда пузырьков. Здесь же можно видеть грани кристаллов меди.

Приведенный ряд снимков показывает, что очертания кристаллов закиси меди не зависят от формы медных кристаллов и что на поверхности меди в местах соприкосновения кристаллов закиси меди между собой происходят какие-то особые процессы. Это может быть следствием более свободного доступа кислорода в эти места или выделения примесей в результате кристаллизации закиси меди.

ИСТОРИЯ ТВЕРДЫХ ВЫПРЯМИТЕЛЕЙ И НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Первыми твердыми выпрямителями были контакты между двумя разнородными веществами, применявшиеся почти исключительно в качестве детекторов.

Наиболее ранние данные по вопросу о выпрямителях этого сорта имеются в работах Брауна¹ (1874 г.), исследовавшего свойства точечных контактов различных естественных кристаллов и обнаружившего их асимметричную проводимость. Позднее аналогичные результаты были получены Шустером² на медных проволоках с окисленной или подвергавшейся действию серы поверхностью.

Этими опытами было установлено, что почти всякий „точечный“ контакт между проводником и полупроводником обладает асимметричной проводимостью. Это справедливо как в том случае, когда полупроводник является целым куском кристалла, так и тогда, когда он представляет собой просто поверхность металла, измененную окислением, или какой-нибудь другой реакцией. Выпрямляющее действие может иметь различные направления даже в случае одного и того же куска металла. Иногда это направление меняется в зависимости от величины приложенного напряжения.

Все описанные опыты велись с „точечными“ контактами. Были попытки применить контактные детекторы для выпрямления более сильных токов, но всегда при этом сохранялись „точечные“ контакты⁸. Увеличение силы тока достигалось путем параллельного включения нескольких выпрямителей.

Увеличение поверхности контакта ведет к тем же результатам, что и включение нескольких контактов в параллель, т. е. к тому, что сопротивление всей системы оказывается равным некоторой средней величине из сопротивления отдельных контактов. В некоторых случаях, когда одна из точек оказывается обладающей весьма низким сопротивлением, получается как бы короткое замыкание контактов с высоким сопротивлением.

В результате всего этого, по мере увеличения поверхности контакта, сопротивление выпрямителя понижается и выпрямительное действие падает. Контакты с большими поверхностями обычно имеют поэтому сравнительно мало отличающиеся друг от друга величины прямого и обратного сопротивления, но в то же время крайне редко оба сопротивления бывают в точности одинаковы.

Если кристалл снабжен двумя контактами, один весьма малой, а другой значительной площади, второй из них представляет собой малое и практически симметричное сопротивление. Сопротивление всей системы определяется контактом с малой площадью, представляющим большое сопротивление. Если, кроме того, это сопротивление асимметрично, система представляет собой выпрямитель. Подобными системами являются кристаллические детекторы. Но даже и в том случае, если контакт с большой поверхностью имеет коэффициент выпрямления, сравнимый по величине или даже равный коэффициенту контакта с малым сопротивлением, выпрямительное действие всей системы будет определяться вторым из контактов, как это можно видеть из следующего примера.

Допустим, что контакт с большой поверхностью обладает в направлении A сопротивлением в 10Ω , а в направлении B его сопротивление равно 100Ω . Пусть контакт с малой поверхностью имеет в направлении A сопротивление в $100\,000 \Omega$ и в направлении B в $10\,000 \Omega$. Если выпрямляющее действие не зависит от плотности тока, направлением с меньшим сопротивлением в такой системе окажется направление B (сопротивление равно $10\,000 \Omega$), т. е. то же самое, что и для контакта с малой площадью. Таким образом мы видим, что выпрямляющее действие системы опре-

деляется контактом с большим сопротивлением. Обратное могло бы иметь место лишь в том случае, если бы коэффициент выпрямления контакта с большой поверхностью оказался во много раз больше коэффициента другого контакта.

Если контакт весьма малой поверхности (такой, какой применяется в детекторах) образован со свободной стороной слоя закиси меди в меднозакисном выпрямителе, этот контакт вследствие своего большого сопротивления определяет выпрямляющее действие системы. При этом почти всегда направление выпрямления такой системы обратно направлению нормального выпрямителя. Преобладание выпрямляющего действия точечного контакта усугубляется здесь еще и тем, что при малых плотностях тока коэффициент выпрямления границы между медью и закисью меди весьма мал. Но коэффициент выпрямления точечных контактов с закисью меди невелик. Поэтому как только поверхность точечного контакта возрастает, коэффициент выпрямления на границе закиси меди и меди увеличивается, становится много больше коэффициента точечного контакта, и система обращается в обычный меднозакисный выпрямитель.

Изложенное является иллюстрацией к приведенному выше примеру и может служить объяснением некоторых описанных в литературе случаев выпрямления в обратном направлении.

Другим типом твердого выпрямителя, существовавшим до появления меднозакисного, является электролитический выпрямитель, известный в виде двух систем — Гарретсона⁷ и Павловского⁸. Мы не будем останавливаться на них подробно. Действие этих выпрямителей основано на наличии слоя твердого электролита. Для того чтобы выпрямитель начал работать, необходимо электролитическое формирование выпрямляющего слоя. Выпрямление происходит лишь в отдельных участках поверхности. По мере работы активные места разрушаются, обращаясь в места с высоким сопротивлением, выпрямляющее действие переходит на новые точки и так продолжается до тех пор, пока вся поверхность не окажется обладающей высоким сопротивлением, так что сила выпрямленного тока падает до ничтожных значений.

Способ изготовления и свойства меднозакисных выпрямителей

Уже указывалось, что выпрямляющее действие меднозакисных выпрямителей является результатом способа получения контакта между медью и закисью меди, т. е. окисления при высокой температуре.

Окисление пластин можно вести двояким способом. Если желают получить пластину, покрытую закисью с обеих сторон, необходимо, чтобы к обеим сторонам ее имелся свободный доступ кислорода. При изготовлении пластин с односторонним покрытием затрудняют доступ кислорода к одной из сторон. Для этого окисляют одновременно две пластины, сложенные вместе. Выпрямитель-

ные свойства пластин определяются той термической обработкой, которой они подвергаются после окисления. Существуют два вида термической обработки, отличающиеся друг от друга быстротой охлаждения окисленных пластин.

Один из этих способов состоит в быстром охлаждении пластин путем погружения их тотчас после окисления в воду. Другой — в медленном охлаждении пластин на воздухе.

Пластины, изготовленные по второму способу, обладают высоким сопротивлением. Вследствие этого они могут выдерживать большие обратные напряжения (до 30 В), но зато допускают меньшие плотности выпрямленного тока, чем быстро охлажденные пластины. Эти последние позволяют получать много большие плотности тока, но, обладая меньшим сопротивлением, допускают значительно меньшие обратные напряжения. В результате выпрямленная мощность, приходящаяся на одну пластину, приблизительно одна и та же для обоих сортов. Что касается коэффициента выпрямления, он оказывается выше для пластин с быстрым охлаждением.

Варируя скорость охлаждения, можно получать пластины с промежуточными свойствами.

На рис. 11 представлены кривые, выражающие зависимость сопротивления в том и другом направлении, а также коэффициенты выпрямления от приложенного напряжения для одной из пластин, полученных при медленном охлаждении. На рис. 12 даны аналогичные кривые для пластины, охлажденной в воде.

На рис. 13 показана зависимость прямого и обратного сопротивлений и коэффициента выпрямления от температуры. Аналогичные данные могут быть найдены во многих статьях⁸.

После изготовления пластины, поверхность закиси меди всегда оказывается покрытой слоем медной окиси. Этот слой удаляется для того, чтобы понизить прямое сопротивление (т. е. сопротив-

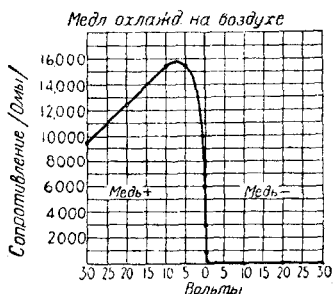
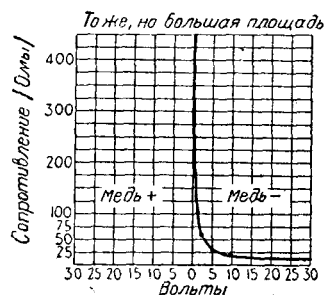
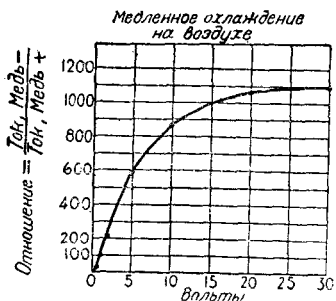


Рис. 11.

ление в направлении выпрямленного тока) пластины. Наилучшие результаты получаются при растворении окиси меди в растворе цианистого натрия. Другие способы — обработка поверхности наждаком, песком или азотной кислотой.

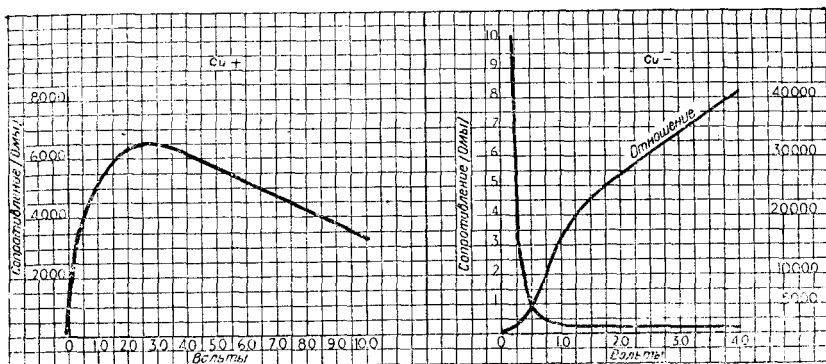


Рис. 12.

Следующим важным моментом в процессе изготовления выпрямителя является устройство контакта со свободной поверхностью закиси меди.

Наибольшим распространением пользуются контакты из свинцовых пластин, покрытых слоем олова, во избежание химического

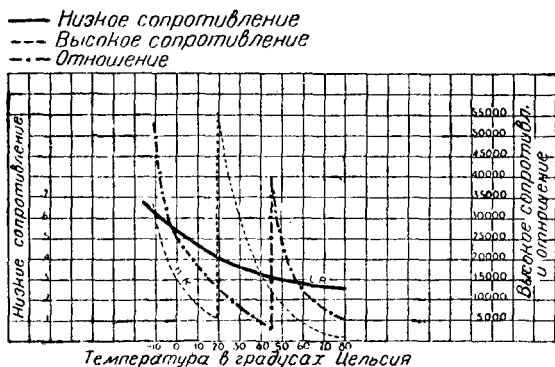


Рис. 13.

взаимодействия между свинцом и закисью меди. При этом поверхность закиси меди в целях обеспечения возможно лучшего контакта натирается графитовым порошком.

Другие способы образования контакта состоят в покрытии поверхности закиси металлической пленкой, путем восстановления самой закиси меди, электролиза и т. п. Преимуществом контактов

этого рода является то, что при сборке выпрямителя нет надобности прибегать к сильному сжатию пластин.

Меднозакисные выпрямители могут применяться в любых условиях. Достаточно сказать, что, с одной стороны, они применялись для детектирования радиосигналов, с другой, — для получения постоянного напряжения в 100 000 V для электрических пылеуловителей и для зарядки аккумуляторных батарей мощностью до 15 kW.

Коэффициент полезного действия этих выпрямителей достигает 65⁰/₀; в лабораторных условиях наблюдался даже к. п. д., равный 85⁰/₀.

Выпрямительная пластина, состоящая из слоя окиси меди, представляет собой подобие конденсатора, емкость которого определялась различными исследователями различно.

В нашей лаборатории Дзулинг и Плэйс нашли, что емкость составляет около 0,006 μF на 1 см^2 и не зависит от частоты до 10⁶ циклов в секунду и от амплитуды наложенного напряжения в пределах 10 V. В этих исследованиях измерялась емкость двух пластин, соединенных последовательно и навстречу друг другу, при помощи моста Уитстона без наложения постоянного напряжения. Вычисление емкости основывалось на представлении, что описанная комбинация пластин представляет собой емкость, зашунтированную сопротивлением.

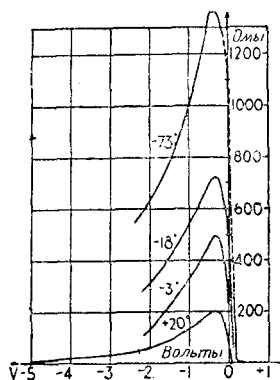


Рис. 15.

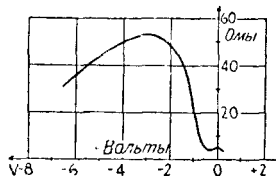


Рис. 14.

Шоттки и Дейчманн⁴² измеряли емкость одной пластины при помощи моста с эквивалентным контуром, состоявшим из емкости и двух сопротивлений, одного включенного параллельно и другого последовательно ей. Помимо переменного напряжения постоянной амплитуды (40mV) на пластины накладывалось постоянное напряжение. Исследования производились в интервале от 800 до 2500 циклов. На рис. 14, 15 и 16 изображены некоторые результаты этих опытов.

Действие емкости состоит в шунтировании больших сопротивлений, что приводит к уничтожению выпрямляющего действия, если только сопротивление пластины в направлении большей проводимости недостаточно мало по сравнению с емкостным сопротивлением. При обычных частотах это условие соблюдается и поэтому влиянием емкости на коэффициент выпрямления и $\cos \varphi$ можно пренебречь.

Для того чтобы это условие соблюдалось и при высоких частотах, необходимо работать на больших плотностях тока, потому

что в то время как емкостное сопротивление обратно пропорционально частоте и почти не зависит от плотности тока, сопротивление выпрямителя в направлении большей проводимости обратно пропорционально плотности тока и не зависит от частоты. В тех случаях, когда при высоких частотах невозможно работать с достаточно большими плотностями токов, условия работы выпрямителя можно улучшить, включив параллельно ему реактор⁸⁴.

Плотность тока, допускаемая в выпрямителе, зависит от того, насколько хорошо он охлаждается. Если не принимать никаких особых мер в этом направлении, наибольшая допустимая плотность тока будет около $0,07 \text{ А/см}^2$, при хорошем охлаждении она может быть доведена до $0,6 \text{ А/см}^2$. Что касается допустимой температуры нагрева выпрямителя, она не должна превышать 80°C во всяком случае. Во избежание быстрого износа не следует превышать 40°C .

Форма кривой выпрямленного тока, даваемого меднозакисным выпрямителем, почти совершенно не искажается. Некоторое изменение формы существует все же вследствие того, что сопротивление выпрямителя в направлении большей проводимости несколько выше при низких напряжениях, чем при высоких^{14, 84}.

Срок службы меднозакисных выпрямителей весьма долг и еще не определен с точностью. У них, однако, наблюдаются явления изнашивания, выражающиеся в понижении коэффициента выпрямления и коэффициента полезного действия. Эти изменения носят экспоненциальный характер и особенно сильно сказываются в течение первых месяцев работы. Уменьшение коэффициента полезного действия незначительно. В одном случае, например, оно составило 6% в течение 4 лет.

Причина этих явлений не выяснена. Как показали опыты, состоявшие в измерении при помощи лампового вольтметра распределения падения потенциала вдоль элемента выпрямителя, дело заключается главным образом в увеличении сопротивления в контакте со свободной поверхностью закиси. Протекание явлений изнашивания сильно зависит от условий нагрузки и температуры, в которых выпрямитель находился. Асимптотический характер изменения позволяет думать, что мы имеем дело с явлениями перекристаллизации. С другой стороны, возможно, что дело заключается в каких-либо химических изменениях.

Где происходит выпрямление

Первоначально предполагалось, что выпрямляющее действие меднозакисных выпрямителей обусловлено асимметричной проводимостью самой закиси меди. Этой асимметрии обнаружить, однако,

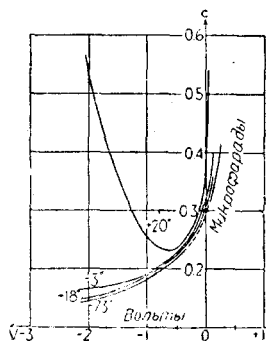


Рис. 16.

не удалось. Так как было выяснено, что материал контакта со свободной поверхностью меди не оказывает влияния на действие выпрямителя, и что это действие не зависит от толщины слоя закиси, оставалось предположить, что выпрямляющее действие сосредоточено на границе между основной медью и закисью меди. Это было доказано прямыми опытами (состоявшими в изучении распределения падения потенциала при помощи лампового вольтметра), схема которых показана на рис. 17, произведенными Шоттки и его сотрудниками, а также в нашей лаборатории. Измерения, типичные результаты которых изображены на рис. 18, показали, что выпрямляющее действие происходит на границе между закисью меди и медью, или во всяком случае крайне близко к ней.

Существуют и другие доказательства этого предположения. Если слегка изгибать пластину (и затем вновь выпрямить ее), нарушая таким образом ту особую связь между медью и закисью меди, которая существует в меднозакисном выпрямителе (при этом изгибание не должно быть даже настолько сильным, чтобы вызвать растрескивание слоя закиси), коэффициент выпрямления понижается вследствие уменьшения разницы между сопротивлениями

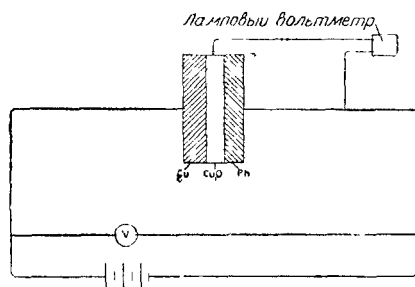


Рис. 17.

ТАБЛИЦА 1

Действие изгибания на пластину меднозакисного выпрямителя

Номер изгибания	Ток в А	
	прямой	обратный
0	6.5	0,0015
1	0,490	0,042
2	0,450	0,100
3	0,36	0,145
4	0,40	0,15
5	0,325	0,21
6	0,735	0,32
7	Диск закорочен	

в обоих направлениях. Как можно видеть из табл. 1, где приведены результаты подобных опытов, по мере повторения изгибаний пластина из выпрямителя обращается в обычную пластину закиси

меди с двумя контактами, обладающую весьма низким сопротивлением в обоих направлениях.

Весьма большая по сравнению с сопротивлением контакта у свободной поверхности величина обратного сопротивления на границе закисы меди — медь создает в контакте со свободной поверхностью закисы условия, благодаря которым этот контакт и сам как бы становится выпрямителем. Как уже отмечалось, сопротивление в контактах между металлами и полупроводниками весьма велико при малых напряжениях и падает по мере увеличения напряжения. Поэтому, так как при протекании тока в направлении большего сопротивления почти все напряжение падает на границе закисы меди с медью, контакт со свободной поверхностью оказывается в этом случае имеющим большее сопротивление, чем при

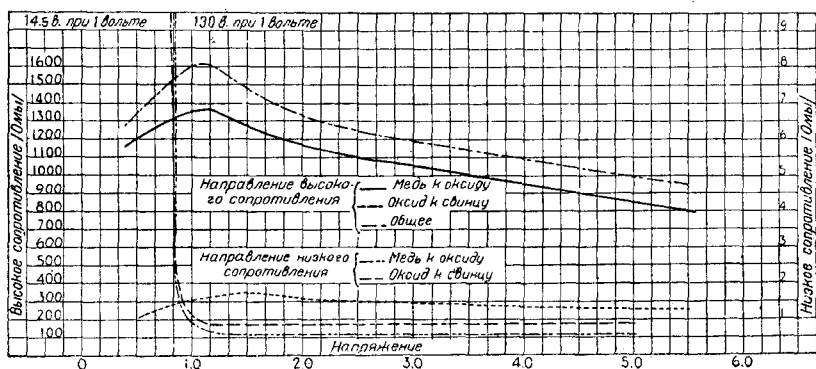


Рис. 18.

протекании тока в другом направлении, когда распределение падения напряжения между обеими границами изменяется в том смысле, что на долю контакта со свободной поверхностью приходится много большая часть всего напряжения. Это можно легко видеть из рис. 18.

Отмеченное здесь общее свойство контакта между полупроводником и металлом иллюстрируется рис. 19, кривые которого относятся к большому и малому контактам кристаллического детектора с кристаллом закисы меди от выпрямителя.

Свойства закисы меди

В связи с открытием меднозакисного выпрямителя появилось большое количество работ, посвященное изучению свойств закисы меди. Уже упоминалось, что как в нашей лаборатории, так и другими исследователями^{34,42} была обнаружена подлая симметрия проводимости у закисы меди самой по себе. Было выяснено также,

что ее сопротивление не зависит в весьма широких пределах от градиента потенциала.

Весьма интересные результаты были получены О. фон-Ауверсом, обнаружившим, что сопротивление закиси меди зависит от давления окружающего газа. При понижении давления в случае воздуха или водорода сопротивление уменьшается, в случае кислорода, наоборот, возрастает. Этот исследователь наблюдал кроме того, что при температурах около 56°C закись меди становится непрозрачной. Другими исследователями ¹⁸⁶ последнего факта обнаружено не было.

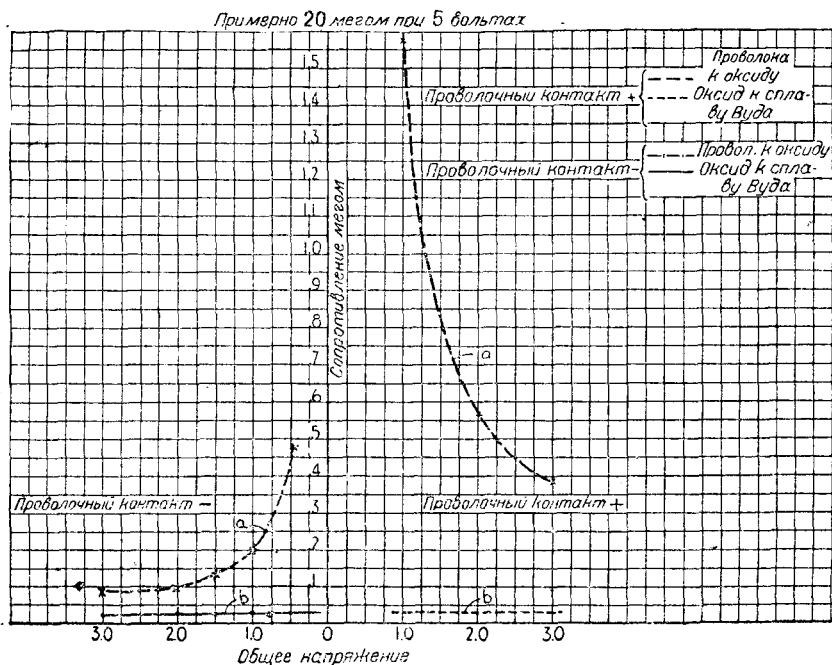


Рис. 19.

Фон-Ауверс указывает также, что при 56°C коэффициент расширения закиси меди испытывает резкое изменение. В то время как ниже этой температуры коэффициент имеет положительный знак и очень мал, выше 56°C он становится отрицательным.

Проводимость закиси меди имеет, повидимому, чисто электронный характер. Как показывают опыты различных исследователей ^{135, 132, 125} сопротивление ее в обезгаженном состоянии значительно выше, чем в присутствии кислорода. Поэтому можно думать, что проводимость закиси меди является вторичным явлением, обусловленным наличием в ней свободного кислорода.

Дюбар ¹¹² занимался химическими и микроскопическими исследованиями Cu_2O в состоянии с высокой и с низкой проводимо-

стью. Химический анализ дает одинаковые результаты в обоих случаях.

Микроскопические исследования обнаружили наличие в толще хорошо проводящей закиси меди непрозрачных кристалликов. Закись меди в состоянии малой проводимости этих кристалликов не содержит, зато в ней появляются мелкие раковины. Рентгеновский анализ не обнаруживает никакой разницы в кристаллическом строении обоих видов закиси меди.

Дюнвальд и Вагнер¹³⁹ исследовали проводимость закиси меди при температурах от 800 до 1000° С и нашли определенную связь между проводимостью и давлением кислорода: проводимость = постоянная $\times$ (давление кислорода)^{1/2}. Фогт исследовал Холл-эффект в закиси меди в интервале температур от -70° С до +75° С и нашел, что концентрация электронов n меняется в соответствии с уравнением:

$$n = n_0 e^{-\frac{\sigma}{kT}}.$$

Следует отметить еще одну работу фон-Ауверса, следующим образом дающего сводку результатов: Холл-эффект закиси меди весьма велик. Влияние освещения на Холл-эффект очень мало. Изменение сопротивления закиси меди в магнитном поле очень мало. Влияние освещения на изменение сопротивления в магнитном поле очень велико. Отсюда следует, что закись меди — полупроводник с значительным внутренним фотоэффектом.

ТЕОРИЯ МЕДНОЗАКИСНОГО ВЫПРЯМИТЕЛЯ

Удовлетворительная теория меднозакисного выпрямителя должна объяснить следующие фундаментальные факты:

1. Сопротивление пластин в направлении меньшей проводимости очень велико.

2. По мере уменьшения напряжения разность между сопротивлениями в обоих направлениях уменьшается, но никогда не достигает нуля, так что выпрямляющее действие существует и при самых низких напряжениях.

3. Сопротивление в направлении меньшей проводимости имеет резкий максимум, лежащий между 0,75 и 1,5 В.

4. После этого максимума это сопротивление линейно спадает с повышением напряжения.

5. С увеличением напряжения сопротивление в направлении большей проводимости весьма быстро спадает почти по экспоненциальному закону.

6. Пластины выпрямителя обладают весьма значительной электростатической емкостью, обусловленной свойствами поверхности раздела между закисью меди и медью.

7. За исключением этой емкости выпрямитель представляет для переменного тока в обоих направлениях омическое сопротивление.

8. Выпрямительное действие безинерционно.

9. При освещении поверхности раздела между медью и закисью меди на полюсах выпрямителя возникает разность потенциалов.

Исходными моментами теорий, предлагавшихся для объяснения выпрямляющего действия меднозакисного выпрямителя служат самые разнообразные явления и представления о строении пластин. А именно:

1. Термоэлектричество.

2. Электролиз.

3. Особенности кристаллической структуры пластин, создающие „действие острия и плоскости“.

4. Наличие в кристаллической решетке атомов с недостаточным количеством электронов.

5. Различие в величине энергии, необходимой электрону для перехода границы между медью и закисью меди в том и другом направлении.

6. Наличие непроводящего слоя на границе между закисью меди и основной медью.

7. Пространственная разделенность меди от закиси меди в связи с холодной эмиссией электронов.

8. Наличие электронной атмосферы внутри закиси меди.

9. Различные комбинации из допущений последних пяти пунктов.

1. Согласно термоэлектрическим теориям выпрямляющее действие является следствием термоэлектродвижущей силы, возникающей в результате нагревания поверхности раздела между медью и закиси меди. Эта э. д. с. способствует прохождению тока в направлении большей проводимости и препятствует прохождению в обратном направлении. Электродвижущая сила пары закись меди — медь весьма велика, но, к несчастью для термоэлектрических теорий имеет направление, обратное тому, которое должна была бы иметь. Кроме того, опыты показали, что существование и величина термоэлектродвижущей силы независимы от выпрямляющего действия. Например, пластины, подвергавшиеся гнатию, следствием чего явилось уничтожение выпрямляющего действия, не обнаружили никакого изменения термоэлектрических свойств.

2. Электролитическая теория меднозакисного выпрямителя принадлежит Пелабону. Некоторые положения этой теории покоятся на весьма шатких основаниях. Прежде всего Пелабон считает, что окись меди имеет значительно меньшее сопротивление, чем закись меди. Это во всяком случае противоречит тому, что наблюдается в отношении окиси меди в выпрямительных пластинках. Как известно, поверхность закиси меди у светоизготовленных пластин имеется слой окиси меди. Сопротивление таких пластин весьма велико и для уменьшения его необходимо удаление слоя окиси. Единственными подтверждениями изложенного взгляда могут служить опыты Бедекера¹²⁵.

Далее, Пелабон предполагает, что окись меди располагается между кристаллами закиси, и что проводимость слоя закиси обусловлена почти исключительно этим обстоятельством. Это ка-

жется неправдоподобным, потому что слой закиси меди имеет в проходящем свете весьма чистый красный цвет. Кроме того, анализ показывает, что закись меди чиста на 98,7%. Количество окиси меди таким образом оказывается настолько малым, что для объяснения проводимости слоя нужно предположить, что она находится в состоянии сверхпроводимости.

Наконец, Пелабон допускает, что проводимость окиси меди имеет электролитический характер, так что при протекании тока в одном направлении из нее выделяется кислород, создающий большое сопротивление, тогда как при обратном направлении тока выделяется хорошо проводящая медь. Такое электролитическое действие должно было бы, однако, сопровождаться явлением, известным под названием „формовки“, которого, как известно, в медно-закисных выпрямителях не наблюдается. Ввиду всего этого электролитическую теорию, основанную на допущении проводимости окиси меди, следует отбросить как неудовлетворительную.

3. Теории, основанные на „действии острия и плоскости“, следует вообще оставить, так как микрофотографические исследования не обнаруживают ничего, что оправдывало бы подобное допущение.

Некоторое сходство с этими теориями имеет одна из теорий, предложенная Шоттки и его сотрудниками⁶⁸, основанная на несколько других взглядах. Во время опытов над контактами со свободной поверхностью закиси меди ими было обнаружено, что выпрямление происходит лучше при очень маленьких поверхностях контактов, или когда контакт оказывался разделенным на целый ряд контактов очень малой поверхности. Основываясь на этом, они объяснили действие выпрямителя тем, что на границе меди и закиси меди эти два вещества отделены друг от друга, за исключением отдельных точек. Однако дальнейшие опыты Шоттки и Вайбеля⁸², посвященные изучению теплопроводности границы, привели их к заключению, что соприкосновение должно иметь место вдоль всей поверхности раздела, так как только таким образом может быть объяснена большая величина теплопроводности, наблюдающаяся на опыте.

4. В теории, предложенной К. Вагнером⁷¹, предполагается, что прохождение тока от закиси меди к меди (т. е. в направлении меньшей проводимости) обусловлено электронами, вырывающимися из неионизованных атомов меди, присутствующих в качестве „дефектов“ в решетке закиси меди. Но в таком случае можно было бы ожидать для тока в этом направлении существования некоторого предела — тока насыщения. Поскольку такового не наблюдается, предложенное объяснение следует признать неудовлетворительным.

5. Одна из первых теорий была основана на теории действия детектора, предложенной Шоттки. Если предположить, что два вещества имеют различные работы выхода, или что горбы потенциала при переходе через поверхность имеют различные формы, можно показать, что контакт между такими веществами будет об-



Рис. 4.

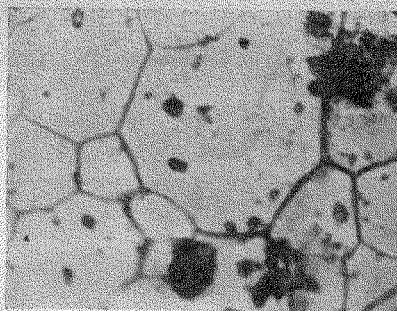


Рис. 5.

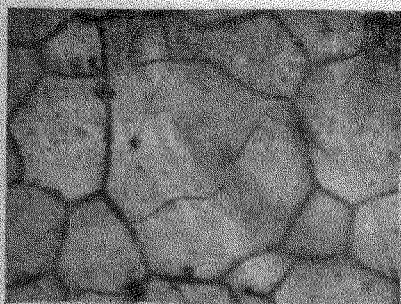


Рис. 6.

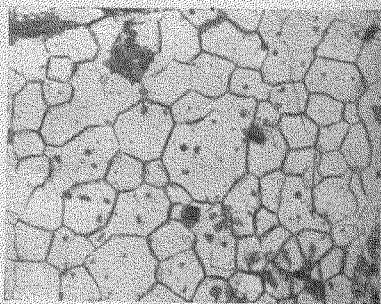
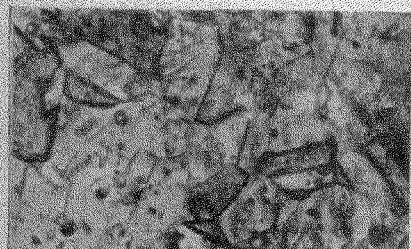


Рис. 7.



ладать в разных направлениях разной проводимостью. Это весьма соблазнительный путь для объяснения выпрямляющего действия, но он вряд ли годится по причине того, что работы выхода для меди и закиси меди слишком мало отличаются друг от друга.

6. Теории, постулирующие существование изолирующего слоя между медью и закисью меди, могут быть иллюстрированы теорией, предложенной Слепяном²⁷. Слепян относит термические, твердые и даже электролитические выпрямители к одному классу „тонкопленочных выпрямителей“. Под „тонкой пленкой“ он понимает не обязательно геометрически тонкие слои, но всякие слои, содержащие незначительное количество атомов вещества. В случае меднозакисного выпрямителя предполагается, что вблизи границы между медью и закисью меди кристаллы последней деформированы вследствие связи с медью. Это основано на ошибочном допущении, что форма кристаллов на границе одинакова для обоих веществ. Далее, предполагается, что в результате натяжений, вызванных этой деформацией, на границе образуется чрезвычайно тонкий слой с очень большим сопротивлением и что электроны более легко могут вылетать из меди, чем из закиси меди. Медь вследствие этого становится катодом.

На основании новейших исследований эта теория представляется более соответствующей действительности, чем это можно было думать раньше. Как уже указывалось, было обнаружено, что закись меди, освобожденная от избытка кислорода, становится почти не проводником. Легко представить себе, что вблизи поверхности меди концентрация свободного кислорода чрезвычайно низка вследствие его сильного сродства к меди. Кислород из слоев, ближайших к меди, соединяется с ней, создавая таким образом слой закиси, свободный от постороннего кислорода и, следовательно, обладающий весьма большим сопротивлением. Эти представления, развитые Шоттки и Вайбелем, кажутся автору первым правдоподобным объяснением существования изолирующего слоя, могущего быть причиной выпрямляющего действия. Однако допуская все изложенное, трудно представить себе, каким образом подобные условия могут существовать в течение всей жизни выпрямителя, если только не предположить, что медь на границе даже при комнатной температуре продолжает поглощать кислород.

Только что упоминавшиеся авторы проделали несколько в высшей степени интересных экспериментов, показавших, что контакт между закисью меди и золотой или серебряной пленкой, полученной испарением, обладает асимметричной проводимостью лишь в том случае, если поверхность закиси была предварительно подвергнута бомбардировке атомами или электронами или подвергалась электролитическим воздействиям. В результате подобной обработки наблюдались коэффициенты выпрямления до 1:20 (при 2 V). Бомбардировка, повидимому, создает выпрямляющий слой, который может быть удален растворением и вновь восстановлен повторением обработки. Табл. 2 показывает влияние постепенного уничтожения выпрямляющего слоя на коэффициент выпрямления.

Выпрямляющий слой может быть слоем закиси меди, лишенным кислорода в результате бомбардировки, и может, таким образом, быть подобным слою закиси вблизи основной меди.

7. Френкель⁴⁵, Френкель и Иоффе⁴⁶, а также ван-Геель объяснили выпрямляющее действие холодной эмиссии электронов при наличии пространственного разделения между закисью меди и медью.

Если принять их допущения, теория не кажется безнадежной, но крайне трудно поверить тому, что закись меди действительно отделена от меди на значительной части пограничной поверхности. Этому противоречат факты, которые были отмечены в связи с описанием структуры выпрямляющих пластин, показывающие, что соприкосновение на границе является весьма плотным, а также опыты Шоттки над теплопроводностью пограничного слоя.

ТАБЛИЦА 2

Толщина снятого слоя ($\times 10^{-6}$ см)	Выпрямляющее действие (в процентах от начального)
0	100
1,2	30
2,5	12
4,6	1

Другое затруднение состоит в том, что различие в контактных потенциалах слишком мало для того, чтобы им можно было объяснить выпрямление. Наконец, с точки зрения холодной эмиссии, повидимому, трудно объяснить наличие максимума сопротивления в направлении меньшей проводимости, существующего при напряжениях около 1 V.

8. Автор настоящей статьи также сделал попытку объяснить выпрямляющее действие меднозакисного выпрямителя. В этой теории прежде всего предполагается, что между медью и закисью меди существует весьма плотный контакт. Далее автор считает, что ближайшие к границе атомы меди могут находиться в таком положении, что их можно рассматривать либо как принадлежащие кристаллам закиси, либо кристаллам меди. Допуская такой характер контакта между медью и закисью меди, можно считать, что работа, затрачиваемая электроном при переходе границы, равна разности работ выхода обоих веществ. По измерениям Бартона и Гэтца, цитируемых Шоттки и Дейчманном, работы выхода для закиси меди и меди равны 4,8 V и 4,4 V соответственно. Разность этих величин достаточно мала для того, чтобы ожидать значительного количества переходов даже при комнатной температуре.

Далее мы можем считать, что количество свободных электронов в меди во много раз больше, чем в закиси меди. Считая, что число электронов в единице объема пропорционально проводимости и допуская одинаковую подвижность электронов в обоих веществах, мы получим, что в 1 см^3 меди в 10^7 раз больше электронов, чем в 1 см^3 закиси меди. Поскольку значительный процент электронов в меди имеет большую кинетическую энергию, чем нужно для перехода границы (их число еще увеличивается тем обстоятельством,

что электроны в меди находятся в вырожденном состоянии), должна возникнуть оживленная диффузия электронов, приводящая к установлению динамического равновесия между медью и закисью меди, при котором число электронов, переходящих границу в том и другом направлении, оказывается равным. При наличии такого равновесия в закиси меди вблизи границы должна создаться большая концентрация электронов, убывающая по мере удаления от границы.

Возникновение подобных условий, обуславливающих (как будет видно из дальнейшего) асимметричную проводимость границы между закисью меди и медью, возможно лишь благодаря исключительной однородности строения этой границы. Если бы этой однородности не существовало, переход электронов описанного характера мог бы компенсироваться обратными переходами через части поверхности с другой работой перехода. Именно таковы, по всей вероятности, не обладающие асимметричной проводимостью все „хорошие электрические контакты“. Таковы же контакты со свободной поверхностью закиси меди.

Для того чтобы выяснить, какую роль играет эта электронная атмосфера в возникновении асимметрии проводимости, вспомним, в чем эта асимметрия выражается. Сопротивление в направлении большей проводимости уменьшается почти экспоненциально с повышением напряжения. По мере приближения напряжения к нулю, это сопротивление приближается к некоторой величине, той же самой, к которой, уменьшаясь по мере уменьшения напряжения, приближается сопротивление в направлении меньшей проводимости. При увеличении напряжения в направлении меньшей проводимости сопротивление сначала растет до максимума, лежащего между 0,75 В и 1,5 В, и при дальнейшем увеличении напряжения линейно спадает.

Для теории меднозакисного выпрямителя существенно главным образом выяснение механизма возникновения весьма высокого сопротивления в направлении меньшей проводимости.

Основываясь на представлении о возникновении электронной атмосферы внутри закиси меди, обратимся к рис. 11 и 12 и рассмотрим сперва случай протекания тока в прямом направлении. В состоянии равновесия, о котором речь шла выше, лишь весьма небольшое количество электронов в меди имеет кинетическую энергию, достаточную для преодоления потенциального горба, создаваемого электронами, находящимися внутри заки и меди вблизи границы. Поэтому при наложении напряжения, гонящего электроны в этом направлении, до тех пор пока напряжение мало, лишь немногим электронам сообщается достаточное для перехода границы увеличение кинетической энергии. Это означает большое сопротивление при низких напряжениях. С повышением напряжения число электронов, могущих перевалить через потенциальный горб, становится все больше и больше. А увеличение числа таких электронов означает уменьшение сопротивления.

При рассмотрении протекания тока в обратном направлении при

малых напряжениях мы встречаемся с тем же положением, т. е. что существует лишь очень мало электронов, могущих перевалить через потенциальный горб. С увеличением напряжения электроны подгоняются к меди и внешний склон горба становится круче, чем затрудняется переход электронов через него. Возможно также, что увеличивается высота горба за счет электронов, пришедших со стороны свободной поверхности закиси меди. Все это приводит к увеличению сопротивления по мере увеличения напряжения, вплоть до некоторой максимальной величины, получаемой на опыте при напряжениях между 0,75 и 1,5 V. Но приложенное напряжение, кроме того, заставляет электроны переходить в медь и таким образом понижает высоту горба. Последний эффект становится преобладающим при более высоких напряжениях и потому сопротивление в направлении меньшей проводимости при дальнейшем увеличении напряжения начинает падать.

Наиболее веским аргументом в пользу наличия между медью и закисью меди непроводящего слоя является наличие у выпрямительных пластин электростатической емкости. Предлагаемая теория может, повидимому, объяснить наличие емкости, не прибегая к представлению о существовании изолирующего слоя. Похоже на то, что только что описанные условия могут быть рассматриваемы как псевдо-емкость. При протекании тока в направлении большей проводимости часть электронов, образующих электронную атмосферу, уносится. При перемене направления тока эти электроны возвращаются и электронная атмосфера восстанавливается.

Мы имеем, таким образом, запасание электрических зарядов, зависящее от напряжения, и которое поэтому, во всяком случае, с этой точки зрения, подобно емкости. Путем вычислений можно показать, что для объяснения наблюдаемой емкости достаточно предположить весьма небольшое изменение концентрации электронов.

При помощи уравнений, описывающих электронную эмиссию, выведенных Бартлеттом⁵⁸, нами была построена кривая для тока в направлении большей проводимости. Эта кривая по общему виду весьма близка к получающимся на опыте. Применение же этой формулы к току в направлении меньшей проводимости оказалось неудачным. Джентри¹³ предположил, что если электронная атмосфера действительно играет роль, ток должен меняться в зависимости от напряжения по закону степени $3/2$. Результаты, полученные при подстановке опубликованных данных в формулу, удовлетворительны, но вряд ли имеют решающее значение.

9. По всей вероятности, действительное объяснение окажется какой-либо комбинацией последних пяти из приведенных теорий. Наличие в пластинах емкости делает очень соблазнительным предположение о существовании изолирующего слоя. В то же время крайне трудно вообразить себе этот непроводящий слой хотя бы даже в виде слоя закиси меди, обладающей высоким сопротивлением (не содержащей свободного кислорода), поскольку с течением времени это сопротивление возрастает. Это возрастание может

являться, конечно, результатом вторичных явлений; однако, если это действительно так, положение вещей оказывается как раз обратным тому, что можно было бы ожидать, если только не предположить, что свободный кислород, имеющийся в закиси меди, связан с кристаллической решеткой так, что лишен возможности диффундировать. Последнее предположение не кажется, однако, правдоподобным.

Предположение об электронной атмосфере многообещающе, так как легко объясняет наличие емкости и приблизительное равенство сопротивлений в обоих направлениях при низких напряжениях. Если бы на опыте было обнаружено существование изолирующего слоя, его можно было бы трактовать как результат действия пространственного заряда.

Ван-Геелем⁶¹ была предложена комбинация теории детектора Шоттки и предположения о существовании непроводящего слоя с весьма большими градиентами потенциала в нем. Он принимает во внимание также действие пространственного заряда. Основной чертой теории является холодная эмиссия электронов, и автор заключает, что различие между веществами, образующими контакт, даже в том случае, если оно выражается в существовании „внутренней“ работы выхода, достаточно для объяснения выпрямляющего действия. Одно из следствий этой теории состоит в утверждении, что влияние температуры должно сказываться лишь через изменение сопротивления самой закиси меди. Это, однако, мало правдоподобно, так как указанное сопротивление слишком мало для того, чтобы заметным образом влиять на протекание тока в направлении меньшей проводимости. А именно в этом направлении сильнее всего и сказывается влияние температуры.

Ни одна из предложенных до сих пор теорий не является вполне удовлетворительной. Все, что можно считать определенно установленным, это то, что явление имеет электронный характер и что оно обусловлено различием в степени легкости проникновения электронов через границу между закисью меди и основной медью в том и другом направлении.

МЕДНОЗАКИСНЫЕ ФОТОЭЛЕМЕНТЫ

Автором настоящей статьи во время опытов с меднозакисными выпрямителями было установлено, что пластинка обнаруживает фотоэлектрический эффект, понижающий отдачу выпрямителя. Дальнейшие исследования в сотрудничестве с Гейгером показали, что понижение отдачи выпрямителя обусловлено возникновением под действием освещения электродвижущей силы, препятствующей протеканию тока в направлении большей проводимости. Исследованиями Соренсена было доказано, что фотоэлектрическое действие имеет место на границе между закисью меди и основной медью.

Позднее Б. Ланге сообщил о меднозакисном фотоэлементе, в котором фотоэффект имел место также на поверхности сопри-

косновения закиси меди с нанесенной на нее тонкой металлической пленкой. Первый тип фотоэлементов будем называть заднестеночным, второй — переднестеночным в согласии с немецкой терминологией.

Шоттки и Ланге со своими сотрудниками проделали большую работу в отношении изучения свойств этих фотоэлементов.

В фотоэлементах первого типа необходимо по возможности свободное прохождение света сквозь закись до границы между закисью меди и медью. Поэтому контакт со свободной поверхностью закиси устраивался в виде сетки^{85, 86}. Первоначально сетка делалась в виде спирали из свинцовой проволоки. В дальнейшем стали прибегать к покрытию свободной поверхности закиси медью (а также другими металлами), путем катодного распыления или восстановления закиси меди. Восстановление можно производить путем электролиза, а также погружая только что вынутые из окислительной печи пластинки в масло или в раствор алкоголя*. После получения металлического слоя на поверхности закиси часть его удаляется с тем расчетом, чтобы покрытие представляло собою сетку**.

Величины фототока, получавшегося от первых фотоэлементов, представлявших собой обычные выпрямительные пластины при освещении в 2000 Лх и измерительном приборе сопротивлением в 150 Ω , были порядка 15—20 μA . Ланге⁸⁸ сообщал о чувствительности в 50 $\mu\text{A/Lm}$ для заднестеночных и в 500 μA для переднестеночных фотоэлементов. Вильсон¹²⁴ сообщил недавно о получении мощности в 1 W с 1 м² поверхности заднестеночного фотоэлемента. Другой фотоэлемент того же автора с поверхностью в 6,45 см² имел чувствительность в 10⁻⁴ A/Lm. По данным Ланге¹⁰⁷ заднестеночные фотоэлементы дают разность потенциалов в 25·10⁻⁶ V/Lm, а переднестеночные — 15·10⁻⁶ V/Lm.

По измерениям Думе¹⁰⁰ меднозакисные фотоэлементы не обнаруживают сколько-нибудь значительной инерции даже при частотах в 6000 циклов.

Распределение чувствительности по спектру этих фотоэлементов зависит от способа изготовления. Заднестеночные фотоэлементы имеют границу чувствительности со стороны коротких волн около 570 мμ, при 630 мμ лежит селективный максимум, после которого кривая постепенно спадает до длинноволнового предела чувствительности, лежащего при 1,4 μ. Предел чувствительности со стороны коротких волн передвигается с изменением температуры в согласии с изменением прозрачности закиси меди. Данные подобного рода приведены на рис. 20, заимствованном у Ланге¹⁰⁸.

* В СССР (ВЭИ) для получения металлической пленки на поверхности применяется восстановление в водном растворе глицерина.

** При образовании металлической пленки путем катодного распыления можно получать сетку непосредственно, не прибегая к механической обработке поверхности после нанесения. Для этого достаточно экранировать поверхность закиси слюдяной пластинкой или куском шелка с соответствующими вырезами. Способ принадлежит ВЭИ.

Кривая распределения чувствительности по спектру переднестеночных фотоэлементов простирается значительно дальше в видимую область. Форма ее также зависит от прозрачности слоя, проходящего светом, представляющего собой в этом случае пленку меди, серебра или золота.

Ланге и другие исследовали влияние температуры на чувствительность меднозакисных фотоэлементов. Заднестеночные фотоэлементы согласно Ланге дают максимум разности потенциалов при -140°C и максимум силы тока при -60°C . Результаты, полученные Ланге, представлены на рис. 21. Из той же статьи заимствован рис. 22, показывающий влияние температуры на переднестеночные фотоэлементы.

В нашей лаборатории получены результаты, противоречащие этим данным Ланге. Наши результаты, относящиеся к освещению заднестеночного фотоэлемента неразложенным светом 15-ваттной лампы, представлены в табл. 3.

Влияние посторонней э. д. с. на фотоэффект было исследовано Шоттки, результаты которого иллюстрируются рис. 23. Обе кривые сняты при -183°C . Сплошная кривая относится к хорошо выпрямляющему контакту, пунктирная — к контакту с низким коэффициентом выпрямления.

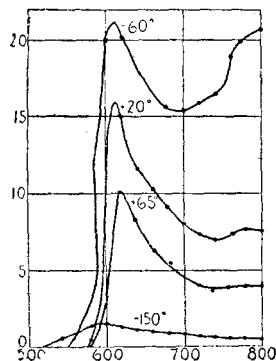


Рис. 20.

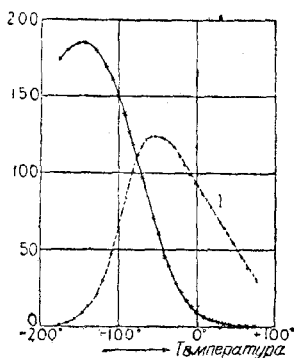


Рис. 21.

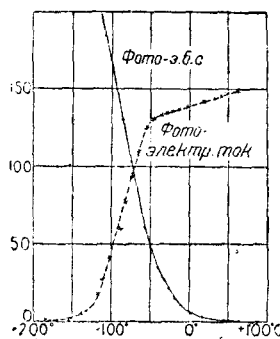


Рис. 22.

Рассматривая освещенную часть поверхности фотоэлемента как источник э. д. с., а остальную поверхность как шунтирующее сопротивление, Шоттки показал, что источником электронов в заднестеночном фотоэлементе является граница между медью и закисью меди. То же самое было доказано опытами Соренсена в нашей

ТАБЛИЦА 3

Температура (°C)	Фотоэлектро- движущая сила	Фототок ($\times 10^{-6}$ А)	Сопротивление (омы)
-45	0,150	0,6	400 000
-18	0,068	0,6	—
24	0,008	0,5	12 000

лаборатории, состоявшими в последовательном исключении всех других возможных источников электронов.

Шоттки^{89, 91, 108}, Думе^{90, 100} и другими были установлены следующие факты.

1. Ток короткого замыкания прямо пропорционален силе освещения. (Перукка и Деаглио¹⁰⁵ показали, что при некоторых условиях справедливо положение, по прямой пропорциональности между напряжением и силой освещения.)

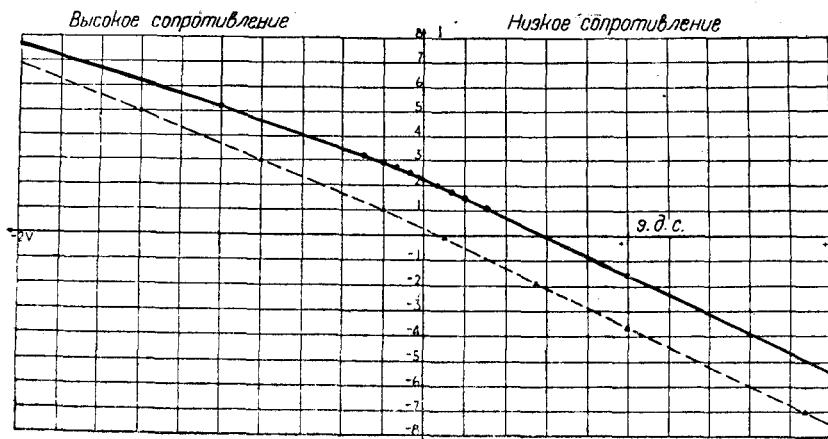


Рис. 23.

2. Протекание электронов через границу между закисью меди и медью всегда происходит в направлении от закиси меди к меди, т. е. в направлении меньшей проводимости.

Теория меднозакисных фотоэлементов находится в более удовлетворительном состоянии, чем теория выпрямляющего действия.

Все предложенные теории связывают возникающую при освещении э. д. с. с внутренним фотоэффектом закиси меди, описанным Пфундом¹²⁶. Фотоэффект запирающего слоя напоминает внешний фотоэффект в том отношении, что здесь также происходит выры-

вание электронов за пределы вещества (закись меди). Подобно другим видам фотоэффекта фотоэффект запирающего слоя можно характеризовать количеством энергии, необходимой для вырывания электронов из закиси меди. Длинноволновой предел для внутреннего фотоэффекта закиси меди равен $4,1 \mu$. Длинноволновый предел фотоэффекта запирающего слоя составляет $1,4 \mu$. Разность работ выхода в том и другом случае, равная $0,58 \text{ V}$, может быть представляет собой работу, необходимую для переноса электрона из закиси меди в медь.

Шоттки указал, что соотношение между силой тока и количеством поглощенной световой энергии зависит от нескольких факторов. Для возникновения фототока необходимо, чтобы поглощение света происходило вблизи границы закиси меди, для того чтобы вырванные электроны могли проникнуть в металл. Ток при данном освещении зависит таким образом от того, какой процент света будет поглощен в достаточной близости к границе. Кроме того, он будет определяться соотношением между числом поглощенных квант и вырванных электронов. В опытах Вайбеля с переднестеночным фотоэлементом, передний электрод которого состоял из пленки золота, полученной катодным распылением, при длине волны в $500 \text{ m}\mu$, соответствующей максимуму кривой распределения чувствительности по спектру, число вырванных электронов составляет 25% от числа поглощенных квант. В других случаях это число соответствовало 50% , что дает около 1 кул./кал.

В фотоэлементах этого рода эффективность света данной длины волны тем больше, чем сильнее он поглощается, так как чем сильнее поглощение, тем большее число электронов будет вырвано вблизи границы. Установлено, что электроны, освобожденные на расстоянии 1μ от границы, еще могут участвовать в образовании фототока. Это означает, что они должны претерпеть значительное количество столкновений и все же сохранить запас энергии, достаточный для перехода границы. Отсюда Шоттки заключает, что это те же самые электроны, которые обуславливают внутренний фотоэффект. Шоттки¹²³ и его сотрудники установили, что закись меди в хорошо проводящем состоянии почти не обнаруживает внутреннего фотоэффекта. Они нашли также, что фотоэффект запирающего слоя отсутствует у пластин, не обладающих выпрямляющим действием. Если электроны, обуславливающие внутренний фотоэффект, идентичны с электронами фотоэффекта запирающего слоя, это может служить подтверждением предположения о существовании изолирующего слоя на границе между медью и закисью меди.

Рупп¹¹⁸ исследовал влияние магнитного поля на фотоэффект запирающего слоя. Он нашел, что фототок спадает пропорционально квадрату напряженности магнитного поля, независимо от длины волны падающего света. Он показал также, что это спадание с точностью до 10% соответствует увеличению сопротивления закиси меди под действием магнитного поля. Отсюда Рупп заключает, что фотоэлектроны и электроны проводимости в закиси меди движутся

в одном направлении и что роль света сводится лишь к освобождению электронов.

В связи с этим большой интерес имеют новые опыты Шоттки¹²³, получавшего при помощи наложения постороннего напряжения фототоки в 1000 раз большие, чем без напряжения.

Каково бы ни было окончательное объяснение выпрямляющего действия меднозакисного выпрямителя и сопутствующего этому действию фотоэффекта, по всей вероятности, оно будет связано с представлением о слое, обладающим высоким сопротивлением. Существование такого слоя находит, повидимому, экспериментальное подтверждение. Но даже в этом случае детали теорий обоих явлений еще ожидают разработки.

БИБЛИОГРАФИЯ

I. Выпрямители

1. F. Braun, Проводимость металлических сульфидов, *Ann. d. Phys. Dgg.* **153**, 556, 1874.
2. A. Schuster, Об униполярной проводимости, *Phil. Mag. and J. Science* (4) **48**, 251, 1874.
3. F. Braun, Отклонение от закона Ома, *Ann. d. Phys. Wied.* **1**, 95, 1877.
4. F. Braun, Об униполярной проводимости, *Ann. d. Phys. Wied.* **4**, 476, 1878.
5. F. Pavlowski, Выпрямитель тока, *U. S. Pat. No* 830924, 1906.
6. W. H. Thompson, Усовершенствованный детектор, *Br. Pat. No* 21408, 1908.
7. E. Garretson, Выпрямитель, *U. S. Pat. No* 929582, 1909.
8. A. E. Flowers, Выпрямляющее действие кристаллов, *Phys. Rev.* **3**, 25, 1914.
9. A. and E. Ball, Выпрямляющее действие контактов, *ZS. Phys.* **35**, 207, 1925.
10. E. Friman and R. Holm, Сопротивление контактов, *ZS. Techn. Phys.* **7**, 198, 1926.
11. L. O. Grondahl, Новый контактный выпрямитель, *Phys. Rev.* **27**, 813, 1926.
12. L. O. Grondahl, Теории выпрямителей, *Science* **64**, 306, 1926.
13. F. M. Gentry, Уравнение для электронной проводимости униполярных неметаллических пленок, *Science* **66**, 284, 1927.
14. L. O. Grondahl and P. H. Geiger, Электронный выпрямитель, *Trans. A. J. E. S.* **46**, 357, 1927.
15. L. O. Grondahl and P. H. Geiger, Электронный выпрямитель, *Ry. Sig.* **20**, 213, 1927.
16. L. O. Grondahl, Приспособление, проводящее ток в одном направлении, *US. Pat. No* 1640335, 1927.
17. H. Pelabon, Несовершенные контакты, *L'Onde Electr.* **6**, 401, 1927.
18. A. Schleede and H. Buggisch, Направление выпрямляющего действия детектора, *Phys. ZS.* **28**, 174, 1927.
19. Анон., Теория металлических выпрямителей, *Wireless World.* **23**, 824, 1924.
20. L. Dubar, Проводники, не подчиняющиеся закону Ома, *Rev. Gen. de l'Electr.* **24**, 153, 1928.

21. A. Günterschulze u. N. A. de Bruyne, Электрические выпрямители и вентили, 1928
22. R. Holm, Сопротивление контактов, ZS. Techn. Phys. **9**, 8454, 1928.
23. O. Irion, Сухие выпрямители, Siemens ZS. **8**, 293, 192.
24. W. I. G. Page, Элеминатор Мегавокс, Wireless World. **23** 787, 1928.
25. F. Regler, Теория контактных детекторов, Phys. ZS. **29**, 429, 1928.
26. G. G. Reissaus, Кристаллические детекторы, Phys. ZS. **29**, 223, 1928.
27. J. Slepian, Тонкопленочные выпрямители, Trans. Am. Electr.-Chem. Soc. **54**, 201, 1928.
28. G. Todesco u. B. Rossi, Несовершенные металлические контакты, Accad. Lincei, Atti **7**, 568, 1928.
29. Анон., Контактные явления между электродами и диэлектриками, Inst. Electr. Eng. **67**, 271, 1929.
30. Анон., Сухие металлические выпрямители, Wireless World. **25**, 57, 1929.
31. R. Audubert u. M. Quintin, Механизм вентильного действия плохих контактов, Compt. Rend. **188**, 52, 1929.
32. E. H. W. Bapner, Выпрямители, Electr. Rev. **104**, 823, 1929.
33. M. Le Blanc, Меднозакисный выпрямитель, Bul. de la Soc. Fr. des. Electr. **9**, 1061, 1929.
34. M. Demontvignier, Меднозакисные выпрямители, I. Onde. Electr. **8**, 192, 1929.
35. W. Fietknecht, Окисление меди при высоких температурах, ZS. Electrochemie **35**, 142, 1929.
36. Ferranti Ltd, Малые приборы, Instr. World. **1**, 277, 1929.
37. L. O. Grondahl, Приспособление, проводящее ток в одном направлении, U. S. Pat. No 1704697, 1929.
38. Hanovia Chem. and Mfg. Co, Способ изготовления меднозакисных выпрямителей, Fr. Pat. No 669588, 1929.
39. H. Kost, Теории выпрямителей, ZS Phys. **54**, 367, 1929.
40. R. J. Kryter, Вольтметр с меднозакисным выпрямителем, Radio Broadcast **15**, 287, 1929.
41. H. Pelabon, Электронная теория плохих контактов, Compt. Rend. **183**, 620, 1929.
42. W. Schottky u. W. Deutschmann, Механизм выправления меднозакисных выпрямителей, Phys. ZS. **30**, 839, 1929.
43. J. R. Smith u. D. Santini, Применение выпрямителя Ректокс, Electr. J. **26**, 416, 1929.
44. A. Soulier, Выпрямители переменного тока, Bul. de la Soc. Fr. des Elec. **9**, 381, 1929.
45. J. Frenkel, Сопротивление контактов между твердыми проводниками, Phys. Rev. **36**, 1004, 1930.
46. W. N. Goodwin Jr, Выпрямители, Instruments **3**, 706, 1930.
47. L. Hartshorn, Ошибки измерительных приборов с меднозакисными выпрямителями, Proc. Phys. Soc. (Eng.) **42**, 251, 1930.
48. O. Irion, Меднозакисный выпрямитель, Electrot. ZS. **51**, 993, 1930.
49. W. Ogawa, C. Nemoto u. S. Kaneko, Исследование меднозакисного выпрямителя, J. Soc. Chem. Ind., Japan **33**, 125, B, 1930.
50. H. Pelabon, Меднозакисные выпрямители, Compt. Rend. **190**, 630, 1930.
51. H. Pelabon, Новый меднозакисный выпрямитель, Compt. Rend. **191**, 402, 1930.
52. H. Pelabon, Механизм меднозакисного выпрямителя, L'Onde Electr. **9**, 229 1930.
53. H. Pelabon, Детекторы, L'Onde Electr. **9**, 497, 1930.
54. G. Sacerdote, Опыты с меднозакисными выпрямителями, Electrotecnica **17**, 106, 1930.
55. J. Vrede, Детекторы, Phys. ZS. **31**, 325, 1930.

56. Anon., Применение металлических выпрямителей, *The Engineer* **152**, 241, 1931.
57. R. S. Bartlett, Применение статистики Ферми-Дирака к задаче о пространственном заряде в термической эмиссии, *Phys. Rev.* **37**, 959, 1931.
58. L. Dubar, Меднозакисные выпрямители, *Compt. Rend.* **192**, 341, 1931.
59. L. Dubar, Влияние термической обработки на свойства меднозакисных выпрямителей, *Compt. Rend.* **192**, 484, 1931.
60. W. Ehrenberg u. H. Höhl, Теория электрических контактов, *ZS. Phys.* **68**, 289, 1931.
61. W. van Geel, Действие выпрямителя, *ZS. Phys.* **69**, 765, 1931.
62. G. Hara, Проводимость контактов и выпрямление, *Ryojun Coll. Eng. Mem.* **3**, 223, 1931.
63. R. Jacquelet, Выпрямление в меднозакисных пластинах, *Rev. Gen. de l'Electr.* **30**, 365, 1931.
64. W. Leo, Механизм выпрямления меднозакисного выпрямителя, *Ann. de Phys.* **10**, 347, 1931.
65. W. Ostwald u. H. Erbring, Выпрямление и катализ в системе медь—закись меди, *Kolloid ZS.* **57**, 7, 1931.
66. M. Robert, Применение металлоокисных выпрямителей к измерению пиковых потенциалов, *Compt. Rend.* **192**, 1539, 1931.
67. J. Sahagen, Применение меднозакисных выпрямителей в измерительных приборах, *Proc. JRE* **19**, 233, 1931.
68. W. Schottky, R. Störmer u. F. Waibel, Выпрямляющее действие на границе между закисью меди и металлическими электродами, *ZS. Hochfreq.* **37**, 162, 175, 1931.
69. G. Siemens u. W. Demberg, Детекторы, *ZS. Phys.* **67**, 375, 1931.
70. K. Singh, Меднозакисные выпрямители, *Electr. Rev.* **109**, 247, 1931.
71. C. Wagner, Теория выпрямляющего действия, *Phys. ZS.* **32**, 641, 1931.
72. W. Wolman u. H. Kaden, Применение сухих выпрямителей к измерениям в области звуковых частот, *ZS. Techn. Phys.* **12**, 470, 1931.
73. G. P. Bernagò, Выпрямляющие свойства светочувствительных кристаллических агрегатов, *Electrochem Soc. Preprint* 61—15, 1932.
74. M. Collet, Применение меднозакисных выпрямительных пластин для избежания звуковых ударов, *Ann. des Pests. Tel. et Tel.* **21**, 329, 1932.
75. J. Frenkel u. A. Joffe, Электрические и фотоэлектрические свойства контактов, *Phys. Rev.* **39**, 530, 1932; *Phys. ZS. d. Sow.* **1**, 60, 1932.
76. V. Jouze u. Nasledow, Влияние температуры на меднозакисные выпрямители и фотоэлементы, *Phys. ZS. d. Sow.* **1**, 5, 1932.
77. W. Lepeschinskaja, Применение меднозакисных детекторов для измерительных целей, *Phys. ZS. d. Sow.* **1**, 6, 1932.
78. W. B. Pretenpol. G. W. Presnell, Вольт-амперные и температурные характеристики меднозакисного выпрямителя, *Proc. App. Phys. Soc.* **30**, 862, 1932.
79. W. Roschdestwensky, Температурная компенсация в низковольтных измерительных приборах с меднозакисными выпрямителями, *Phys. ZS. d. Sow.* **1**, 7, 1932.
80. A. Sysojew, Выпрямительные свойства некоторых оксидов, *Phys. ZS. d. Sow.* **1**, 8, 1932.
81. M. Torres, Микрорентгенографические исследования выпрямителя „Купроне“, *ZS. Phys.* **74**, 770, 1932.
82. F. Waibel u. W. Schottky, Природа запирающего слоя в меднозакисных выпрямителях, *Naturwiss.* **20**, 297, 1932.
83. L. O. Grondahl, Способ изготовления выпрямителей, *U. S. Pat. No 1863843*, 1932.
84. L. O. Grondahl u. W. P. Place, Применение меднозакисных выпрямителей в качестве детекторов, *J.I.R.E.* **20**, 10, 1599 (October), 1932.

II. Фотоэлементы

85. L. O. Grondahl и P. H. Geiger, Светочувствительные приспособления, U. S. Patent Application.

86. P. H. Geiger, Светочувствительный генератор электрического тока, Br. Pat. No 2776.0. U. S. Application, Sept. 14, 1926.

87. W. Graffunder, Фотоэффект в сухих выпрямителях, Phys. ZS. **13**, 375, 1930.

88. B. Lange, Новый вид фотоэлементов (I и II), Phys. ZS. **31**, 139 и 964, 1930.

89. W. Schottky, Происхождение электронов в меднозакисных фотоэлементах, Phys. ZS. **31**, 913, 1930.

90. E. Duhme и W. Schottky, Выпрямление и фотоэффект в контактах между закисью меди и напыленными электродами, Naturwiss. **18**, 735, 1930.

91. O. von Auwers и H. Kerschbaum, Фотоэлементы с запирающим слоем, Ann. d. Phys. **7**, 129, 1930.

92. H. von Hartel, Фотоэлемент с полупроводящим диэлектриком Funk. Bostler **38**, 619, 1930.

93. R. Audubert и J. Rouilleau, Фотопроводимость и фотовольтаж, Compt. Rend. **193**, 291, 1931.

94. P. Auger и C. Lapicque, Изменение чувствительности меднозакисных фотоэлементов, Compt. Rend. **193**, 319, 1931.

95. O. von Auwers и A. Kerschbaum, Фотоэффект в меднозакисных выпрямителях, Ann. d. Phys. **10**, 262, 1931.

96. V. Brazzoduro, Фотоэлектричество и выпрямление в купроксах, Atti. Ac. Sc. Torino **66**, 157, 1931.

97. H. Dember, Кристаллический фотоэлемент, Phys. ZS. **32**, 856, 1931.

98. H. Dember, Фотоэлектродвижущая сила в кристаллах закиси меди, Phys. ZS. **32**, 554, 1931.

99. L. Dubar, Меднозакисный элемент, Compt. Rend. **193**, 659, 1931.

100. E. Duhme, Фотоэлементы с запирающим слоем, ZS. Electrochem. **37**, 682, 1931.

101. F. von Kőrösy и P. Selenyi, Физическая модель фотоэлемента с запирающим слоем, Phys. ZS. **32**, 847, 1931.

102. B. Lange, Спектральная чувствительность меднозакисных фотоэлементов, Naturwiss. **25**, 525, 1931.

103. B. Lange, Влияние температуры на фотоэффект запирающего слоя, Phys. ZS. **32**, 850, 1931.

104. E. Perucca и R. Deaglio, Фотоэффект в меднозакисных выпрямителях, Ann. d. Phys. **10**, 257, 1931.

105. E. Perucca и R. Deaglio, Не есть ли фотоэффект запирающего слоя гальванозащитный эффект, ZS. Phys. **72**, 102, 1931.

106. W. Schottky, Проводимость и фотоэффект запирающих слоев, Phys. ZS. **32**, 833, 1931.

107. H. Teichmann, Изменение фотоэффекта с температурой, ZS. Phys. **67**, 192, 1931.

108. H. Teichmann, Влияние температуры на фотоэффект запирающего слоя, Phys. ZS. **32**, 216, 1931.

109. E. D. Wilson, Оптимальная отдача фотоэлементов, Rev. Sci. Inst. **2**, 797, 1931.

110. C. H. Bartlett, Свойства меднозакисных элементов, Rev. Sci. Inst. **3**, 543, 1932.

111. L. Bergmann, Влияние поляризованного света на фотоэффект запирающего слоя, Phys. ZS. **33**, 17, 1932.

112. L. Duber, Состав закиси меди в меднозакисных выпрямителях и фотоэлементах, Compt. Rend. **194**, 1332, 1932.

113. L. O. Grondahl, Заметка об открытии фотоэффекта в меднозакисном выпрямителе, Phys. Rev. **40**, 635, 1932.

114. J. W. Kurtzschatow u. C. D. Sinelnikow, Исследование фотоэлементов с запирающим слоем, *Phys. ZS. d. Sow.* **1**, 23, 42, 1932.

115. W. Lereschinskaja, Исследование фотоэлектродвижущей силы меднозакисных фотоэлементов, *Phys. ZS. d. Sow.* **1**, 7, 1932.

116. R. H. Müller u. A. Spector, Беккерельэффект как частный случай фотоэффекта запирающего слоя, *Phys. Rev.* **41**, 371, 1932.

117. Foster C. Nix., Фотопроводимость, *Rev. Mod. Phys.* **4**, 723, 1932.

118. E. Rupp, Изменение сопротивления в фотоэлементах с запирающим слоем под действием магнитного поля, *ZS. Phys.* **76**, 597, 1932.

119. K. Scharf u. O. Weinbaum, Изучение структуры меднозакисных выпрямителей, *Phys. ZS.* **33**, 386, 1932.

120. W. Schottky, Новые явления в контактах между веществами с различной проводимостью, *Forschung u. Fortschr.* **8**, 22, Aug. 1932.

121. C. Sinelnikow u. A. Walther, Экспериментальные методы изучения фотоэлементов с запирающим слоем, *Phys. ZS. d. Sow.* **1**, 6, 1932.

122. F. Waibel, Беккерельэффект как фотоэффект запирающего слоя, *ZS. Phys.* **76**, 281, 1932.

123. F. Waibel u. W. Schottky, Новые данные о фотоэффекте в запирающем слое, *Phys. ZS.* **33**, 15, 583, 1932.

124. E. O. Wilson, Фотоэлементы из выпрямительных пластин, *Electronics.* **5**, 4, 312, 1932.

III. Свойства закиси меди

125. K. Bädcker, Электропроводность и термо электродвижущая сила некоторых металлических соединений, *Ann. d. Phys.* **22**, 749, 1907.

126. A. H. Pfund, Светочувствительность закиси меди, *Phys. Rev.* **3**, 289, 1916.

127. R. Hiecke, Электропроводность твердых изоляторов, *Electrot. und Mschbau.* **44**, 537, 1926.

128. O. von Auwers, Изменение магнитного сопротивления и Холл-эффект в закиси меди, *Wiss. Veroff. a. d. Siemens Konzern* **9**, 294, 1930.

129. B. Gudden, Электропроводность полупроводников, *Erlanger Berichte* **62**, 289, 1930.

130. W. Vogt, Электрические измерения над закисью меди, *Ann. d. Phys.* **7**, 183, 1930.

131. O. von Auwers, Некоторые свойства закиси меди, *Naturwiss.* **6**, 133, 1931.

132. M. Le Blanc u. H. Sachse, Электронная проводимость окислов меди, *Ann. d. Phys.* **11**, 727, 1931.

133. M. Le Blanc u. H. Sachse, Электронная проводимость твердых оксидов, *Phys. ZS.* **32**, 887, 1931.

134. E. Engelhard u. B. Gudden, Применимость закона Ома к закиси меди, *ZS. Phys.* **70**, 701, 1931.

135. B. Gudden, Проводимость и фотоэлектроны в изоляторах и полупроводниках, *Phys. ZS.* **32**, 825, 1931.

136. B. Gudden u. G. Mönch, Некоторые свойства закиси меди, *Naturwiss.* **17**, 361, 1931.

137. M. C. Neuburger, Точные измерения постоянных решетки меди, *ZS. Phys.* **67**, 845, 1931.

138. M. Randall, R. F. Nielsen u. G. H. West, Свободная энергия некоторых соединений меди, *Int. and Eng. Chem.* **23**, 388, 1931.

139. H. Dünwald u. C. Wagner, Природа электропроводности закиси меди, *ZS. Phys. Chem.* **17**, 467, 1932.

140. N. Ostrowtow, Некоторые невыясненные вопросы о закиси меди, *Phys. ZS. d. Sow.* **1**, 7, 1932.

141. A. H. Wilson, Теория электронных полупроводников **11**, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 134**, 277, 1932.