

PRIRODNO-MATEMATICKI FAKULTET
NOVI SAD



D I P L O M S K I R A D

TEMA: NEGATIVNA FOTOPROVODLJIVOST NA TANKIM KRISTALIMA
ORGANSKIH BOJA

RADJEN IZ PREDMETA: FIZIKA ČVRSTOG STANJA KOD PROFESORA
dr SLOBODANA CARIĆA

NOVI SAD, 26 septembra 1972

STUDENT
NAHLOVSKI AGNES

Zahvaljujem predmetnom nastavniku
dr SLOBODANU CARIĆU na izboru
teme za diplomski rad i svestranoj
podršci i brojnim korisnim savetima
koji su omogućili da se ovaj rad
realizuje.



S A D R Č A J

str.

I	UVOD	
II	FOTOPROVODLJIVOST	1
	1. Istorijeski pregled	
	2. Fenomenološki opis fotoprovodljivosti	
	3. Varijante fotoprovodljivosti	
	4. Teorijske zone	
	5. Nosioci naselektrisanja i njihov položaj u kristalu	
	6. Nesavršenosti	
	7. Eksitonni	
	8. Opšti mehanizmi	
	9. Fotoosetljivost i maksimalni prinos	
	10. Fotoprovodljivost na tankim slojevima	
	11. Elektronski prelazi	
III	NEGATIVNA FOTOPROVODLJIVOST.....	16
	1. Koncentracija slobodnih nosilaca naselektrisanja van termičke ravnoteže	
	2. Zavisnost fotostruje od intenziteta zračenja	
	3. Negativna fotoprovodljivost	
IV	REALNI FOTOPROVODNI SISTEMI.....	23
	1. Kontakt metal-poluprovodnik	
	2. Struje ograničene prostornim naselektrisanjem sa omskim kontaktima	
	3. Jednostavni fotoprovodni sistemi	
V	SPECIFIČNOSTI ORGANSKIH POLUPROVODNIKA.....	28
	1. Osobine organskih poluprovodnika	
	2. Singletne i tripletne stanje	
	3. Apsorpcioni spektri	
	4. Fotoprovodljivost kod organskih boja	
E K S P E R I M E N T A L N I D E O		
VI	UZORCI I INSTRUMENTACIJA.....	33
	1. Vrste uzoraka	
	2. Korišćeni instrumenti	

VII	OBRADA I PRIPREMANJE UZORAKA.....	36
1.	Rendgenska merenja	
2.	Spektralna merenje	
3.	Električna merenja	
VIII	METODIKA MERENJA.....	37
1.	Rendgenska merenja	
2.	Spektralne merenje	
3.	Električna merenje	
IX	REZULTATI MERENJA.....	40
1.	Rendgenska merenja	
2.	Spektralna merenja	
3.	Električna merenja	
X	INTERPRETACIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA.....	53
1.	Rendgenska merenja	
2.	Spektralna merenje	
3.	Električna merenje	
XI	ZAKLJUČAK.....	64
XII	LITERATURA.....	65

I UVOD

Pojava fotoprovodljivosti je od velikog značaja u fizici jer ne određeni način povezuje optičke i električne osobine materijala, ukazujući time na duboku povezanost ovih pojava koje leže u samoj prirodi kristalne strukture materije. Sustina pojave je izazivanje električnih fenomena optičkim putem, pri čemu se pod električnim podrazumevaju i elektrostatičke i elektrodinamičke pojave u kristalu izazvane svetlošću svih talasnih dužina a ne samo vidljivog područja. Već prvi istraživači su mogli da uoče koliku praktičnu primenu ovej fenomen može imati, pa su vršena opsežna istraživanja. One su bila usmerena kako na praktičnu primenu pojedinih efekata tako i na ispitivanje fundamentalnih karakteristika samog fenomena.

Organske supstance su se u fizici čvrstog stanja pojavile dosta kasno i pokazale se veoma interesantne za ispitivanje fotoprovodljivosti zbog dugih vremena života njihovih slobodnih nosilaca nanelektrisanja. U ovom radu je opisano ispitivanje nekih organskih boja. Prvo su snimljeni apsorpcioni spektri rastvora i kristala, da bi se uočila razlike usled kristalne strukture. Prvobitna namera je bila i snimanje spektralne zavisnosti fotoprovodljivosti jer bi se uporedjivanjem ovih triju spektara moglo dosta zaključiti o osobinama jedinjenja. Ekperimentalno ostvaranje merenja spektralne zavisnosti fotoprovodljivosti nije postignuto jer je utvrđeno da se pri osvetljavanju difuzionom svetlošću javlja efekat negativne fotoprovodljivosti. Tada je ispitivanje koncentrisano na ovu pojavu koja je veoma retka a pogotovo nedovoljno ispitiana. Pošlo nam je za rukom da pojmu pouzданo registrujemo i snimimo promenu fotostruje sa vremenom. U radu su date i dve varijante objašnjenja mehanizma ovog procesa. Konačno objašnjenje bi dalo ispitivanje spektralne zavisnosti fotoprovodljivosti, kojoj je ovim radom utriven put.



II FOTOPROVODLJIVOST

1. Istorijski pregled.^{9/} Fotoefekat je prvi put primetio i opisao na Se, 1873. god. Willoughby Smith. Nešto kasnije, 1876. god. Adams i Day su napravili prvu Se fotodeliju, kod koje je korišćen fotonaponski efekat. Značajno je bilo i otkriće Hallovog efekta, 1879. god. E.H. Hall/, koje je omogućilo određivanje znaka i gustine nosilaca nanelektrisanja. Prva značajna ispitivanja fotoefekta izvršili su 1920. god. Gudden i Pohl na ZnS, dijamantu i alkalnim halogenidima. Oni su pokazali da apsorpcija svetlosti, pobudjivanje luminiscencije ponosu svetlosti i pobudjivanje fotoprovodljivosti, imaju sličnu zavisnost od talasne dužine svetlosti za dati materijal. Utvrdili su da su fotoprovodnost i luminiscencija često konkurentni procesi u čvrstim telima. Osim toga oni su studirali efekat nečistoća na fotoosetljivost materijala, pokazali promenu dielektrične konstante pod uticajem svetlosti, i što je najvažnije, ustanovili su kvantnu prirodu fotoprovodljivosti, pokazujući da za primarne fotostruje svaki apsorbovani foton izaziva prolaz jednog elementarnog nanelektrisanja između elektroda. Kasnije su otkriveni kristalni fotoefekat i foto-magneto-električni efekat, koji su pokazali da se pri ovim procesima moraju uzimati u obzir kako elektroni tako i šupljine.

1923. god. Gudden i Pohl su izvršili obiana istraživanja materijala da bi našli vezu između hemijske prirode materijala i fotoosetljivosti. Pokazali su da od jedinjenja katjona sa strukturom koja ne odgovara elektronskoj strukturi plemenitog gasa /Pb⁺², Tl⁺, Hg⁺², Cd⁺², Ag⁺, Cu⁺², Zn⁺/ samo nitrati i sulfati ne pokazuju fotoosetljivost. Od katjona sa strukturom plemenitog gasa, samo neki sulfidi pokazuju fotoosetljivost.

U to vreme nije bila razvijena tehnologija proizvodnje monokristala koji su bili neophodni za istraživanje, pa su se najviše koristili monokristali alkalnih halogenida. Kod njih su prvi put ispitane osobine i priroda



kristalnih nesavršenosti i došlo se do pojma F centra. Nauđeno je da kristali grejani u pari metalnog katjona stvaraju nove apsorpcione trake usled formiranja "centara boje" /"Farbzentren"/. F centar je mesto u kristalu gde nedostaje anjon iz svog normalnog položaja i tu može biti uhvaćen elektron.

Do kraja 1950. god. ustanovljeno je da su fotoprovodni efekti vezani sa zaprinoskim osobinama materijala, a fotonaponski sa površinskim osobinama i dodirnim površinskim metal-poluprovodnik i poluprovodnik-poluprovodnik.

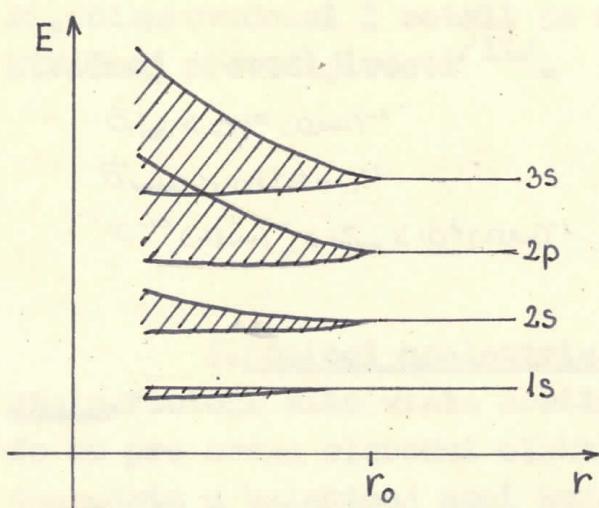
Rana ispitivanja Guddena i Pohla bila su usmerena na studiju prirode nosilaca nadelektrisanja i zavisnosti fotoprovodljivosti od vremena osvetljavanja, intensiteta svetlosti, talasne dužine svetlosti i karakteristika primjenjene polja. Oni su uveli podelu na i d i o h r e m a t - s k e i a l o h r o m a t s k e materijale koji bi odgovarali sadašnjim terminima čisti poluprovodnik i poluprovodnik sa primesama. Takođe su raslikovali dve vrste fotostruja: primarnu i sekundarnu. Primarna je po njima bila direktni rezultat apsorpcije energije, a sekundarna rezultat prolaska primarne. Ovakvo tumačenje Guddena i Pohla je danas u principu prihvaćeno i provereno na više vrsta materijala. Razvoj tehnologije i tehnike istraživanja bacio je više svetla na pojavu fotoprovodljivosti, ali to je oblast u kojoj ima još uvek mnogo da se radi.

2. Fenomenološki opis fotoprovodljivosti: Svi fotoelektrični fenomeni počivaju na činjenici da se stvaraju neknadni nosioci nadelektrisanja kad god se uzorak osvetli svetlošću talasne dužine najčešće nego osnovna apsorpciona ivica. Od svih je najočigledniji fenomen fotoprovodljivosti tj. promene provodljivosti pod uticajem osvetljavanja. Pošto je osnovna apsorpcija proces koji stvara pareve elektron-supljina, prag fotoprovodljivosti treba da se poklapa sa osnovnom ivicom apsorpcije.

3. Varijante fotoprovodljivosti: Poluprovodnici po-
kušaju kako spoljašnji tako i unutrašnji fotoelektrični efekat. Pod "spoljašnjim fotoefektom" se podrazumeva izbacivanje elektrona iz poluprovodnika usled apsorpcije fotona dovoljne energije. Elektron ulazi u vakuum koji okružuje poluprovodnik i može biti uhvaćen na anodi. Pod fotoprovodljivošću ili "unutrašnjim fotoelektričnim efektom" se podrazumeva pobudjivanje elektrona iz osnovne u provodnu zonu korišćenjem energije upadnog fotona. Pri ovom procesu nastaje par elektron-šupljina, te oba nosioca učestvuju u stvaranju fotostruje. Ovakva provodljivost se naziva sopstvenom fotoprovodljivošću. /II glava-elektronski prelazi/. Spektralna raspodela sopstvene fotoprovodljivosti je određena apsorpcionim spektrom čistog poluprovodnika. Fotoprovodljivost nečistoća nastaje kada se elektroni pobudjuju sa donorskog nivoa u provodnu zonu /elektronska provodljivost/, ili se elektroni podižu iz popunjene zone na akceptorske nivoe/ šupljinska provodljivost/, /vidi; II glava-5 i 6/. Ukoliko provodljivost raste pri osvetljavanju imamo stimulisanu fotoprovodljivost, a ako se provodljivost smanjuje nastaje fenomen negativne fotoprovodljivosti.

4. Teorija zona: Skoro svi električni i optički fenomeni primedeni kod kristala mogu se kvalitativno opisati preko zonske strukture. Zonski model elektrona kod čvrstih tела /metaala, poluprovodnika i isolatora/ čini osnovu fizike čvrstog stanja i stoga se može primeniti i na fenomen fotoprovodljivosti kod poluprovodnika.

U kristalu dolazi do približavanja susednih atoma a pri dovoljno bliskom rastojanju počinju da deluju kvantomehaničke sile izmenice koje cepaju energetske nivoe elektrona i dolazi do formiranja područja šireg energetskog obima nego što su energetski nivoi kod atoma i molekula. /vidi sl.II-1./. Takva područja nazivane zonama. Elektroni sa unutrašnjih ljudskih u atenu ne menjaju mnogo svoje energetske nivoe jer su pod uticajem samo svog jesogra, a dejstvo susednih jesgra na njih je veoma malo. Intenzivnije cepanje nivoa se javlja samo kod elektrona na po-ljačnjim ljudskama.



sl. II-1



sl. II-2

vidi sl. II-1. Elektroni se po kvantnomehaničkim zakonima smatraju fermionima i pokoravaju se Paulijevoj principu isključivosti, pa zato sazimaju stroge kvantizirane položaje. Zbog toga se nastale zone dele na dozvoljene i zabranjene zone. Najviša popunjena zona je osnovna ili valentna. Sledеća dozvoljena zona se naziva provodna zona, dok je energetski razmak između njih tav. zabranjena zona. Najniša energija u svakoj zoni se naziva dno zone, a najviša plafon zone /vidi sl. II-2./. Energija do koje su kvantna stanja popunjena na apsolutnoj nuli sove se energijom Fermijevog nivoa. Elektroni mogu da sazimaju sva dozvoljena kvantna stanja u provodnoj zoni i Fermijev nivo odgovara energetskom nivou na kojem je verovatnoća nalaženja elektrona $1/2$.⁶ Ako postoji samo potpuno prazne i potpuno popunjene zone, ne može doći do provodjenja i tako se definiše izolator. Ako je razmak ΔE između potpuno popunjene i praznih zona, reda termalne energije kT $\gg \Delta E$ \times \times \times , onda termičko dejstvo može podići elektrone iz potpuno popunjene /valentne/ zone u praznu /provodnu/ zonu stvarajući tako električnu provodnost. Kristal tog tipa se naziva poluprovodnik /sopstveni poluprovodnik/. Delimično popunjene zone

su odgovorne za elektronsku provodnost u metalima. Isolatori, poluprovodnici i metali se mogu grubo podeliti po električnoj provodljivosti^{11/}.

$$\sigma_{\text{izol}} < 10^{-10} (\Omega \text{cm})^{-1}$$

$$\sigma_{\text{metal}} > 10^4 (\Omega \text{cm})^{-1}$$

$$10^{-10} (\Omega \text{cm})^{-1} < \sigma_{\text{pp}} < 10^4 (\Omega \text{cm})^{-1}$$

5. nosioci nanelektrisanja i njihov položaj u kristalu. Postoji više vrsta nosilaca nanelektrisanja u kristalu. To su pre svega slobodni elektroni i šupljine. Šupljine su prazna mesta u valentnoj zoni koja su pozitivno nanelektrisana i mogu se popuniti elektronima. Elektroni i šupljine se mogu smatrati glavnim nosiocima nanelektrisanja u kristalu. Elektroni vrše provodjene struje kada se nalaze u provodnoj zoni, dok šupljine vrše provodenje u suprotnom smeru od elektrona ali u valentnoj zoni.

X * x * x * x * x * x x x x x x x x x x x x x x x x x x
Razne nesavršenosti, vakancije ili atomi nečistote. XXX stvaraju lokalizovane međusonske nivoe u zabranjenoj zoni. Mogu se razlikovati dva tipa defekata^{11/}:

a/Energetski nivoi koji su potpuno popunjeni na 0° K i leže nešto ispod provodne zone tako da deluju kao donori elektrona./n-tip poluprovodnika/

b/Energetski nivoi koji su nezauzeti i leže nešto iznad valentne zone mogu delovati kao akceptori elektrona./p-tip poluprovodnika/

U n-tipu poluprovodnika elektroni sa porastom temperature mogu preći sa donorskih nivoa u provodnu zonu i dati naknadnu provodljivost. Kod p-tipa poluprovodnika pri porastu temperature elektroni iz valentne zone su prihvadeni na diskretna akceptorska stanja usled čega nastaje šupljinska provodljivost.

6. Nesavršenosti.^{11/} Nesavršenosti nastaju usled stranih atoma nečistoća u kristalnoj rešetci ili usled neure-

djenosti i stohiometrijske disproporcije. Ove nesavršenosti dodaju lokalizovane međusonske nivoe u zabranjenoj zoni koji određuju tip provodljivosti; da li je jonska, elektronska ili sešana. Za svaku temperaturu isnad absolutne nule jedan broj atoma i jona je neuredjen i sa porastom temperature "ravnoteža neuredjenosti" se mora konstantno uspostavljati jer se tako održava stacionarni režim poluprovodnika. Nesavršenosti nastaju^{11/}:

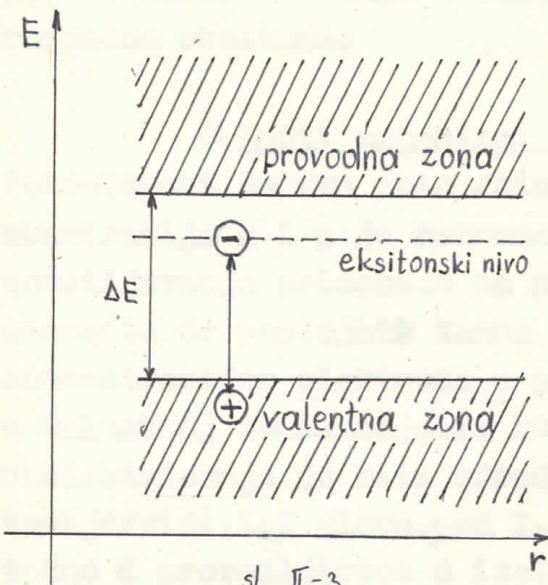
- a/ formiranjem vakancija /Shotky-eva hipoteza/
- b/ sauzimanjem intersticijalnih položaja /Frenkelj-eva hipoteza/
- c/ javljanjem pojava pod a/ i b/ zajedno.

Uvo je za slučaj stohiometrijske gradje rešetke, može postojati i stohiometrijska disproporcija. U tom slučaju razlikujemo:

- a/ intersticijalni tip stohiometrijske neuredjenosti gde joni ili neutralni atomi komponente u višku sauzimaju intersticijalne položaje, a svi normalni položaji komponente u višku su sauzeti,
- b/ vakantni tip gde neki položaj u rešetci, u glavnom komponente u manjini nisu sauzeti, a svi čvorovi druge komponente su sauzeti,
- c/ supstitucionalni tip kod kojeg atomi jedne komponente sauzimaju individualne položaje druge komponente. U prisustvu stranih atoma mogu se razlikovati sva tri tipa disproporcije.

7. Eksitonii^{14/}. Jedan par elektron-Šupljina se proizvodi kada se u kristalu apsorbuje foton nešto veće energije od energetskog procepa. Elektron i Šupljina proizvedeni na ovaj način mogu slobodno i nesavisno jedan od drugog da se kredu kroz kristal, ali pošto elektron i Šupljina poseduju kulanovsku interakciju privlačenja, moguće je formiranje stabilnih vezanih stanja ovih dveju čestica koja se nazivaju eksitonii /vidi sl.II-3/. Energija potrebna

za stvaranje ovog para može biti i nešto manja od širine zbranjene zone. Eksiton se može kretati kroz kristal prenoši enerđiju ali ne i naciktrisanje. Eksiton je pokretljivo neutralno pobudjeno stanje kristala i zbog svoje neutralnosti ne učestvuje neposredno u provodjenju.



sl. II-3

Može biti bilo gde u kristalu. Eksitacija može "preskakati" sa jednog atoma na drugi u zavisnosti od udaljenosti između suseda. Molekulski kristali pružaju primer ovog modela eksitona. U kristalu je kovalentna veza unutar molekula jaka u poređenju sa Van der Waalovim silama između molekula. Stoga spektralne karakteristike pripisane eksitonima kod kristalnog čvrstog tela, u priličnoj meri odgovaraju spektralnim karakteristikama izolovanog molekula.

Drugi model eksitona je po Mottu, Mottu i Vannieru /Mannier/. Kod njega su eksitonni slabe vezani sa međučestičnim rastojanjem elektrona i šupljine, velikim u poređenju sa konstantom rešetke. Tada se eksiton može razmatrati kao "atom vodonikovog tipa" pod uslovom da su ekvionergetske površi elektrona i šupljine sferne i nedegenerisane /tim uslovom se određuje da će sistem kao celina ponaša kao slobodna čestica/. Eksiton kao vezano stanje će postojati dokle god je ukupna energija sistema ispod dna provodne zone. Energetski nivoi u odnosu na vrh valentne zone dati su modifikovanom Ridbergovom jednačinom. Ovaj model eksitona za nas nije interesantan jer se ne javlja kod molekulskih kristala.

Resimirajmo: stvaranje eksitona je apsorpcioni proces isto kao i prevodenje elektrona u provodnu zonu

tj. stvaranje para slobodnih nosilaca na elektrisanje. Razlika je u tome što eksiton ne doprinosi direktno fotostruji jer su na elektrisanja vezana i mogu biti oslobođena tek raspadom eksitona.

8. Dopšti mehanizmi fotoprovodljivosti. Ako jedan fotoelement sa dva pola /bipol/ smatramo homogenim, tj. koncentracija n i p je ravnomerna kroz celi kristal, i ako pre osvetljavanja primenimo na njega električno polje u fotoelementu će postojati tamna struja. Ona će biti određena koncentracijom elektrona u provodnoj zoni odnosno, šupljina u valentnoj zoni. Međutim koncentracija slobodnih nosilaca na elektrisanja će biti određena uslovima termičke ekscitacije /vidi; III glavu, pod 1./. Tako stanje se naziva ravnotežno i provodljivost u isolatoru ili poluprovodniku je data sa jednačinom:

$$\mathcal{G} = e(n\mu_n + p\mu_p)$$

II,8.-1.

gde su n i p koncentracije slobodnih elektrona i šupljina, a μ_n i μ_p pokretljivost elektrona i šupljina. Fotoprovodljivost nastaje kada apsorbovana radijacija povećava koncentracije n i p i izvodi poluprovodnik iz ravnotežnog stanja. Posle prelasnog režima /vidi; III glava, 1./ dolazi do uspostavljanja novog ravnotežnog stanja koje je dato jednačinom:

$$\Delta \mathcal{G} = e(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p)$$

II,8.-2.

gde su Δn i Δp dodatne koncentracije nosilaca nastale usled osvetljavanja, u novom ravnotežnom stanju. U isolatorima vrednost Δn i Δp mogu biti mnogo veće nego odgovarajuće vrednosti koncentracija slobodnih nosilaca u mraku n i p. U poluprovodnicima važi obrnuto i efekat zračenja se može smatrati kao mala perturbacija u odnosu na veliku koncentraciju nosilaca u mraku. Ovo je razlog za fundamentalnu rasliku između tretmana fotoprovodljivosti kod isolatora i kod poluprovodnika.

Kod pojave fotoprovodljivosti mogu se uvesti dve pojednostavljene pretpostavke:⁹⁴

a/U provodljivosti dominira jedan vrsta nosilaca nanelektrisanja, tako da se doprinos druge vrste moze efektivno sanemariti.

b/Kristal ostaje neutralan tokom fotoprovodnog procesa, bez stvaranja znatnog prostornog nanelektrisanja u kristalu t.j. $\Delta n = \Delta p$.

Vreme Života⁹⁴ Ako svetlost koja pada na fotoprovodnik stvara f parova elektron-Šupljina u sekundi po jedinici zapreminje poluprovodnika, onda je

$$f \bar{\Sigma}_n = \Delta n \quad f \bar{\Sigma}_p = \Delta p \quad \text{II,8.-3.}$$

gde je $\bar{\Sigma}_n$ slobodno vreme Života elektrona, $\bar{\Sigma}_p$ slobodno vreme Života Šupljina, a Δn i Δp dodatne koncentracije slobodnih elektrona i Šupljina nastalih kao rezultat apsorpcije svetlosti. Povećanje provodljivosti se može pisati kao :

$$\Delta \delta = f e (\mu_n \bar{\Sigma}_n + \mu_p \bar{\Sigma}_p) \quad \text{II,8.-4.}$$

Ova relacija pokazuje zašto je vreme Života ključni parametar u fotoprovodljivosti. Mogu se razlikovati sledeći tipovi vremena Života:

a/ Slobodno vreme Života je srednje vreme u kojem nosilac nanelektrisanja može da doprinosi provodljivosti. To je vreme koje pobudjeni elektron provodi u provodnoj zoni ili pobudjena Šupljina u valentnoj zoni. Slobodno vreme Života nosilaca nanelektrisanja može biti završeno:

- rekombinacijom, ili ako je nosilac nanelektrisanja izvučen iz kristala na elektrodi pomoću električnog polja a da nije nadoknadjen sa suprotne elektrode,

- ako je nosilac uhvaćen u zamku i nastavlja se kada se nosilac nanelektrisanja oslobodi iz zamka i

- odmah produženo ako je nosilac nanelektrisanja izvučen iz kristala pomoću električnog polja u isto vreme kada je identičan nosilac ubačen u kristal sa suprotne elektrode.

b/ Pobudjeno vreme Života je ukupno vreme za koje je nosilac pobudjen izmedju ekscitacije

i rekombinacije odnosno izvlačenje iz kristala bez nadoknade. Ono uključuje u sebe sve vreme koje nosilac provodi u zankama i stoga je obično duže od slobodnog vremena života.

- c/ Vreme života para elektron-šupljina.
- d/ Vreme života sporednih nosilaca nanelektrisanja.
- e/ Vreme života glavnih nosilaca nanelektrisanja.

Obično je vreme života para jednako vremenu života sporednih nosilaca. Ako je koncentracija slobodnih nosilaca u materijalu mnogo veća od koncentracije rekombinacionih centara /čest slučaj kod poluprovodnika/, život glavnih nosilaca jednak je životu sporednih nosilaca nanelektrisanja. Ako je koncentracija slobodnih nosilaca manja nego koncentracija rekombinacionih centara, što često važi kod izolatora, život glavnih nosilaca može biti mnogo duži od života sporednih nosilaca nanelektrisanja.

19/

9. Fotoosetljivost i maksimalni prinosi Fotoosetljivost je fotoprevodljivost po jediničnom intervalu intensitetu osvetljenosti. Specifična osetljivost se definiše kao proizvod fotoosetljivosti i kvadrata rastojanja izmedju elektroda, podeljen sa snagom apsorbovane radijacije $\frac{\text{cm}^3}{\text{JW}}$. Ona ne zavisi od primjenjenog napona ili intenziteta svetlosti u slučaju da je fotoprevodljivost linearna funkcija ovih veličina.

Fotoosetljivost se može tretirati preko broja nosilaca nanelektrisanja koji prodje izmedju elektroda u 1 sec. za svaki apsorbovan foton u jednoj sekundi. Ovaj odnos se naziva prinos fotoprevodljivosti G .

$$\frac{\Delta I}{e} = GF$$

ΔI - fotostruja

II, 9.-1.

F -ukupan broj parova koji se stvori apsorpcijom svetlosti u celom fotoprovodniku u 1 sec. / $F = f \times \text{zapremina}$ / . Prinos fotoprevodljivosti se može izraziti kao odnos slobodnog vremena života nosilaca nanelektrisanja prema vremenu potrebnom da on prodje rastojanje izmedju elektroda /transitno vreme/.

$$G = \frac{T_n}{t_n} + \frac{T_p}{t_p} \quad t_n \text{ i } t_p \quad \begin{aligned} &\text{- transitno vreme} \\ &\text{elektrona i šupljina} \end{aligned} \quad \text{II, 9.-2.}$$

Ako se nosilac nanelektrisanja kreće pod dejstvom polja koje se dobija primenom napona V na međuelektrodno rastojanje L onda je prinos G dat izrazom

$$G = (\Sigma_n M_n + \Sigma_p M_p) \frac{V}{L^2}$$

II, 9.-3.

Maksimalni prinos. Iz obrazca /II, 9.-3/ bi sledilo da se prinos može beskonačno povećavati što nije tačno, jer za visoka polja počinju da teku struje ograničene prostornim nanelektrisanjem po veličini uporedive sa fotostrurom, što ograničava veličinu prona, tako da je maksimalni prinos određen naponom

$$V_{max} C = e(n_b)_cr LA$$

II, 9.-4.

C -ukupan kapacitet kristala

$(n_b)_cr$ -koncentracija zanki u delu zabranjene zone oko tamnog Fermijevog nivoa širine kT ,

A -poprečni presek fotoprovodnika.

Jednostavnim smenama se dobija

$$G_{max} = \Sigma_0 (RC)^{-1} = \frac{\Sigma_0}{t_r}$$

II, 9.-5.

gde je Σ_0 mereno vreme opadanja fotoprovodljivosti, a t_r relaksaciono vreme kristala. Ovaj izraz važi za fotoprovodnik sa tankim kontaktima sa bilo kojim tipom zanki ili bez njih, kao i za npn i pnp spojeve pri naponima reda veličine $\frac{kT}{e}$ i manjim.

Ova jednačina je teorijski izvedena i u praksi maksimalni doprinos njome određen može biti dostignut samo pod određenim uslovima. Tačniji izraz je

$$G_{max} = \frac{\Sigma_0 (n_+)^v}{t_r (n_+)^L} = \frac{\Sigma_0}{t_r} M$$

II, 9.-6.

$(n_+)^v$ -koncentracija nivoa popunjavanih poljem, $(n_+)^L$ -koncentracija nivoa zanki popunjavanih svetlošću i M faktor maksimalnog prona. M može biti veće od 1, ukoliko su površinski nivoi popunjavani nosiocima nanelektrisanja ubađeni od strane polja tako da to ne utiče na emisiju zapreminske fotostruje.

Tada je i $G > 1$.

10. Fotoprovodljivost na tankim slojevima

U stacionarnom režimu koncentracija naknadnih nosilaca svari od intenziteta i talasne dužine upadnog zračenja i brzine rekombinacije. Kao posleda nosilaca nanelektrisanja

zavisi i od graničnih uslova i od apsorpcionog koeficijenta. Mogu se razmatrati dva granična slučaja odredjana nejednačinama $\alpha d \ll 1$ i $\alpha d \gg 1$. α -apsorpcioni koeficijent, d -debljina kristala.

Ako je $\alpha d \ll 1$ intenzitet zračenja će biti praktično jednolik kroz unutrašnjost primerka. Neka je I jačina upadne svetlosti. Višestruka unutrašnja refleksija daje kao rezultat podjednaku brzinu apsorpcije odredjenu sa αI po jedinicama zapreminе. Brzina stvaranja elektrona i šupljina je

$$R = \frac{\alpha I}{h\nu} \eta \quad \text{II,10.-1.}$$

η kvantna efikasnost, verovatnoća da se jedan par elektron-šupljina stvori kada je foton energije $h\nu$ apsorbovan.

Pod uslovima stacionarnog režima imamo napr. za pozitivne šupljine:

$$\frac{d\Delta p}{dt} = - \frac{\Delta p}{\tau_p} + R \quad \frac{d\Delta p}{dt} = 0 \quad \text{II,10.-2.}$$

$$\Delta p = R \tau_p = \frac{\alpha I \tau_p \eta}{h\nu} \quad \text{II,10.-3.}$$

Sa relativno slabom jačinom svetlosti koncentracija nosilaca može biti veoma povećana pogotovo ako je vreme rekombinacije dugo. U vrlo tankim pličama difuziona dužina L_p će biti mnogo duža od d . U tom slučaju će efekat površinske rekombinacije smanjiti vreme života na τ'_p dato sa

$$\frac{1}{\tau'_p} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{2s}{d} \quad \text{II,10.-4.}$$

s -brzina površinske rekombinacije. U tankim slojevima, površinska rekombinacija više ograničava koncentraciju slobodnih nosilaca nego dugo vreme života koje će biti mnogo manje nego što se pretpostavlja.

Fotostruja je prema jednačini za relativnu promenu provodljivosti sa osvetljavanjem β

$$\frac{\Delta \delta}{\delta} = \frac{\Delta n M_n + \Delta p M_p}{n_0 M_n + p_0 M_p} = \frac{(1+b) \Delta p}{n_0 b + p_0} \quad b = \frac{M_n}{M_p} \quad \text{II,10.-5.}$$

i jednačini za promenu koncentracije nosilaca u uslovima stacionarnog režima

$$\Delta p = \frac{\alpha I \tau_p \eta}{h\nu} \quad \text{II,10.-6}$$

data jednačinom

$$i_p = W d \Delta \delta E = \frac{W d e \eta \alpha I \tau'_p (1+b) M_p E}{h\nu} \quad \text{II,10.-7}$$

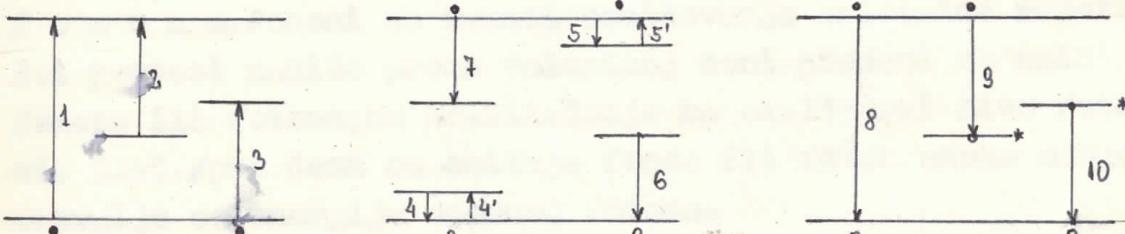
W - Širina uzorka, E - jačina polja primenjenog na uzorak.

Za slabe intenzitete I_p' je konstanta i fotostruja je proporcionalna jačini svetlosti. Za velike jačine kada je $\Delta p \gg \tau_0$, je funkcija koncentracije nosilaca u višku i sledi nelinearna veza između I_p i I . Ako je $\Delta p \gg \tau_0$ je $I_p \propto I^{1/2}$.

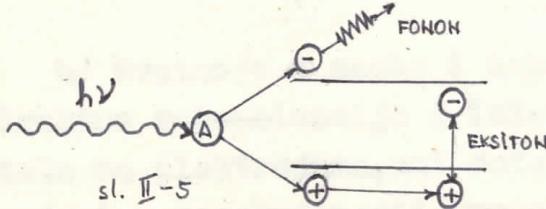
19/

II. Elektronski prelazi. Elektronski prelazi kod fotoprovodnika mogu se podeliti u tri tipa:

- Apsorpcija i eksitacija
- Hvatanje u zamke i zahvat
- Rekombinacija



sl. II-4



a/ Apsorpcija i eksitacija: Postoje tri moguća tipa apsorpcionih prelaza kod fotoprovodnika. Kod apsorpcije od strane samih atoma kristala nastaje slobodan elektron i slobodna šupljina za svaki apsorbovani foton /vidi sl.II-4. prelaz 1/. Apsorpcija na nivou nesavršenosti u kristalu takođe stvara slobodan elektron i šupljinu vezanu u blizini nesavršenosti /vidi sl.II-4. prelaz 2/. Svaki apsorbovani foton može da podigne elektron iz valentne zone na nezauzeti nivo nesavršenosti stvarajući slobodnu šupljinu i elektron vezan u blizini nesavršenosti /vidi sl.II-4. prelaz 3/. Osim ovih mogući su još prelazi:

- koji dovode do formiranja eksiton-a,
- između osnovnih i pobudjenih stanja nesavršenosti,
- između dozvoljenih zona,

ali oni ne stvaraju direktno slobodne nosioce na elektrisanja. Minimalna energija potrebna za apsorpcioni prelaz i stvaranje slobodnog elektrona i šupljine /podizanjem elektrona iz valen-

atne u provodnu zonu -prelaz 1/ odgovara širini sabranjene zone i odgovarajuća talasna dužina se naziva **a p s o r p c i-
o n a i v i c a**. Svetlost veće energije nego što je potreban minimum apsorbuje se kontinualno i uglavnom konstantno do odredjene maksimalne energije koja bi označila prelaz sa dna valentne zone na plafon provodne zone. U većini realnih kristala provodne zone se preklapaju sa višim dozvoljenim sonama i maksimalna apsorbovana energija nije nadjena.

Kod elektronskih prelaza svi prelazi na više nivoa praćeni su apsorcijom fotona uz eventualnu emisiju **f o n o n a**. Fononi su kvanti oscilovanja kristalne rešetke. Svi procesi manje prema valentnoj zoni praćeni su emisijom fonona ili fotona; na pr. silaženje na eksitonski nivo /vidi sl. II-5./ pri čemu se emituje fonon ili foton mnogo manje energije od energije upadnog fotona.

b/ Hvatanje u zanku i zahvat: Ako zanemarimo mogućnost direktnog rekombinacije i izlaženje slobodnih nosilaca iz kristala na elektrode, oni ostaju slobodni sve dok ne budu uhvaćeni u nesavršenosti. Ove centre nesavršenosti možemo klasifikovati u dve grupe:

- **Centri s a m k i**, ako uhvaćeni nosilac nadelektrisanja ima veću verovatnoću da se termički ponovo pobudi u provodnu zonu nego da se rekombinuje sa nosiocem suprotnog znaka na nesavršenosti.

- **R e k o m b i n a c i o n i centri**, ako uhvaćeni nosilac ima veću verovatnoću rekombinacije sa nosiocem suprotnog znaka na nesavršenosti nego da bude ponovo pobudjen u zakeniku provodnu zonu. /vidi sl.II-4., prelaz 7 i 6/.

Elektron koji je uhvaćen u zanku i termalno oslobođen iz nje prikazan je na sl.II-4., prelaz 5-5. Istovali i za hvatanje i termalno oslobođenje šupljina iz zanki za supljine. Ovaj prelaz vrši elektron i zato se naziva elektronski prelaz /vidi sl.II-4., prelaz 4-4/.

Centar sa energetskim nivoima koji leže blizu ivice neke zone pređe delovati kao zanka nego kao rekombi-

nacioni centar. Prava realika se postavlja na osnovu relativne verovatnoće termalnog izbacivanja prema rekombinaciji tj. na kinetičkim uslovima a ne na osnovu sopstvene prirode samih centara.

c/ Rekombinacija: Postoje tri jednostavna tipa rekombinacionih prelaza:

- Slobodni elektron se može direktno rekombinovati sa slobodnom šupljinom /vidi sl.II-4.prelaz 8/ i verovatnoća za ovaj prelaz je obično mala. Često se pri tom prelazu emisija foton sa približnom energijom zabranjene zone. Ovakva emisija se zove emisija sa ivice.

- Elektron je uhvaćen u pobudjeni rekombinacioni centar koji sadrži šupljinu /vidi sl.II-4.prelaz 9/.

- Šupljina je uhvaćena u pobudjeni centar koji sadrži elektron /vidi sl.II-4 elektronski prelaz 10/.

Ova dva poslednjia prelaza takođe mogu biti izvor sraćenja fotona.

Usporedbom vrednosti koeficijenta dva poslednjih prelaza sa polarnim generacijama koje oznaczavaju se dva najveća koeficijenta prelaza, dobro je vidjeti da se u oba slučaja u slobodnim i jedinčim vremenu po godinama, a u prelazu elektrona po jedinčem razdoblju je konstanta vrednost 1/4. Upravo ta konstantna vrednost je u pokazuje da su u slobodnim i jedinčim vremenskim i jedinčim vremenskim prelazima $\alpha = \frac{1}{4}$.

Šta je tada učinak? Ako koncentracije slobodnih elektrona da učinkuju smanjenje u prosjeku koncentracije u jedinčem vremenu je $\frac{1}{4} = 0.25$

da se polarnost elektrona u slobodnim i jedinčim vremenskim vrednostima učinkuju smanjenje polarnosti učinkuju u srednjem razdoblju, kretanje vrednosti u drugoj slobodnim vrednostima se ne mijenja na vrednost.

U slučaju $\alpha = 0.25 = 25\%$ u slobodnim i jedinčim vremenskim prelazima učinkuju smanjenje vrednosti učinkuju u srednjem razdoblju.

Koncentracija slobodnih elektrona u slobodnim i jedinčim vremenskim prelazima učinkuju smanjenje vrednosti u srednjem razdoblju, da slobodni goni u slobodnim



III NEGATIVNA FOTOPROVODLJIVOST

1. Koncentracija slobodnih nosilaca naselektrisanja van termičke ravnoteže.

Stanje poluprovodnika pri kojem se koncentracija nosilaca ne menja sa vremenom je ravnotežno /stacionarno/ stanje. Ako spolja deluje neki agenc /temperatura/ on može da stvara slobodne nosioce naselektrisanja, time dovodi do promene koncentracije nosilaca i tako poremećaju ravnotežu. Kada se agenc menja spor, ili se ne menja tokom dovoljno dugog vremena, u poluprovodniku se posle jednog prelaznog režima uspostavlja novo stacionarno stanje sa novim koncentracijama. Koncentracija nosilaca se najčešće menja pod dejstvom temperature, jer usled termičkog kretanja i oscilacija rešetke nosilac naselektrisanja-elektron može da stekne dovoljno energije da predje u provodnu sonu ostavljajući za sobom slobodnu šupljinu u valentnoj soni. Iste vremena sa ovim mehanizmom generisanja javlja se i suprotan mehanizam-rekombinacija. Ova dva procesa se bez obzira na prirodu generisanja mogu okarakterisati sa dva koeficijenta. Koeficient generisanja - g je broj stvorenih slobodnih nosilaca naselektrisanja u jedinici vremena po jedinici zapremine /broj nosilaca po jedinici zapreminske je koncentracija n/i g = $\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{gen}$. Koeficient rekombinacije r pokazuje koliko se slobodnih nosilaca rekombinovalo u jedinici vremena po jedinici zapreminske r = $\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{rek}$.

Zbog ova dva mehanizma koncentracija slobodnih nosilaca se vremenom menja i pronena koncentracije u jedinici vremena je $\frac{dn}{dt} = g - r$

III,1.-1

Ako se poluprovodnik nalazi u termodynamičkoj ravnoteži onda se generisanje vrši samo usled termičkog kretanja rešetke i broj slobodnih nosilaca se ne menja sa vremenom.

$$\frac{dn}{dt} = 0 \quad g_0 - r_0 = 0$$

III,1.-2

sa indeksom - označavamo veličine koje odgovaraju termodynamičkoj ravnoteži.

Generisanje slobodnih nosilaca naselektrisanja može se vršiti i osvetljavanjem poluprovodnika svetlošću dovoljne energije da elektrone prebači iz valentne u pro-

vodnu sonu. Tada je koeficijent generisanja $g = g_0 + g_I$, gde je g_I broj slobodnih nosilaca naelektrisanja koji se zbog fotoefekta stvore u jedinici zapreminе poluprovodnika u jedinici vremena. Oni se još nazivaju netermalni nosioci naelektrisanja. Isto tako će biti $r = r_0 + r_I$ gde je r_I rekombinacija usled prisustva slobodnih nosilaca stvorenih netermalnim procesom.

Braina promene koncentracije slobodnih nosilaca naelektrisanja je

$$\frac{dn}{dt} = g_0 + g_I - r_0 - r_I = g_I - r_I \quad g_0 - r_0 = 0 \quad III, 1.-3$$

Usled netermalnih procesa generisanja menja se i koncentracija nosilaca. $n = n_0 + n_I$ $p = p_0 + p_I$

Ako se radi na sobnim temperaturama kada su svi primesni atomi ionizovani, biće $p_I = n_I$. Očigledno koeficijent rekombinacije zavisi od koncentracije obeju vrste nosileca

$$r = K(T) n \cdot p \quad n_I^2 = n_0 p_0 \quad III, 1.-4$$

Ako se zamene vrednosti i zanemari proizvod $n_I p_I$ jer su koncentracije netermalnih nosilaca obično mnogo manje od koncentracija nosilaca u termodinamičkoj ravnoteži, dobija se

$$r_I = K(p_0 n_I + n_0 p_I) \quad III, 1.-5$$

Za čist poluprovodnik $n_0 = p_0$ $r_I = K(n_0 + p_0) n_I$

Za n poluprovodnik $n_0 \gg p_0$ $r_I = K n_0 p_I$

Za p poluprovodnik $p_0 \gg n_0$ $r_I = K p_0 n_I$

Veličina Kn_0 odnosno Kp_0 ima dimenzije sec.^{-1} i možemo uvesti srednji život šupljina u n poluprovodniku odnosno srednji život elektrona u p poluprovodniku. /vidi gl. III/

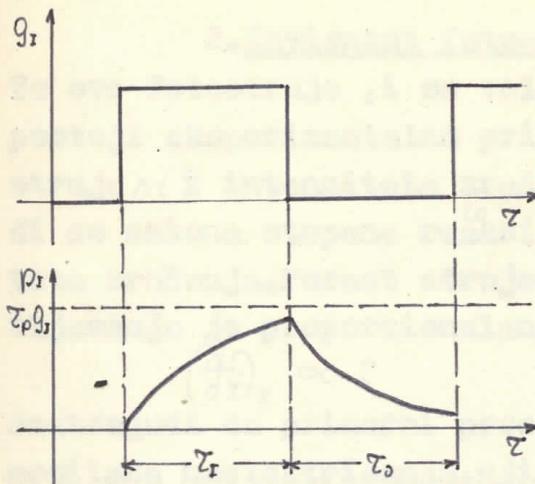
$$kn_0 = \frac{1}{\tau_p} \quad kp_0 = \frac{1}{\tau_n} \quad III, 1.-6$$

Možemo posmatrati kako se menja koncentracija slobodnih nosilaca naelektrisanja usled termalnog i netermalnog generisanja u poluprovodniku n tipa.

$$\frac{dp_I}{dt} = g_I - r_I = g_I - \frac{p_I}{\tau_p} \quad III, 1.-7$$

Ukoliko je svitlost funkcija vremena, onda je i g_I funkcija vremena. Uzimajući da je svitlost step/četvrtasta/funkcija vremena sa periodom $2\tau_I$ pri čemu u toku vremena τ_I g_I ima konstantnu vrednost.

$$\frac{dp_I}{dt} = g_I - \frac{p_I}{\tau_p} \Rightarrow p_I = \tau_p g_I (1 - e^{-\frac{t}{\tau_p}}) \quad III, 1.-8$$



sl. III-1

Na ovaj način smo razmotrili slučaj kada obasjavanje poluprovodnika nastaju u trenutku kada netermalnih nosilaca nanelektrisanja nije bilo tj. $P_r = 0$ za $\tau_i = 0$. Može postojati slučaj da u početnom momentu već imamo višak nosilaca nanelektrisanja koji je iznad koncentracije u termodinamičkoj ravnoteži

Ako se sada svetlost ugasi

ne postoji više netermalno generisanje već samo proces rekombinacije $\frac{dP_r}{d\tau} = - \frac{P_r}{\tau_p}$ $P_r = P_{r0} e^{-\frac{\tau}{\tau_p}}$ III,1-e-8

Ako su impulsi svetlosti dovoljno dugački onda koncentracija bolje sledi oblik svetlosti.

Izvodenje koncentracije slobodnih nosilaca iz ravnotežnog položaja osvetljavanjem može se šematski prikazati procesom "a", dok šema "b" opisuje proces posle gašenja svetlosti.

"a"

ravnoteža I /termalna/ $+\sum h\nu$ prelazni režim ravnoteža II
/termalni netermalno generisani nosilaci/

"b"

ravnoteža II $-\sum h\nu \longrightarrow$ ravnoteža I

Dobijene promene fotostruje pri osvetljavanju četvrtastim impulsom svetlosti ovde su razmatrane za stimulisanu fotoprovodljivost. Iz isvedenih jednačina za promenu koncentracije slobodnih nosilaca nanelektrisanja možemo uočiti opštu zakonitost promene fotostruje sa vremenom jer je fotostruja proporcionalna koncentraciji nosilaca. Pri osvetljavanju zakonitost je $i = i_0 (1 - e^{-t/\tau})$
a posle gašenja svetlosti $i = i_0 e^{-t/\tau}$

U slučaju negativne fotoprovodljivosti može se pretpostaviti da vali ista opšta zakonitost s tim što je zbog uslova opadanja fotostruje pri osvetljavanju funkcionalna zavisnost od vremena u eksponentu data sa $f(\tau) = -k \frac{\tau_0}{\tau}$, vidi; gl. X-interpretacija rezultata/

2. Zavisnost fotostruje od intenziteta zračenja¹¹

Za sve fotostruje, i sa velikom i sa malom tamnom strujom i_0 , postoji eksperimentalna prihvaćena zavisnost stacionarne fotostruje Δi i intenziteta zračenja I . Najjednostavniji model dovođi do zakona stepene ^{la} reakcije između fotostruje i intenziteta zračenja. Porast struje se vremenom $(\frac{dr}{dt})_s$ na početku osvetljavanja je proporcionalan intenzitetu zračenja I .

$$(\frac{dr}{dt})_s \propto I$$

III,2.-1

Smatrajući da primarni proces vodi stvaranju para slobodnih nosilaca nanelektrisanja, njihova brzina stvaranja takođe je proporcionalna I / jedn. III,2.-24

$$(\frac{di}{dt})_s \propto (\frac{dn}{dt}) \propto I$$

III,2.-2

Ako zanemarimo uticaj zamki jednačina se svodi na:

$$\frac{dn}{dt} = a - \alpha n^2$$

III,2.-3

Brzina rekombinacije proporcionalna je proizvodu koncentracije nosilaca oba tipa / vidi; gl. III-1/. Na kraju osvetljavanja važi sledeća relacija:

$$(\frac{dn}{dt})_E \propto -(n_0 + \Delta n) \Delta n \propto (\frac{di}{dt})_E$$

III,2.-4

a pošto je $i_0 \propto n_0$ i

$$I \propto i_0 \Delta I + (\Delta I)^2$$

III,2.-5

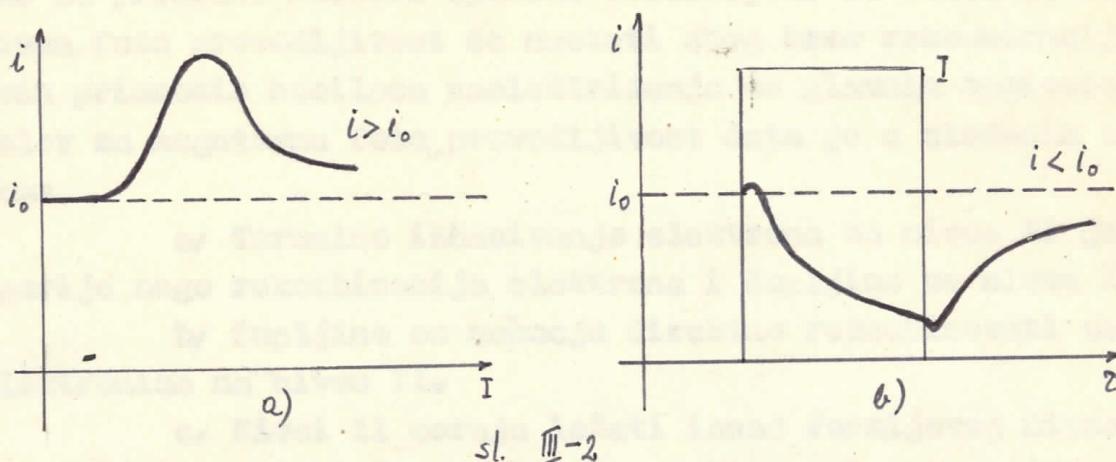
Za specijalan slučaj kada je $\Delta i \gg i_0$, $\Delta i \propto I^{1/2}$

$$\Delta i \ll i_0, \Delta i \propto I/i_0$$

Fotostruja Δi postaje proporcionalna korenu intenziteta osvetljavanja za malu tamnu struju, ili proporcionalna intenzitetu osvetljavanja ako je tamna struja velika.

Ako se uzme u obzir efekat zamki ¹¹ promena broja nosilaca n u funkciji f / vidi; gl. II-8/jedn. II,8.-3/ima oblik linearne zavisnosti za materijale sa uniformnom raspodelom zamki. Promena $n \propto f^{1/2}$ se može naći i u prisustvu zamki ako je koncentracija fotopobudjenih elektrona uhvaćenih iznad elektronskog Fermijevog nivoa veća nego koncentracija fotopobudjenih elektrona uhvaćenih ispod Fermijevog nivoa. Eksperimentalno je utvrđeno da se n menja sa stepenom f između $1/2$ i 1 i to se može opisati ako se pretpostavi eksponencijalna raspodela zamki tako da gustoća zamki energije E eksponencijalno opada sa rastojanjem E od dna provodne zone.

Kod pozitivne fotoprovodljivosti promena struje sa intenzitetom osvetljavanja je u principu data kao na



slici III-2a/. Pri povećanju intenziteta svetlosti struja i_0 raste ali kada se dostigne inverzna populacija slobodnih nosilaca na elektrisanja ona povećava verovatnoću za rekombinaciju i struja opada ali ne ispod vrednosti za tamnu struju i_0 , tj. uvek je $i \gg i_0$. Kad negativne fotopravodljivosti pri osvetljavanju se javlja opadanje fotostruje ispod vrednosti za tamnu struju bez obzira koliki je intenzitet svetlosti /vidi sl.III-2b/. Kada se svetlost ugasi struja raste maksimalno do vrednosti tamne struje i ne prevaziđa je / $i < i_0$. Ova pojava detaljnije je objašnjena u X-toj gl. u kojoj je data interpretacija eksperimentalnih rezultata.

3. Negativna fotopravodljivost /9/: Fenomen opadanja tamne struje u materijalu pri osvetljavanju, naziva se negativna fotopravodljivost. Nju treba razlikovati od optičkog gašenja kod fotopravodnika. Negativna fotopravodljivost podrazumeva opadanje tamne struje kao rezultat apsorpcije pogodnog zračenja, dok optičko gašenje obuhvata opadanje fotopravodljivosti pobudjene primarnom radijacijom kao rezultat apsorpcije pogodne sekundarne radijacije.

Ova pojava je donedaleko proučavana još od 1877-1955. Za materijale kao Se , Sb_2S_3 , MoS_2 , Ag-L , Cu_2O , CdS , ZnO , Borčevski, Mieleyuk, Jamoda i Oka i Borisov su pokusali da objasne ovu pojavu /negativne fotopravodljivosti/ na razne načine koristeći se rezultatima ispitivanja na različitim supstancama. Sve isnesene predloge preciznije je formulisao E. T. S. kannan.

Ako su primesni nosioci optički oslobođeni od centara, negativna foto provodljivost će nastati zbog brze rekombinacije ovih primesnih nosilaca nanelektrisanja sa glavnim nosiocima. Uslov za negativnu foto provodljivost data je u sledećim tačkama

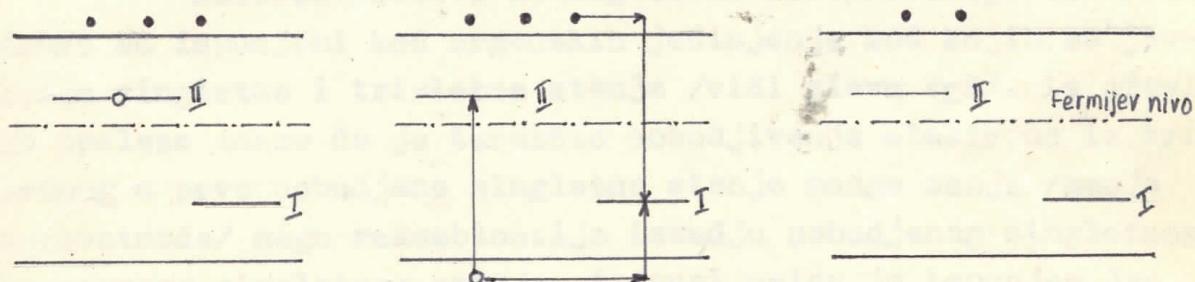
a/ Termalno isbacivanje elektrona sa nivoa II je sporije nego rekombinacija elektrona i šupljina sa nivoa I.

b/ Šupljine se ne mogu direktno rekombinovati sa elektronima na nivou II.

c/ Nivoi II moraju ležati iznad Fermijevog nivoa

d/ Poprečni presek centara II za glavne nosioca mora biti manji nego poprečni presek centara I. /efikasni presek = poprečni presek,

e/ Gostina centara I i njihov poprečni presek sa primesne nosioce ne smi biti suviše mali.



sl. III-3

Potreba da se istovremeno isplni najveći deo ovih uslova objašnjava sašte je negativna fotoprovodljivost primedena vrlo retko. U praksi je uslov za negativnu fotoprovodljivost najčešće ispunjen kod centara, koji mogu da postoje u kristalu jednostruko ili dvostruko nanelektrisani. U materijalu n-tipa kao na slici III-3, ako centri II odgovaraju dvostruko negativnim centrima kada su popunjeni, uslovi 1 i 4 su automatski ispunjeni.

U negativnoj fotoprovodljivosti imamo još jedan mogući efekat postojanja višestruko nanelektrisanih centara u materijalu. Negativna fotoprovodljivost je povezana sa prisustvom višestruko nanelektrisanih centara iznad Fermijevog nivoa, dok je pozitivna visoko osjetljiva fotoprovodljivost povezana sa prisustvom iste vrste centara ispod Fermijevog nivoa. Postoji i sličnost između uslova potrebnih za postojanje negativne fotoprovodljivosti i uslova potrebnih za maksimalnog faktor

prinosa M kada je on veći od jedan.

Efekti višestruko nanelektrisanih centara

Apsorpcioni prelazi

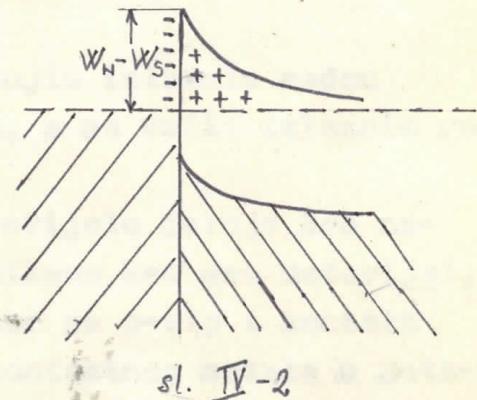
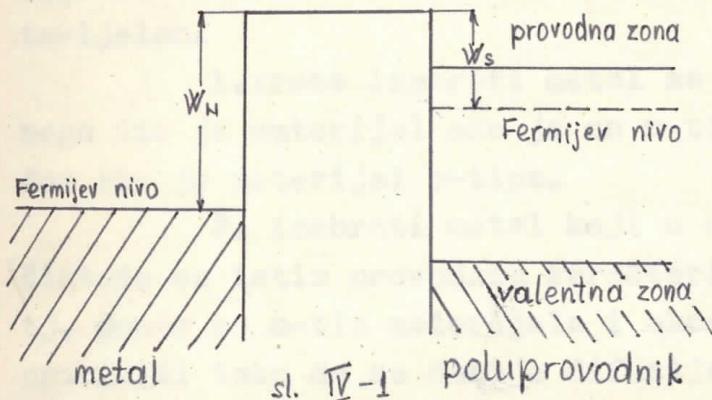
Položaj nivoa	Zona u zonu	Valentna zona na nivo	Sa nivoa u provodnu zonu
Ispod Fermijevog nivoa	Visoka osetljivost	Optičko gašenje	Odgovor nesavršenosti
Iznad Fermijevog nivoa	Faktor maksimalnog prinosa $M > 1$	Negativna fotoprovodljivost	Fotostimulacija provodljivosti

Navedeni uslovi za negativnu fotoprovodljivost vrlo dobro su ispunjeni kod organskih jedinjenja kod kojih se javljaju singletna i tripletna stanja /vidi glavu V-2/. Iz pravila za prelete znamo da je termičko pobudjivanje elektrona iz tripletnog u prvo pobudjeno singletno stanje mnogo manje /manja verovatnoća/ nego rekombinacija izmedju pobudjenog singletnog i osnovnog singletnog stanja. I drugi uslov je ispunjen jer je verovatnoća prelaza sa tripletnog na osnovno singletno stanje vrlo mala. Verovatnoća za rekombinaciju sa S^* na S je mnogo veća nego preorientacija spina i prelazak na T stanje i T stanje se nalazi dovoljno blizu S^* . Ovim su i svi ostali uslovi za negativnu fotoprovodljivost ispunjeni.

IV REALNI FOTOPROVODNI SISTEMI

1. Kontakt metal-poluprovodnik /3/ Prilikom pravljenja fotootpornosti javlja se problem kontakta između elektrode i poluprovodnika. Tekav kontakt obično stvara barijeru koja prouzrokuje kontaktni otpor.

Ako posmatravamo metal i poluprovodnik n-tipski koji upravo treba da dodju u kontakt /slika IV-1/, izlazni radovi metala i poluprovodnika su označeni sa W_N i W_S i uopšte



Čim se uspostavi kontakt /slika IV-2/ između dva materijala, elektroni će teći iz poluprovodnika u metal jer na taj način oni mogu smanjiti svoju energiju. Ovaj tok nosilaca nanelektrisanja izpraznjava elektrone iz dela uz dodirnu površinu, ostavljajući pozitivno nanelektrisanje. Pozitivno nanelektrisanje povlači pokretne elektrone iz metala i dvostruki sloj koji se formira je teman takve snage da održi konstantan Fermijev nivo /slika III-/. Unutar poluprovodnika biće oblast uz samu površinu koja neće imati nosilaca nanelektrisanja i formiraće izolatorski sloj između metala i sredine poluprovodnika. Tipična visina i širina barijere su 1 V i 10^{-6} cm. Pošto je otpornost sloja daleko veća od otpornosti materijala koji čine spoj, bilo koji primenjeni napon će skoro ceo pasti na tanku barijeru. Visina barijere posmatrana iz poluprovodnika zavisi od primenjenog napona /direktna ili inverzna polarizacija/, dok je visina na koju nadele elektroni kada se približavaju dodirnoj površini iz metala uvek ista. Ovakva asimetrija dovodi do ispravljanja struje, ali u slučaju dve elektrode, keo na našim uzerima gde imamo kontakt metal-poluprovodnik na svakom polu primenjenog napona, cela pojava je simetrična i uticaj kontakt-

ne barijere se ne uzima u obzir.

Prilikom eksperimentalnih ispitivanja ^{/9/} kontakta metal-poluprovodnik sa različitim izlaznim radovima, Jofe je utvrdio da je kontakt karakterisan visokim otporom za poluprovodnik n-tipa ako metal ima veći izlazni rad nego poluprovodnik, dok je veliki otpor kontakta nadjen kod p-tipa poluprovodnika samo za metale sa manjim izlaznim radom nego poluprovodnik. Opšti pregled teorijskih i eksperimentalnih rezultata daje tri korisna pravila za dobijanje omskih kontakata sa materijalom.

1. Treba izabrati metal sa manjim izlaznim radom nego što je materijal ako je on n-tipa, a sa većim izlaznim radom ako je materijal p-tipa.

2. Izabratи metal koji u materijalu deluje kao nečistoća sa istim provodnim karakteristikama kao sam materijal, tj. donor za n-tip materijala i akceptor za p-tip i kontakt primeniti tako da se dobije difuzija kontaktog metaла у материјалу.

3. Ako se omski kontakt ne dobija primenom I i II treba pokušati raznim mehaničkim ili električnim sredstvima ošteti površinu koja učestvuje u kontaktu. Dobar kontakt se dobija ako se kroz pol pušta kratak impuls relativno visoke struje dobijen pražnjenjem kondenzatora.

Za naše uzorce pokušali smo da se pridržavamo ovih pravila, iako je bio ispunjen samo jedan i to I. uslov i delimično treći, s tim što smo koristili aluminijumski kontakt koji je direktno nalegao na zlato.

2. Struje ograničene prostornim neelektrisanjem sa omskim kontaktima ^{/9/} Pod predpostavkom da smo ostvarili omski kontakt, kada se primeni spoljašnje polje formira se virtualna katoda tj. jedan rezervoar elektrona koji je prisutan u materijalu i koji stoji na raspolaganju za nova korišćenje neelektrisanja. Kada je primenjeno polje dovoljno veliko, elektroni će biti ubašeni u masu materijala da formiraju struju ograničenu prostornim neelektrisanjem. Takve struje mogu biti dosta velike. U praksi se velike struje ograničene prostornim neelektrisanjem

retko nalaze što se objašnjava efektima zamki pri procesu provodjenja.

Izraz za struju ograničeno prostorno naselektrisanje u čvrstom telu je dat^{/9/}

$$j = 10^{-15} \frac{V^2 \mu \epsilon}{L^2} \frac{A}{cm^2} \quad IV,2.-1$$

μ -pokretljivost nosilaca, ϵ -dielektrička konstanta.

Za napon $V = 10V$ primenjen na $L = 10^{-3} cm$ materijala bez zamki sa $\mu = 100 \frac{cm^2}{Vsec}$ i $\epsilon = 10$ struja ima vrednost oko $j = 10 \frac{A}{cm^2}$, što znači da je dosta velika. U našem slučaju ova struja ima daleko manju vrednost uglavnom zbog mnogo manje pokretljivosti i većeg rastojanja medju elektrodama.

Registrovanje struje ogrešišenih prostornim naselektrisanim je najverovatnije u izolatoru, gde je struja sopstvene provodnosti materijala mnogo manja od struje ograničene prostornim naselektrisanim. Uzoreci koje smo mi ispitivali imali su vrlo visok otpor reda $10^9 \Omega$ i imali su omičke kontakte koji su omogućili ubacivanje elektrona sa elektrode. Ako se primenjeni napon povećava negib krive koja predstavlja struju raste direktno sa brzinom povećanja napona. Ako se napon drži ne određenoj vrednosti, struja opada na mnogo manju vrednost. To se dešava pri svakom povišenju napona. Ravnotežna vrednost struje na svakom naponu je struja ograničena prostornim naselektrisanim.

Utvrđeno je^{/9/} da se struja povećava sa $4 \cdot 10^{-10}$ stepenom napona i da su apsolutne vrednosti struje mnogo manje nego one predviđene jednačinom / IV,2.-1/. Kad se napon poveća nestaje iznenadno povećanje gustine slobodnih elektrona ubačenih sa katode. Tokom vremena je ipak većine ovih elektrona uhvaćena u zamke. Stabilno stanje se uspostavlja tako da je brzina termalne ekscitacije elektrona iz zamki jednaka brzini hvatanja slobodnih elektrona u zamke. Pri tome se Fermijev nivo diže u novi položaj koji odgovara većoj gustini slobodnih elektrona. Najveći broj ubačenih slobodnih elektrona su uhvaćeni u zamke, tako da su merene struje ograničene prostornim naselektrisanim manje nego u kristalu bez zamki. Za svako kT za koje se Fermijev nivo podigne, gustina slobodnih nosilaca raste za faktor e, tako da se očekuje očstra zavisnost struje od napona.

3. Jednostavni fotoprovodni sistemi/9/ Osnovna razlika izmedju izolatorskih i poluprovodničkih fotoprovodnih sistema more se neglasiti. Izolatori pokazuju neilinearnu zavisnost fotostruje od intenziteta svetlosti /izuzev slučaja uniformne raspodele zamki/ i eksponencijalno opadanje fotostruje /hiperbolično za slučaj bez zamki/, dok poluprovodnik pokazuje linearnu zavisnost fotostruje od intenziteta svetlosti /sve dok se ne premaši određena granica i nastane inverzna populacija, kao što je opisano u glavi III - 3/ i eksponencijalno opadanje fotostruje. Osnovni uzrok ovakvih zakonitosti je Šinjenica da je gustina fotopobudjenih nosilaca u izolatoru mnogo veća nego gustina termički pobudjenih nosilaca, dok je u poluprovodniku gusto fotopobudjenih nosilaca mnogo manja od gustine termički pobudjenih nosilaca. Ovaj kriterijum ipak ne dozvoljava oštvo razdvajanje različitih materijala, jer isti materijal može biti na niskoj temperaturi izolator a na visokoj poluprovodnik.

Ako predpostavimo uniformno osvetljavanje celog fotoprovodnika, možemo razlikovati pet osnovnih tipova homogenih fotoprovodnika.

1/ Obe vrste nosilaca neselektrisanja pokretne, i obe vrste se nadoknadjuju sa elektrode. Obe vrste nosilaca oslobođene svetlošću doprinose fotoprovodljivosti sve dok ne dođe do rekombinacije. Prinos je dat sa :

$$G = (\Sigma_n M_n + \Sigma_p M_p) \frac{V}{L^2} \quad IV, 3.-1$$

U odsustvu zamki životi slobodnih elektrona i šupljina su jednaki i prinos je dat sa:

$$G = (M_n + M_p) \frac{TV}{L^2} \quad IV, 3.-2$$

Pri jakim poljima biće ubačen višak nosilaca neselektrisanja sa elektrode i predpostavke o neutralnosti neće važiti.

2/ Obe vrste nosilaca pokretne, ali samo jedna vrsta nosilaca neselektrisanja se nadoknadjuje sa elektroda. Ova situacija se karakteriše saturacijom fotostruje za vrednost električnog polja dovoljnu da "pokupi" ~~xxx~~^{one nosiće koji se ne nadoknadjuju sa elektroda} ~~xxxxxx~~ pre nego što uzmu učešće u rekombinaciji.

3/ Obe vrste nosilaca su pokretnе ali nijedna vrsta se ne nadoknаджује sa elektroda. Ovaj tip fotoprovodnika se као и претходни карактерише стурасцијом fotostruje.

4/ Samo jedna vrsta nosilaca nanelektrisanja je pokretnа i one se nadoknаджује sa elektroda. Ovo je primer sekundарне fotoprovodljivosti jer su споредни nosиоци oslobođени светлосу скоро одmah uhvaćeni u kristalnim nesavršenostима, i fotostruji doprinosi само tok главних nosilaca. За n-tip fotoprovodnika prinес је

$$G = \frac{\Sigma n H_n V}{L^2}$$

IV,3.-3

5/ Samo jedna vrsta nosilaca nanelektrisanja pokretnа, ali se ne nadoknаджује на електродама. Merena fotostruja opada са временом zbog polarizacije материјала и nije moguћe održavati stabilnu fotostruju.

Узорци са којима smo радили mögu da se svrstaju у први tip homogenih fotoprovodnih sistema.

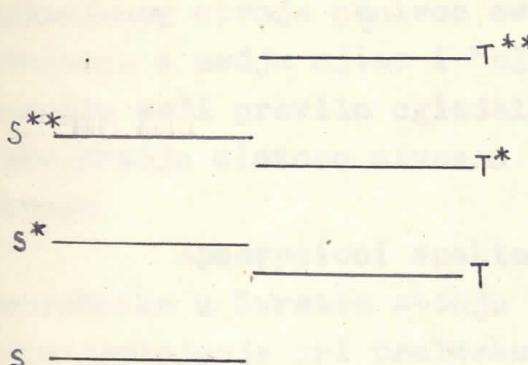
V SPECIFIČNOST ORGANSKIH PROVODNIKA

1. Osobine organskih poluprovodnika^{/2,10/} Sa hemijske tačke gledišta bolji organski poluprovodnici spadaju u jedinjenje koja imaju određen broj delokalizovanih elektrona π -elektroni/ u molekulu, slobodne radikale i komplekse koji prenose nanelektrisanje. Njviše korišćeno objašnjenje eksperimentalnih podataka je preko modifikovanog modela elektronskih zona. To je kvantno-mehanički prikaz koji omogućava izračunavanje širine energetskih zona preko izračunavanja integrala prekrivanja između π -elektronskih molekularnih talasnih funkcija pojedinačnih elektrona. Relativno slabo međumolekulerno privlačenje u molekulskim kristalima uslovljava dosta usku provodnu zonu i malu pokretljivost nosileca nanelektrisanja.

Kada se temperatuta organskog kristala podiže do odgovarajućeg stepena, termičko pobudjivanje će povremeno doći elektrone iz osnovnog stanja u pobudjeno provodno stanje. Tako nastaju provodni elektroni i šupljine. Proces termalne eksitacije i rekombinacije elektrona i šupljina se nastavlja dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža. Ovo stanje se karakteriše električnom provodnošću nezavisno od vremena. Ako bi ga zagrevali na dovoljno visoku temperaturu, svaki kristal bi trebao da pokazuje ovakvo ponašanje koje se naziva sopstvena poluprovodnost jer je sopstvena osobina materijala. Proses odgovara termalnom pobudjivanju izvrsljene u provodnu zonu preko zabranjene zone. Temperatura potrebna da se razvije sopstvena poluprovodljivost je funkcija širine zabranjene zone.

2. Singletna i tripletna stanja Broj π -elektrona u spregnutom sistemu molekula organskih jedinjenja je uvek paran, pa je za njih ukupni spinski momenat S može imati samo celobrojne vrednosti. Kada su svi elektroni spareni $S = 0$. Ako jedan od elektrona promeni pravac spine u suprotnom smjeru, njegov spin će se slagati sa spinom elektrona sa kojim je on ranije bio sparen i sistem dobija ukupni momenat $S = 1$. Vrednost spinskog momenta S određuje multipletnost stanja molekula u celini. Iz spektroskopije je poznato da je broj mogućih orientacija sumarnih orbitalnih i spinskih momenata molekula

odredjen multipletnošću $2S+1$. Pri $S=0$, multipletnost je 1 i zato se stanje koje se karakteriše spornošću spinova svih elektrona u molekulu naziva **s i n g l e t n o**. Pri $S=1$ multipletnost je 3 i u stoga se stanja kod kojih su elektroni nespareni, nazivaju **t r i p l e t n a**.



sl. V-1

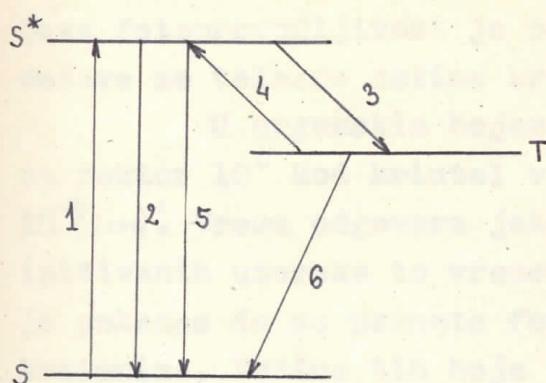
Za niskomolekularne organske poluprovednike, posebne boje normalno nepobudjeno stanje je osnovno singletno stanje. raspored energetskih nivoa koji odgovaraju tim stanjima je prikazan na slici V.1. S i T su osnovne stanja, a S^* i T^* i S^{**} i T^{**} odgovaraju prvo pobudjeno i drugo pobudjeno singletno i tripletno stanje molekula.

Procesi koji uslovljavaju osnovne optičke /apsorpcije, fluorescencija, fosforescencija/ i elektrofizičke /elektroprovodljivost, fotoprovodljivost/ pojave u organskim jedinjenjima su povezani sa elektronskim prelazima između tri najniža stanja /S i S^* i T/.

3. Apsorpcioni spektri Kada na materiju spada svetlost čiji je kvant energije jednak razlici energija osnovnog i pobudjenog singletnog stanja molekula, on biva apsorbovan i deo molekula prelazi u pobudjeno singletno stanje. Kad bi svako od tih stanja imalo jedinstven energetska nivo, u spektru bi smo imeli apsorpcionu liniju. U stvarnosti - kako osnovno tako i pobudjeno stanje imaju niz oscilatornih nivoa vezanih sa raznim energijama oscilovanja pri datom elektronskom stanju molekula. Stoga se apsorpcionom spektru primeđuje ne linija već tračka. Naseljenost oscilatornih nivoa osnovnog stanja opada pri porastu energije nivoa, tako da se pri sobnim temperaturama većina molekula nalazi na nižim nivoima. U pobudjenom stanju molekul ostaje miliarditi deo sekunde posle čega prelazi u osnovno stanje. Za vreme boravka molekula u pobudjenom stanju / $10^{-8} - 10^{-9}$ sec./ može se izvršiti preraspodela po oscilatornim nivoima tog stanja koja se vrši izmenom oscilatorne energije sa sredinom i kod molekula se stvara rezerva oscilatorne

energije koja odgovara temperaturi sredine. Pri tom se većina molekula spušta na niže oscilatorne nivoe pobudjenog stanja. Trajanje takve preraspodele je 10^{-13} sec. Što je nekoliko redova veličine manje od vremena prebivanja molekula u pobudjenom stanju. Fluorescencija odgovara molekulstkom prelazu sa nižih nivoa pobudjenog stanja na nivo osnovnog stanja. Za neke organske jedinjenje a među njima i boje za spekture apsorpcije i fluorescencije važi pravilo ogledalske simetrije. Ovo ukazuje na jednak gradju sistema nivoa u osnovnom i pobudjenom singletnom stanju.

Apsorpcioni spektar niskomolekularnih organskih poluprovodnika u čvrstom stanju trpi izvesne promene. Kod neorganiskih jedinjenja pri prelasku od uslova pri kojima su molekuli praktično izolovani jedan od drugog na uslove koji karakterišu čvrstu fazu, u apsorpcionim spektrima se javlja traka koja upravo karakteriše čvrsto stanje materije, tj. njegova kristalna rešetka. Javlja se i pomeranje spektra u odnosu na apsorpcioni spektar izolovanih molekula, na strelu dugih telasa. Apsorpcioni spektar čvrstog, amorfног ili polikristalnog sloja ili monokristala niskomolekularnog organskog poluprovodnika u osnovi je isti kao apsorpcioni spektar rastvora. U većini slučajeva se primećuje samo neko dugotalsno pomeranje apsorpcionih traka, njihovo širenje i promena relativnih visina maksimuma. To nam dokazuje da je u molekularnoj rešetci organskog jedinjenja interakcija između molekula relativno mala, elektroni se isto kao i u rastvoru gde su molekuli izolovani, nalaze pre svega u polju sile svog molekula, i energetski nivoi trpe samo neku perturbaciju od strane identičnih susednih molekula. Može se zaključiti da se u većini organskih jedinjenja u čvrstom stanju optička apsorpcija ne vrši sa rešetkom u celini, već pojedinačnim molekulima. Razlike u apsorpcionim spektrima molekula i kristala se najbolje uočava na diferencijskim spektrima. Ukoliko se molekulske spektar uzme za referentni, odstupanje apsorpcionog spektra kristala je prikazano na pozitivnoj i negativnoj skali datoj u odnosu na jediničnu pravu na kojoj se vrednosti spektara poklapaju /vidi glavu IX-1/.



sl. V-2

Pri apsorpciji svetlosti molekul prelazi iz osnovnog singletnog stanja u pobudjeno stanje S^* /1/ i pri tome se prevac spina ne menja. Molekul koji je apsorbovac kvant svetlosti može ponovo preći u stanje $S / 2 /$ kao rezultat fluorescencije ili topotne degradacije energije pobudjenja. Za neke molekule u stanju S^* , deo energije pobudjenja se može utrošiti na izmenu orijentacije spina jednog od elektrona i ukupni spinski momenat elektrona takvog molekula postaje $S \downarrow \uparrow$ i molekul prelazi u tripletno stanje /3/. Za rasporenje spinova utrošen je deo energije pobudjenog molekula pa energetski nivo T leži izspod nivoa S^* . Ako je temperatura dovoljno visoka može se termičkim putem molekul iz tripletnog stanja prevesti ponovo u stanje S^* /4/ odakle može preći u osnovno stanje $S / 5 /$. Imajući u vidu i prelaz preko stanja T u kome molekul živi nekoliko redova veličine duže nego u S^* , luminiscenčno zračenje usled prelaza $S^* - S$ se primećuje posle mnogo dužeg vremena i zove se zakasnela fluorescencija.

Mogući je direktni prelaz iz stanja T u S^* /6/ i zračenje primećeno pri takvom prelazu /fosforescencija/ ima osobinu da je dužina svetljenja velika zbog dugog vremena života molekula u tripletnom stanju. Ova pojava se može primetiti samo ako nema degradacije elektronske energije tripletnog stanja u termičku energiju. Takav proces nastaje usled sudara molekula, ili usled toga što u oblasti približavanja krivih potencijalne energije tripletnog i osnovnog singletnog stanja, molekul može samoinicijativno izvršiti prelaz u osnovno singletno stanje sa većom zalihom oscilatorne energije.

4. Fotoprovodljivost kod organskih boja Ako se posmatra efekat provodljivosti ne organskim bojama /9/, može se utvrditi da je fotostruja vrlo mala - reda veličine $10^{-9} - 10^{-10}$ A kod najosetljivijih boja a reda veličine $10^{-14} - 10^{-15}$ A kod neftalina. Fotoprovodna aktivaciona energija se povećava sa veličinom

molekule tj. sa molekularnom polarizibilnošću. U većini slučaja je fotoprovodljivost je pre svega površinski fenomen koji se dešava za talasne dužine kraće od apsorpcione ivice.

U organskim bojama se provodljivost može povećati i za faktor 10^6 kod kristal violeta - od vrednosti za tamnu strugu 10 (2cm)^{-1} . Vreme odgovora jako varira kod organskih boja /kod ipitivenih uzorsaka to vreme je bilo prilično dugo/. Nelson je pokazao da su poznate fotoprovodne boje "bazne" sa obojenim kationima. Vedina tih boja se koristi za premazivanje neorganiskih dobrih fotoprovodnika. Osvetljavajućem kroz sloj boje postiže se da je talasna dužina za koju je fotoprovodljivost ~~velika~~ kod neorganskog jedinjenja velika, pomerena na strenu talasnih dužina za koju je fotoprovodljivost određene boje najveća, bez obzira što je njena fotoosetljivost u poređenju sa neorganskim jedinjenjem vrlo mala. Danas se fotoosetljivost organskih boja uglavnom koristi u te svrhe.

Fotoprovodljivost kod organskih jedinjenja je objašnjena preko svetlosne apsorpcije pojedinačnog molekula za kojom sledi eksitonsko kretanje u najnižem pobudjenom stanju, dok ne interaguje sa sljedećim molekulom. Nelson je sumirao osnovne razlike fotoprovodljivosti organskih katjonskih boja i neorganiskih kristala i predložio sledeći model fotoprovodnika /9/:

1/ Mala interakcija izmedju susednih katjona u boji.

2/Fotoprovodljivost se pobudjuje svetlošću apsorbovanom u najnižem elektronskom optičkom prelazu u čvrstoj boji.

3/Fotoprovodno pobudjeno stanje je blisko povezano sa prvim pobudjenim singletnim stanjem molekula.

4/Fotoprovodne osobine čvrste faze su određene prirodom njenog katjona.

Ovaj model razmatra molekule boje u kristalu rezdvjene potencijalnom barijerom pri čemu pobudjeno stanje molekula leži niže od vrha potencijalne barijere. Za boje tips kristal violeta koje pokazuju spor odgovor, nisku pokretljivost i jaku temperatursku zavisnost, Nelson smatra da je neophodno termičko pobudjenje iznad medjumolekulske barijere.

STUDIJE O KOMPOZITIMA

U ovom poglavlju detaljnije je predstavljeno
ne neki specifični rezultati. Ured uveden, karakteristične
svojstva i strukture formule su i neka osnova diskusija.
Analize sučinjenje slijede: u 10,2%, u 20,2% sastavljene
su po srednjem stupnju vještosti, fluorosilikat, silicijat,
silicijosilikat i selenitni klin.

Analiza slijedi u 10,2% sastavljene silezijom, silicijom
i selenijem, pa tako da je najveća koncentracija silezijom, a
druge slike su u potpunosti formule.

E K S P E R I M E N T A L N I D E O

Analiza slijedi u 10,2% sastavljene silezijom, silicijom
i selenijem, pa tako da je najveća koncentracija silezijom, a
druge slike su u potpunosti formule.

Analiza slijedi u 10,2% sastavljene silezijom, silicijom
i selenijem, pa tako da je najveća koncentracija silezijom, a
druge slike su u potpunosti formule.

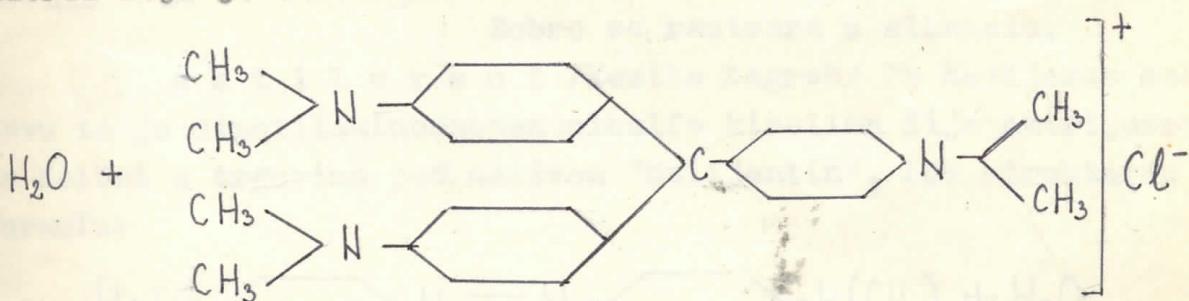
Potencijalna tretirana fluorosilikat je
lance 300,00 gosa jevične silezije
suočišči silezijom, silicijem i
selenijem, tretirana silezija je
tako postvarila sileziju. Tretirana
silezija je bila, danas je na 300,00

g. 10,2% silezije i silezije, tretirana
silezija je bila, danas je na 300,00
g. 10,2% silezije i silezije, tretirana
silezija je bila, danas je na 300,00

VI UZORCI I INSTRUMENTACIJA

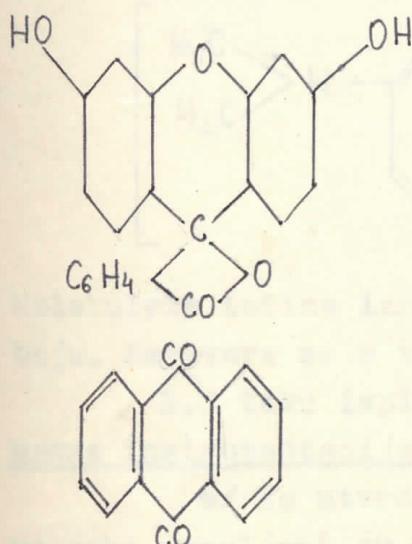
1. Vrste uzoraka Ispitivanje fotoprovodljivosti vršena su na nekim vrstama organskih boja. Pored naziva, industrijskog porekla i strukturne formule date su i neke osnovne fizičke i hemijske osobine ovih jedinjenja / 19,24/. U tu grupu organskih boja spadaju crystal violet, fluorescein, alizarin, eozin žućkasti, metilorenž i methylen blau.

C r y s t a l v i o l e t /National saline division/
Po hemijskom sastavu to je heksametiltriaminotrifenilkarbenijum
hlorid čije je strukturna formula⁽¹²⁾



Molekulska težina mu je 389,53 boja ljubičasta u alkoholnom rastvoru a u kristalnom stanju je tamno zelena. Tačka topljenja mu je 195°C .

Fluorescain /BDH/. Dobija se pri ftaleinskoj sintezi uzimajući rezorcin /19/ i eliminisanjem vode izmedju dveju hidroksilnih grupa. Struktura formula mu je data sa:

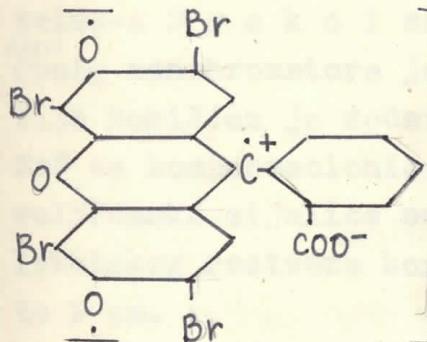


Molekulska težina fluoresceins je iznosi 332,30. Može imati nerandžastu ili crvenu boju. Rastvara se u alkoholu /etru i bazama/ i pri blagim rastvorima fluorescira žuto-zelegenom bojom. Raspada se na $312-8^{\circ}\text{C}$.

Alizarin /Carlo Erba/
Alizarin spada u antihinon, koji
je osnovna supstanca za niz boja
i ima strukturu formulu:

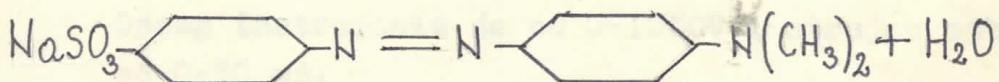
Jako se rastvara u alkoholu a u vodi

samo 0,034 gr. na 100 ml pri 100°C. Ima narandžastu ili crvenu boju a u čvrsto stanje kristališe u trikliničnom ili rombičnom sistemu. Tačka topljenja mu je 240,20°C a tačka ključanja 285 - 288°C.



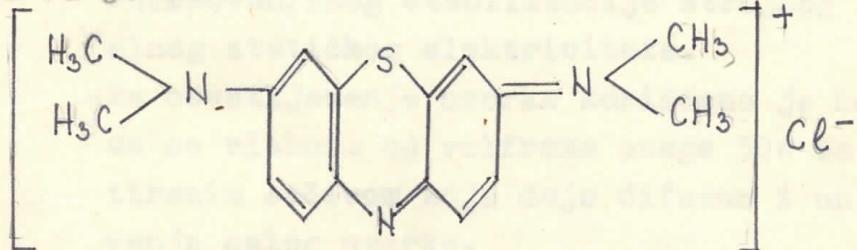
Eozin žukasti /Kemika Zagreb/ dobija se bromiranjem fluoresceina i tako nastaje tetrabromfluorescein ili "eozin". Čija natrijumova so ima sledeću formulu. Molekulsa težina eozina je 647,93, ima crvenu boju i kristališe u monokliničkom sistemu. Dobro se rastvara u alkoholu.

metiloran /Kemika Zagreb/ Po hemijskom sastavu to je dimetilaminoazobenzolsulfo kiselina čija natrijumova so dolezi u trgovinu pod nazivom "helijantin". Ima strukturu formulu:



Upotrebljava se kao indikator. U kiseloj sredini njegova žuta boja prelazi u crvenu. Molekulsa težina metilorana je 327,53 a u kristalnom stanju je narandžaste ili žute boje. Jako se rastvara u vodi a nešto slabije u alkoholu.

Methylen blau /Kemika Zagreb/ Struktura formulu mu je :



Molekulsa težina iznosi 319,35 i u kristalnom stanju ima zelenu boju. Rastvara se u vodi i alkoholu.

2.U toku ispitivanja ovih supstanci korišćena je raznovrsna instrumentacija.

a/ Za utvrđivanje kristalne strukture ispitivanih uzoraka pravljeni su rendgenski snimci praha po metodu Debuy-

Scherer-a. Za snimke praha korišćena je Philips-ova kamera za prah obima 180 mm. a korišćeno zračenje je bilo Co sa $K_{\alpha} = 1,739 \text{ \AA}$.

b/ Za merenje apsorpcionih spektara molekulskog restvora i kristala detih jedinjenja korišćen je spektrofotometar Zeiss-a S p e k o l sa rešetkom čija je preciznost 650 $\text{r.s.d.}/\text{mm}$. Opseg monohromatora je od 3300 - 8500 \AA a za merenje transparentnosti korišćen je dodatni deo EK sa selenskim fotoelementom tipa SeF sa kompenzacijom filtrom. Korišćeni izvor svetlosti je bila volframska sijalica od 6V i 30W. Pri merenju transparentnosti molekulskog restvora korišćene su kivete S sa dužinom optičkog puta 1 cm.

c/ Fotoprovodljivost uzorka organskih boja merena je sledećim instrumentima:

- stabilisani izvor istosmernog napona firme Bertan tip BA 205-01 N sa finocom regulacije 0,2 V i stabilnošću 0,1% /pik-pik/ pri maksimalnom opterećenju. Opseg instrumenta je od 0-1000V i strujno opterećenje od 0-30 mA.
- Za registrovanje tamne struje i fotostruje korišćen je pisač sa pojačalom tipa Zeiss GIBI a ulaz za signal je bio povezan za strujnu kompenzaciju. Strujna osjetljivost pisača je od $0,2 \times 10^{-8} \text{ A}-0,1 \times 10^{-9} \text{ A}$ po podeoku. Opseg strujne kompenzacije je bio od 0 - $1 \times 10^{-8} \text{ A}$.
- Svi instrumenti su bili povezani zaštićenim kablovima /širmovan/zbog stabilizacije strujnog kola od eventualnog statičkog elektriciteta.
- Za osvetljavanje uzorka korišćeno je Leitz-ova sijalica sa vlačnom od volframa snage 30W sa kućištem i matiranim sočivom koje daje difuzno i uniformno osvetljavanje celog uzorka.
- Prilikom merenja uzorak se nalazio u pleksiglesnom ležištu sa ugradjenim pozlaćenim elektrodama na koje je direktno nalegao uzorak sa aluminijskim elektrodama. Na taj način je ostvaren približno omски kontakt a zbog simetričnosti kontakata otklonjene su sve nehomogenosti na elektrodama. Osvetljavanje se vršilo kroz providan pleksiglas.

VII OBRADA I PRIPREMANJE UZORAKA

1. Rendgenska merenja Za rendgenska merenja bilo je potrebno pripremiti dobro usitnjen prah. Usitnjavanje se vrši u shetnom avanu a kvalitet praha se proverava pod mikroskopom. Dobro usitnjen prah stavlja se u kapilaru debeline 0,3 mm. Deo kapilare sa dobro nabijenim prahom se odlomi i stavlja u držač koji se postavi u center kamere za prah.

2. Spektralna merenja Za merenje karakterističnih apsorpcionih spektara molekulskog rastvora organskih boja pravljeni je alkoholni rastvor boje u neodređenoj koncentraciji. Osnovni kriterijum za rastvaranje bila je dovoljna propustljivost kivete sa rastvorom neophodna za dobro uočavanje spektralne zavisnosti transparencije.

Uzorak za identično merenje karakterističnih apsorpcionih merenja kristala pravljen je na staklenoj pločici odgovarajuće veličine /koja je ulegla u držač za kivete/. Na staklenoj pločici kapljanjem je formiran odgovarajući sloj rastvorene boje koji je pri kristalizaciji stvorao tanak sloj čvrste supstance.

3. Električna merenja Pri merenju fotoprovodljivosti pravljeni su uzorci na staklenim pločicama veličine 1,5 x 1,5 cm. Na tu pločicu su pomoću "Oho" neutralnog lepka lepljene aluminijumske folije na rezaku od 1-2 mm. Ove trake su činile dve elektrode između kojih je nanošeno jedinjenje pomoću tenke staklene kapilare postepenim kapljanjem. Boja je prekrivala kako izolacioni sloj medju elektrodama tako i deo elektroda na kojima je posle kristalizacije činila dobar kontakt. Tako dobijeni uzorak bio je pogodan za merenje. Provodnost elektroda se kontrolisala omjetrom isto kao i izolacioni sloj medju elektrodama pre nanošenja boje. Boja je samo donekle smanjivala otpor medju elektrodama jer je naneseni sloj bio tanak a otpor boja je reda $10^9 \Omega$. Da bi se izbegle loše osobine staklene podloge koja je prilično higroskopna, uzorci su pre merenja sušeni u peći na oko 100°C oko 1^h. Ovakvo je otklonjen uticaj vлаге koja bi inače znatno povredala struju u uzorku koja i inače ima malu vrednost.

VIII METODIKA MERENJA

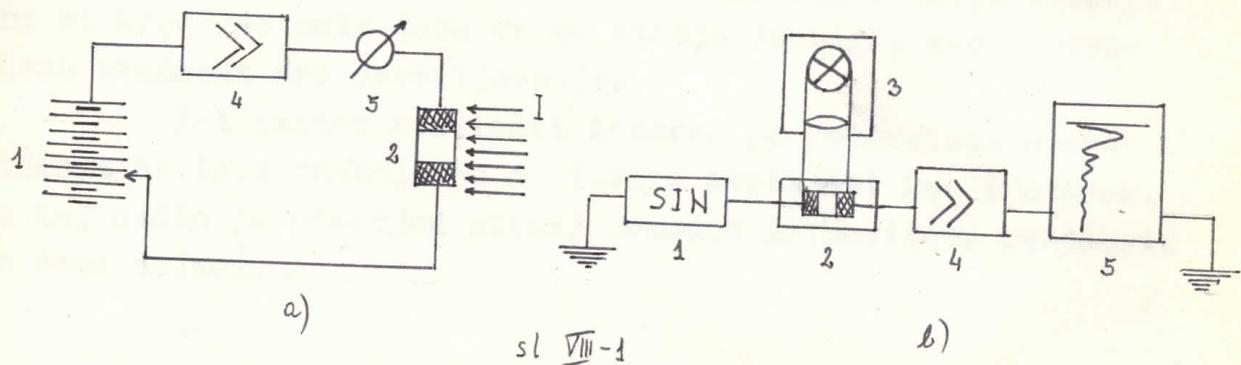
1. Rentgenska merenja. Uzorak praha prvo se centriraju u kamери за прах и после тога се врши пунjenje камере филмом. Експонирање Co зрачењем траје око 10 h, после чега се филм развија /5min./ и фиксира /10 min./, У току експонирања укључен је мотор који равномерно обрће узорак за цело време снимања. Добијени филм коришћен је само за утврђивање кристалне структуре нашеузорка. И ако се у литератури наводи кристална структура органских боја, она треба да се утврди и на нашим јединjenjima. Узед спољашњих узрока могло је доћи до рекристализације што је могуће најлакше утврдити рентгенском анализа. Уколико се јављају карактеристични кругови за мале углове зрачења, зnači да узорак има кристалну структуру.

2. Спектрална меренja. Приликом меренja карактеристичних апсорpcionih spektara molekulskega rastvora organskih boja, transparentna svetlost kroz kivetu sa rastvorom se registrirala na miliampermetru spektrofotometra, a vrednost je očitavana u procentima na skali 0 %. Као еталон на другу страну држача за кивете стављен је чист растворач. При меренju на свакој таласној дужини прво је подећена нула инструмента при затвореној пукотини за пропуштање светlosti, а затим је пукотина отварана и светlost је пролазила кроз кивету. Помоћу дугмета за регулisanje otklona podesi se maksimalno skretanje od 100 % /svetlost prolazi kroz rasvarač/. За раствор boje прочита се после тога одговарајући otklon на истој скали. Нормирање на 100 % vrši се за меренje на свакој таласној дужини. На тај начин исправља се сваким неправилна спектрална карактеристика селенског fotoelementa.

меренje карактеристичних апсорpcionih spektara кристала врши се на исти начин. У држаč за кивете ставља се стаклена плочица са искристализаном бојом, а на другу страну, исти стаклена плочица. Овако добијени карактеристични апсорpcioni spektri могу се директно упоредjivati.

3. Електрична меренja. Principijelna сема за меренje fotostruje дaje jedno прсто коло у које су серијски везани добро стабилисан извор напона, fotootpor који се осветљава

spolja i pojačalo sa mernim instrumentom.U konkretnom kolu za registrovanje fotostruje korišćen je pisač sa ugradjenim pojačalom koji ima opsege osetljivosti od $2 \cdot 10^{-8}$ / $0,2 \cdot 10^{-8}$ - $0,1$ po podeoku/.Struja kompenzacije ide od $0-1 \cdot 10^{-8}$ A po podeoku.



Postoji i fina regulacija struje pomoću kontinualne nule.Sema realnog kola data je na sl.VIII-1b.1 Štabilisani izvor istosmernog napona,2 držač sa uzorkom /fotootpor/,3 sijalica,4 amplifikator,5 pisač.

Kada se uzorak nalazi u mraku postoji neki napon na krajevima elektroda i kroz njega protiče tamna struja koja se kompenzuje iz pisača.Prvu su merene tamne struje u funkciji napona.Podesi se nula struje na instrumentu za nulti napon i uključi pisač.Napon je povećavan u skokovima Što je bilo pradeno i porastom struje.Za određenu vrednost napone tamna struja je vremenom opadala sve dok nije dostigla stacionarnu vrednost.Napon je povećavan dokle god je struja kroz uzorak bila relativno stabilna i mogla da se registruje.

Druga vrsta merenja je bila kada se uzorak osvetljavao difuznom homogenom svetlošću sa daljine od 15 cm.Za maksimalni mogući napon vršeno je osvetljavanje i primećeno je opadanje fotostruje.Prethodno je tamna struja podešena na 90 podeoka pisača i uzorak je bio duže vremena izložen odgovarajućem naponu /lh/ da bi tamna struja potpuno dostigla stacionarnu vrednost.Uzorak je osvetljavan fluksom svetlosti od $0,41-1,61 \text{ W/cm}^2$ a pisač je radio brzinom od 1cm za 1min.Proces opadanje fotostruje bio je veoma spor i svetlost je isključivana kada je struja dostigla približno stacionarnu

vrednost. Gašenje svetlosti praćeno je postepenim porastom struje koji je vremenski još duže trajao a pisačem je registrovan samo do trenutka kada je porast dostigao 50% od minimalne vrednosti fotostruje.Ukupno vreme merenja trajalo je oko 60min.Ako bi porast struje bio praćen i dalje verovatno bi kroz 2-3 puta duže vreme struja dostigla svoju prvo-bitnu vrednost pre osvetljavanja.

Intenzitet svetlosti izmeren je fotometrom postavljenim na isto rastojanje od izvora svetlosti kao i uzorak. Na taj način je utvrđen uticaj promene intenziteta svetlosti na samu pojavu.

IX REZULTATI MERENJA

1. Rendgenska merenja. Rezultati rendgenskih merenja prikazani su na sl. IX-1.

2. Spektralna merenja. Karakteristični apsorpcioni spektri molekula i kristala sa diferencijalnim spektrom za svaku organsku boju su prikazani posebno / vidi sl. IX-2,3,4,5,6,7/

3. Električna merenja.

Realne krive

-na sl. IX-8 prikazana je zavisnost tamne struje od napona. Krive za sve supstance nalaze se na istoj slici.

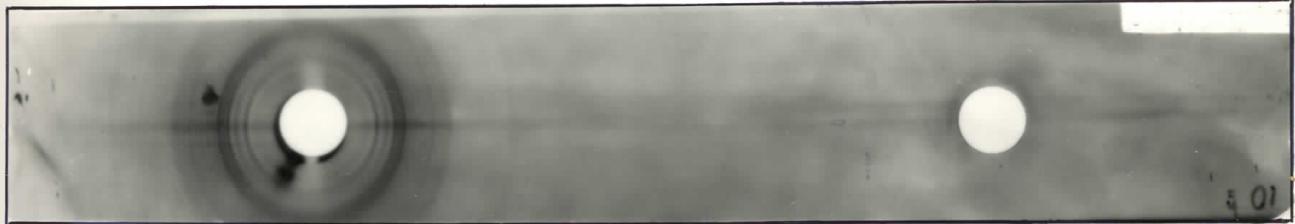
-realne vrednosti fotostruje prikazane u zavisnosti od vremena, prikazane su pojedinačno za svaku organsku boju i za svaki primenjeni napon / vidi sl. IX-9,10,11,12a,13,14/

Izvedene krive

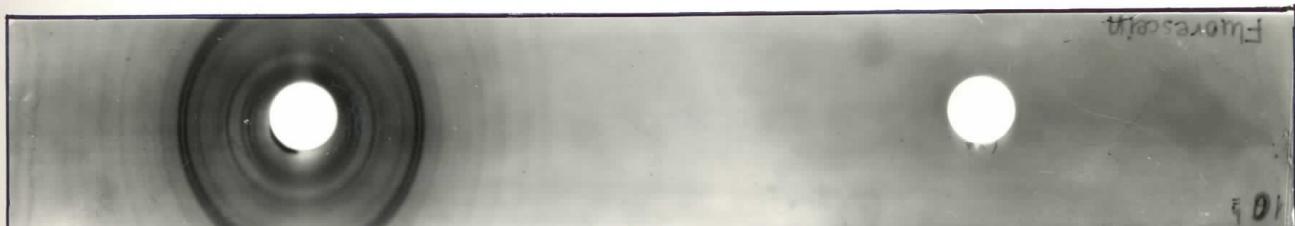
-promene fotostruje u vremenu izražene u procenstima data je na slici IX-15 na kojoj su prikazane zavisnosti za sve organske boje na svim primenjenim naponima, ali pri konstantnom intenzitetu osvetljavanja.

-za neke supstance /fluorescein, methylen blau i alizarin/ prikazana je promena fotostruje /data u procentima/ u zavisnosti od intenziteta osvetljavanja za konstantan napon / vidi sl. IX-16/.

-da bi se utvrdila približna funkcionalna zavisnost izmedju fotostruje i vremena, dat je grafik zavisnosti $\log I / I_0$ koji je linearna funkcija / vidi sl. IX-17/.



Crystal violet



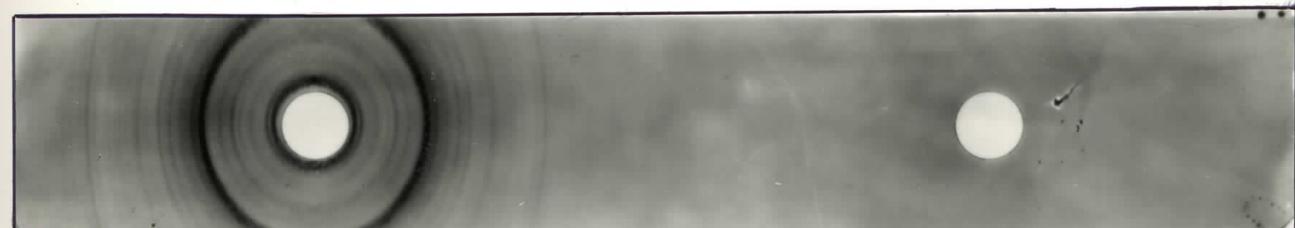
Fluorescein



Alizarin



Eozin žučkasti



Metiloranž

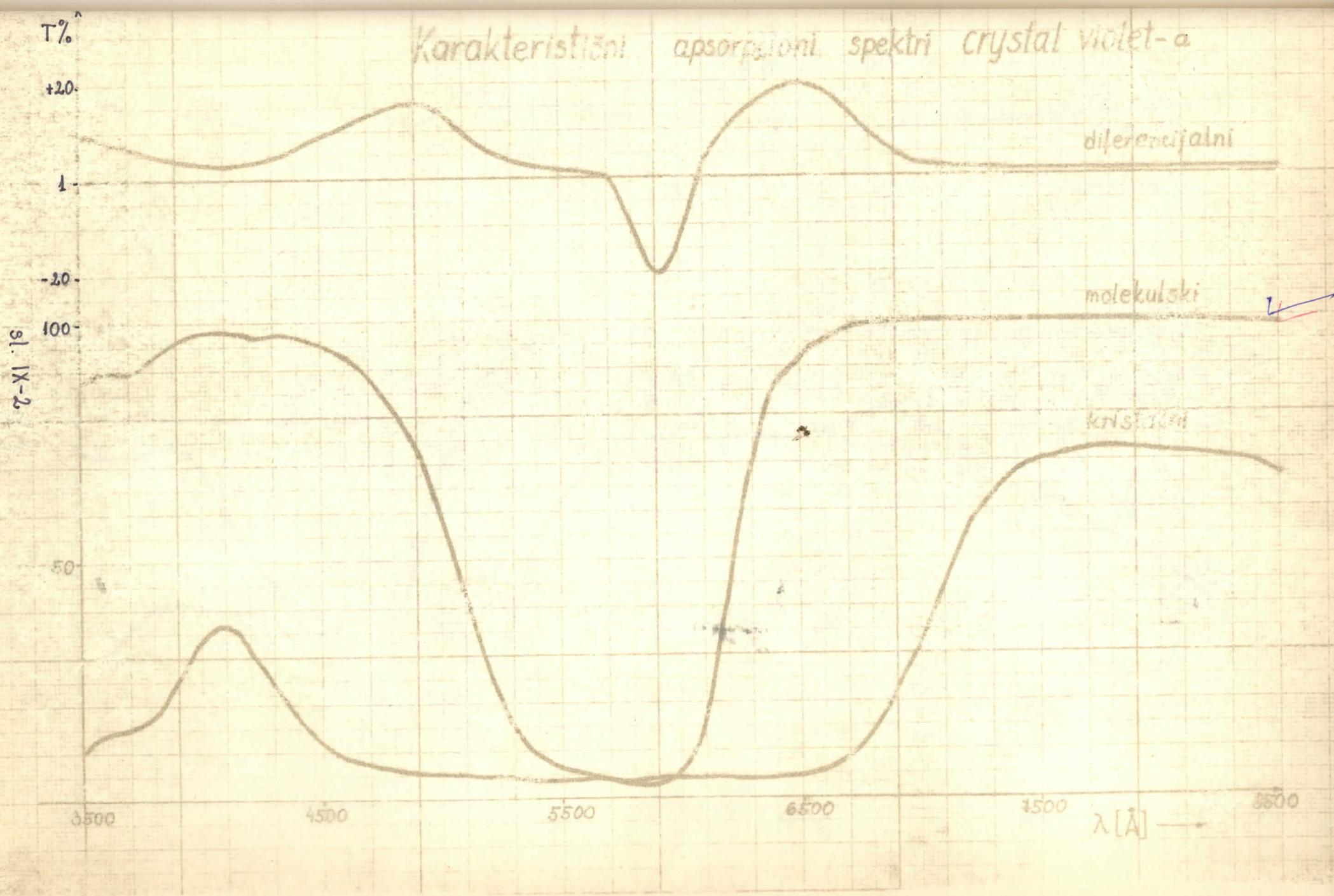


Methylen blau

sl. IX-1

T%

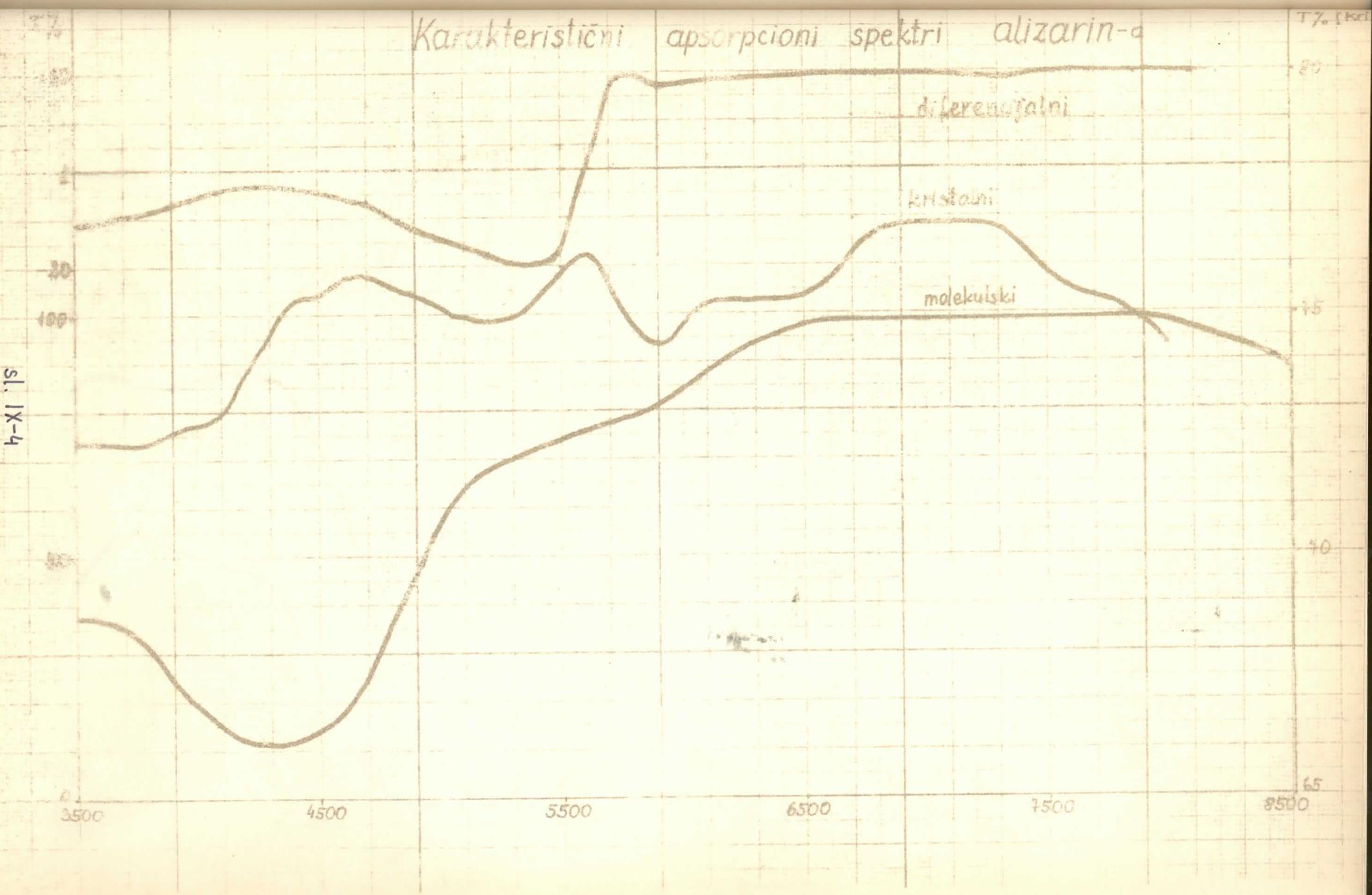
Karakteristični apsorpcioni spektri crystal violet-a



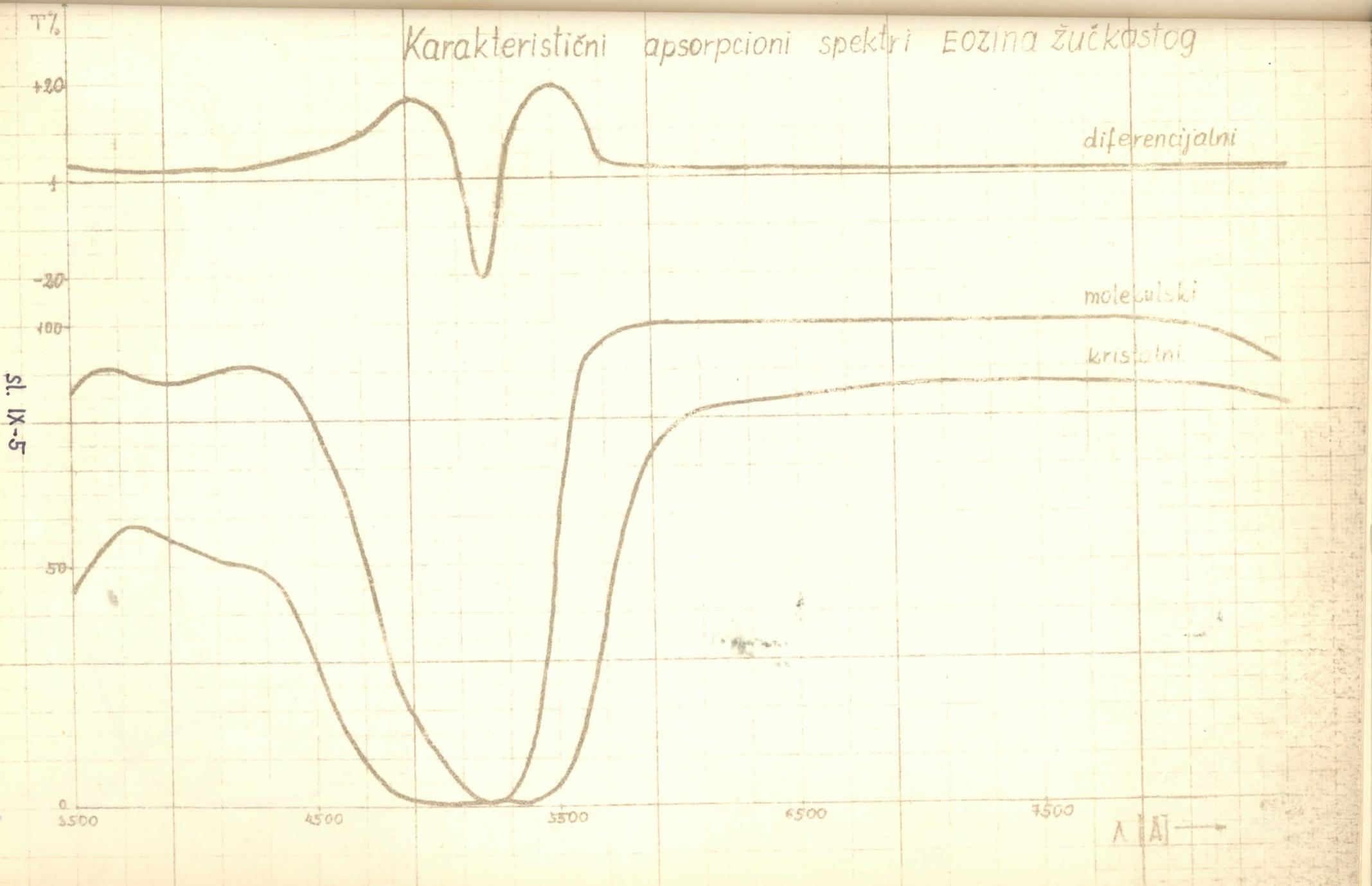
Karakteristični apsorpcioni spektri fluorescein-a



Karakteristični apsorpcioni spektri alizarin-a



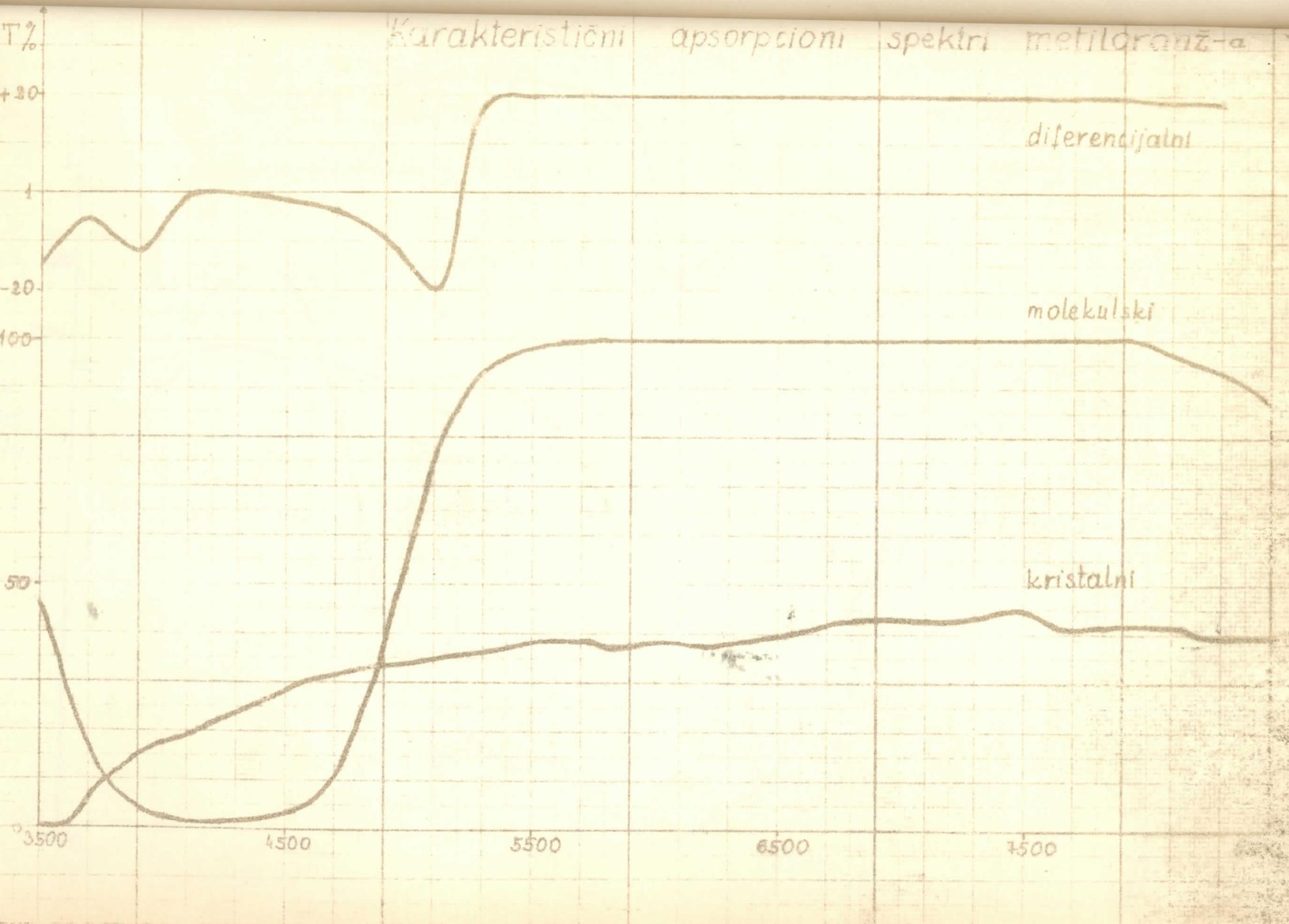
Karakteristični apsorpcioni spektri Eozina žućkastog



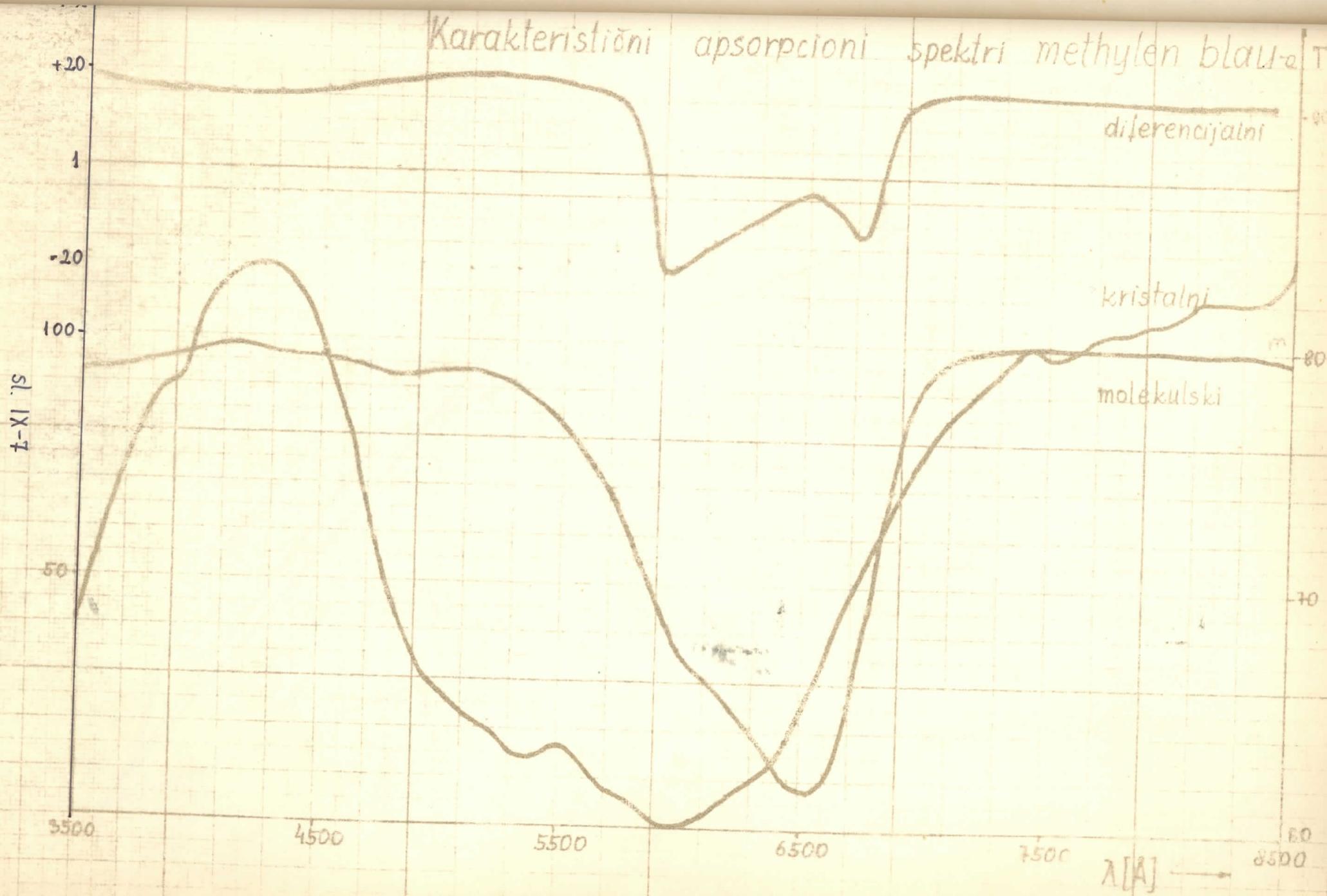
31. IX - 6

Karakteristični apsorpcioni spektri metiloranž-a

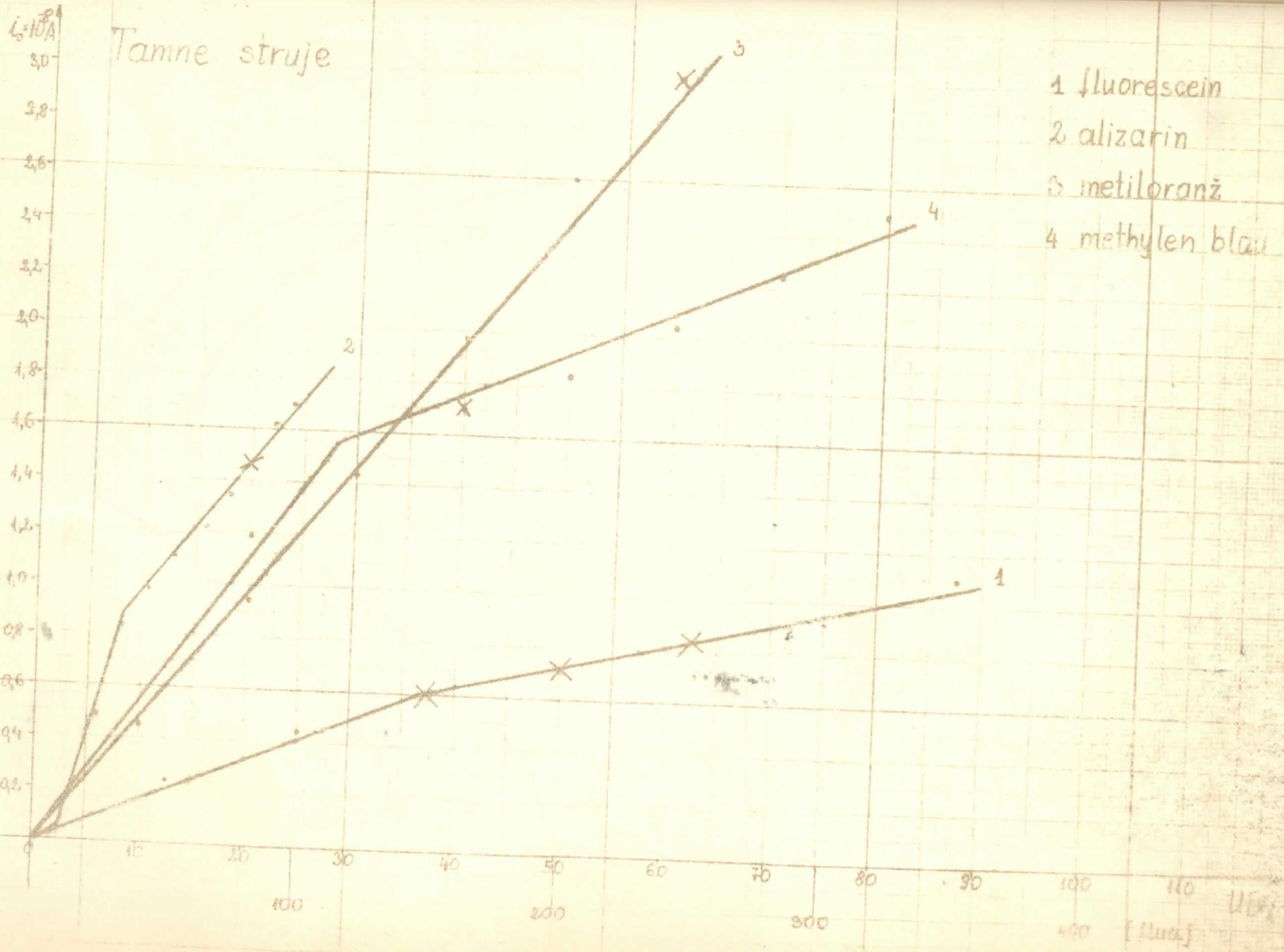
T%_{lkl}



Karakteristični apsorpcioni spektri methylen blau-a T%



sl. IX-8

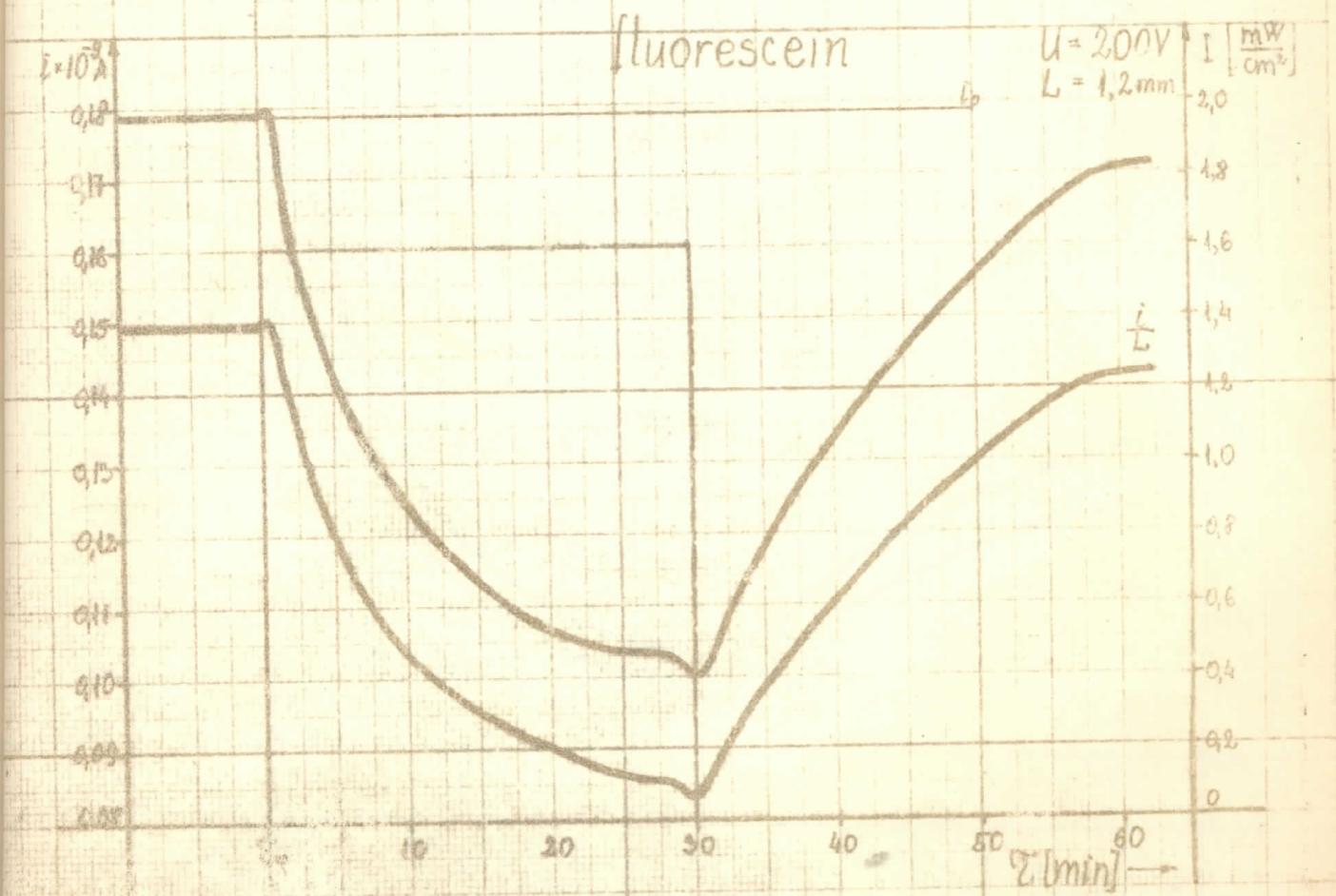
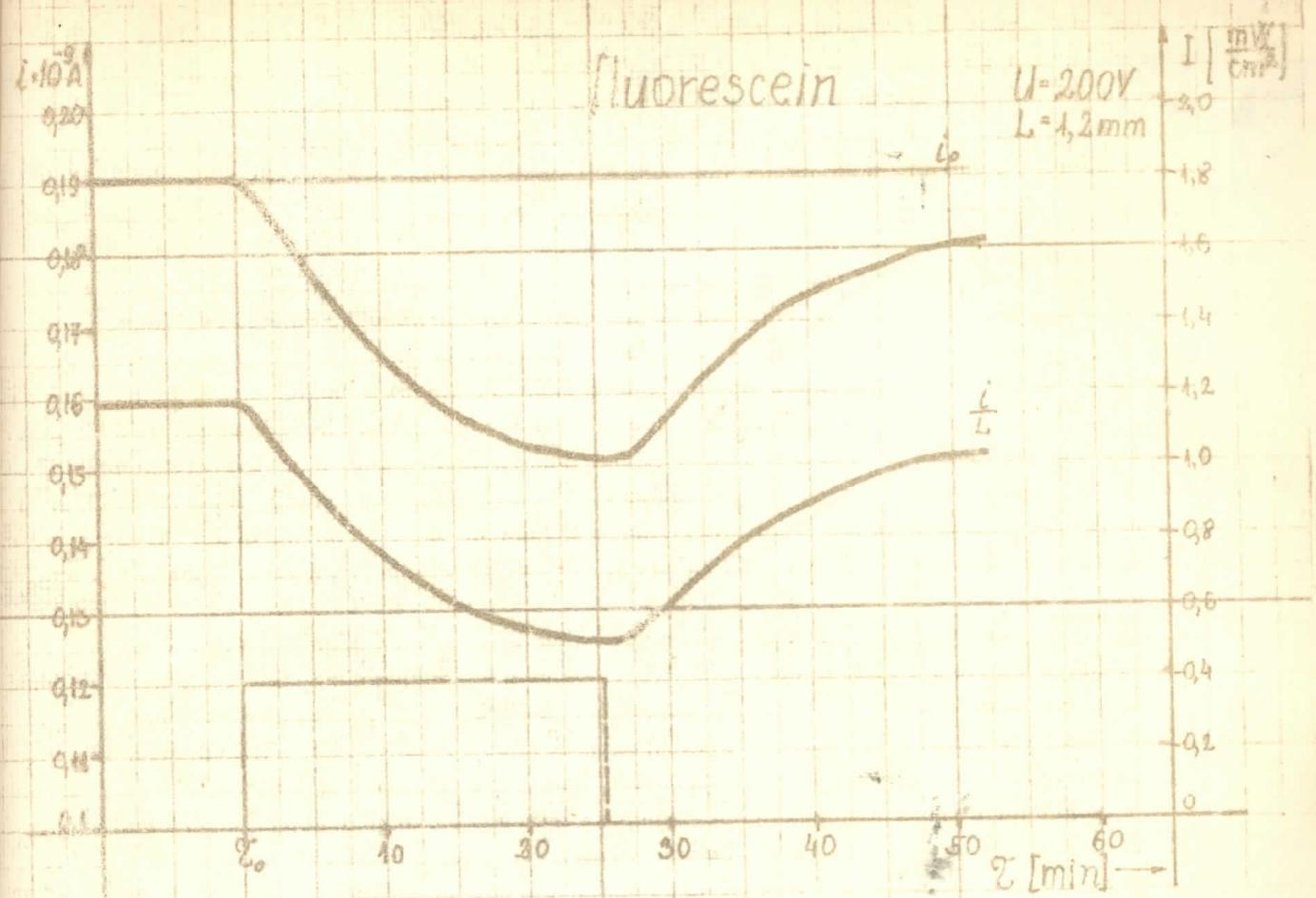


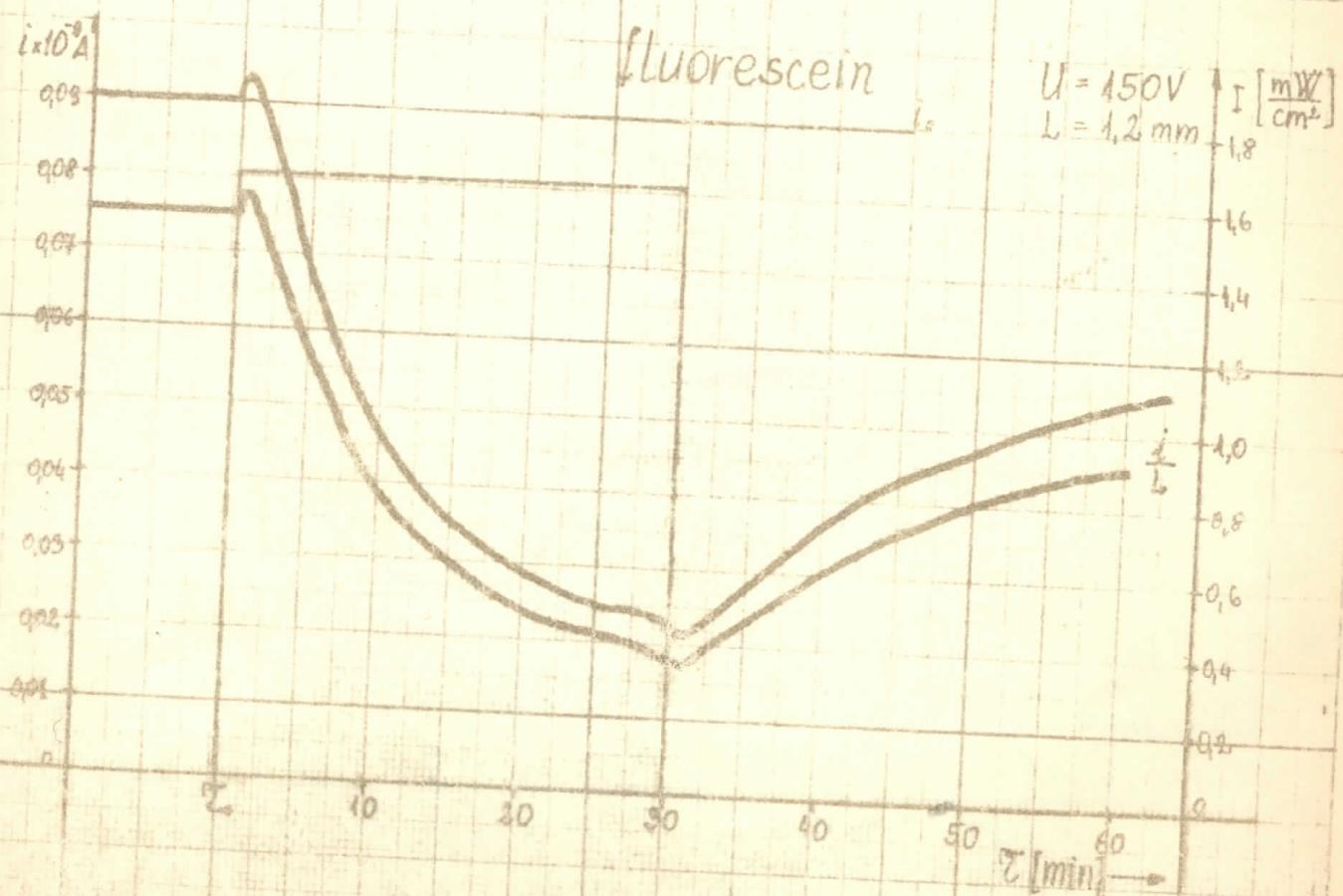
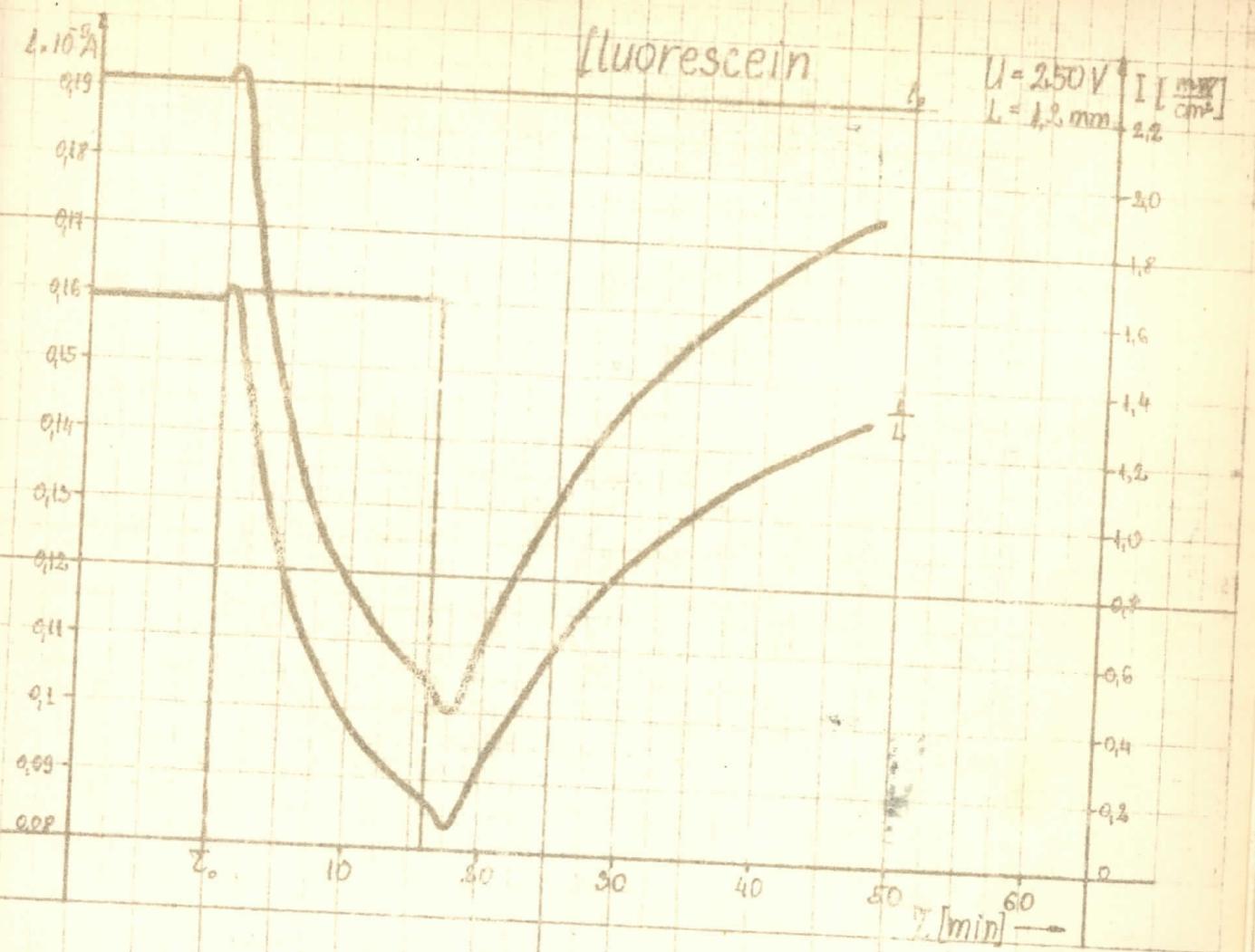
1 fluorescein

2 alizarin

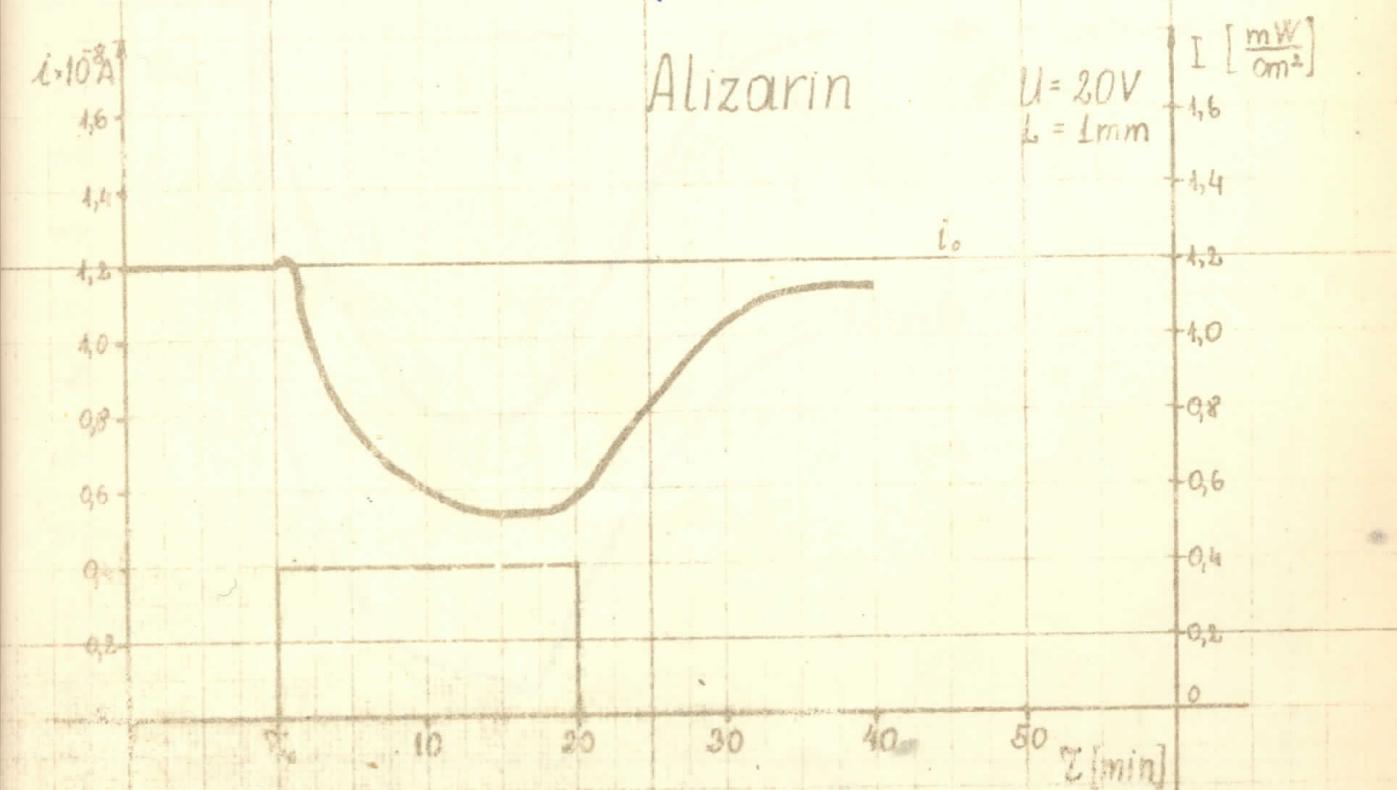
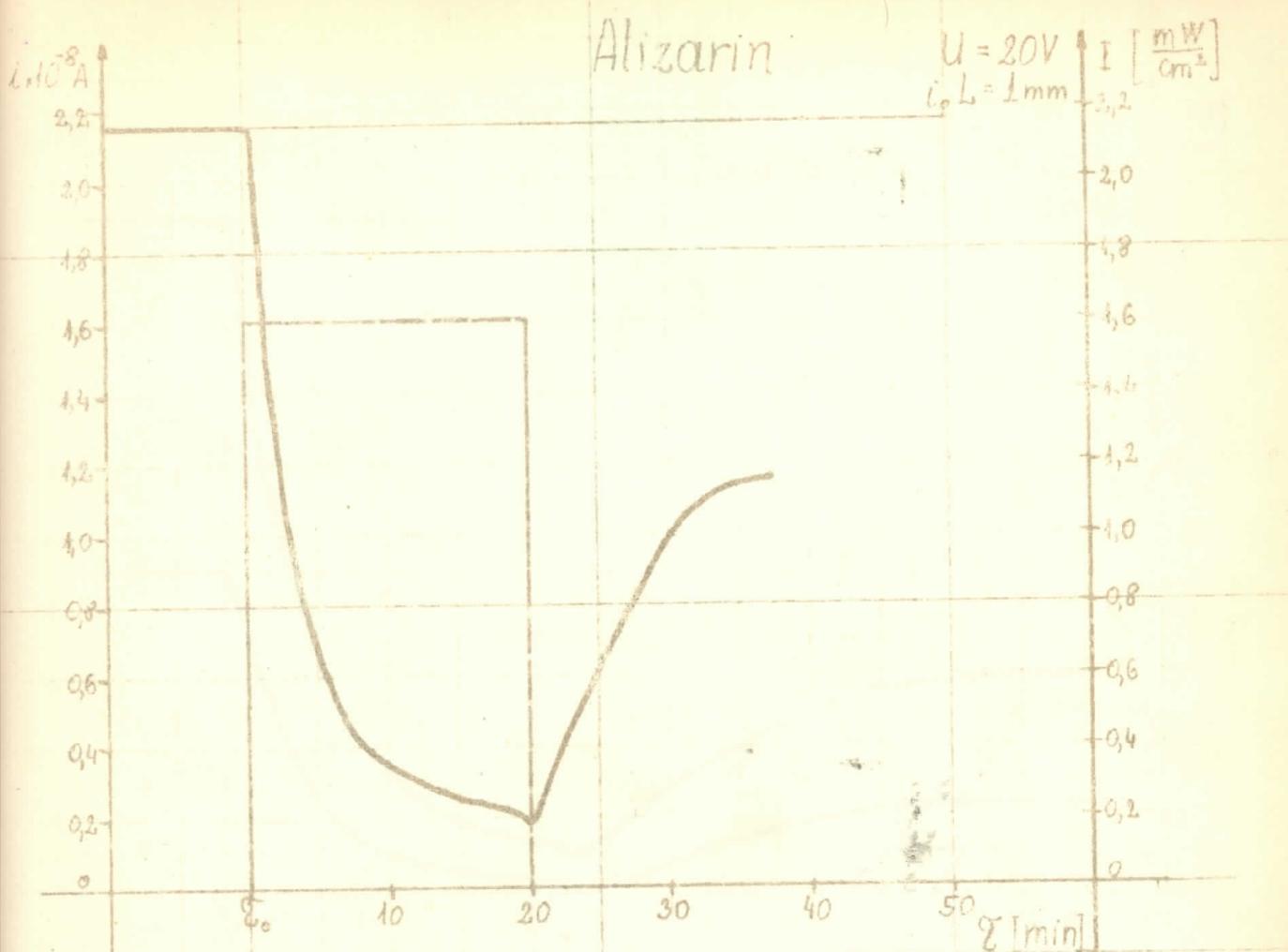
3 metiloranž

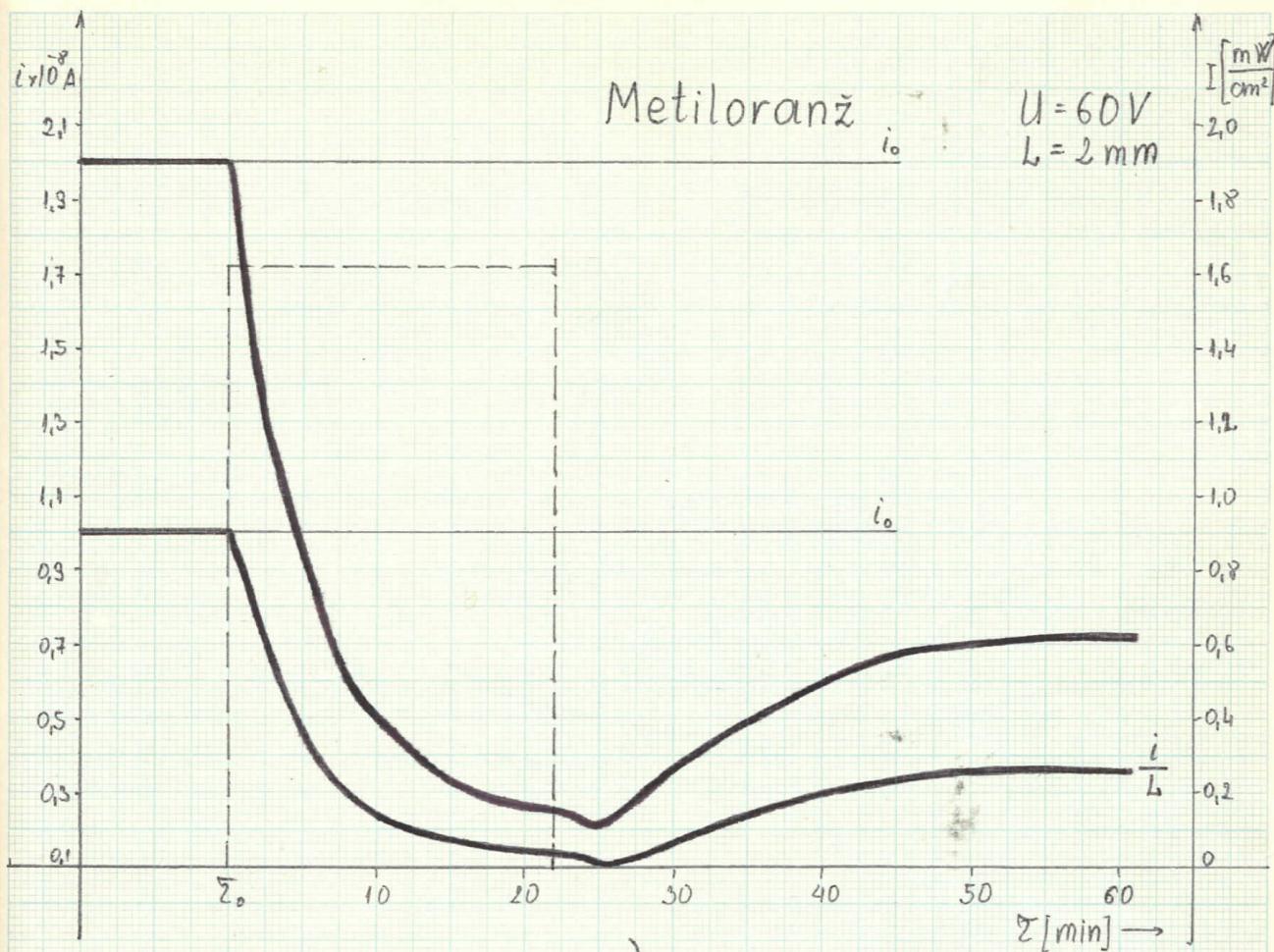
4 methylen blau



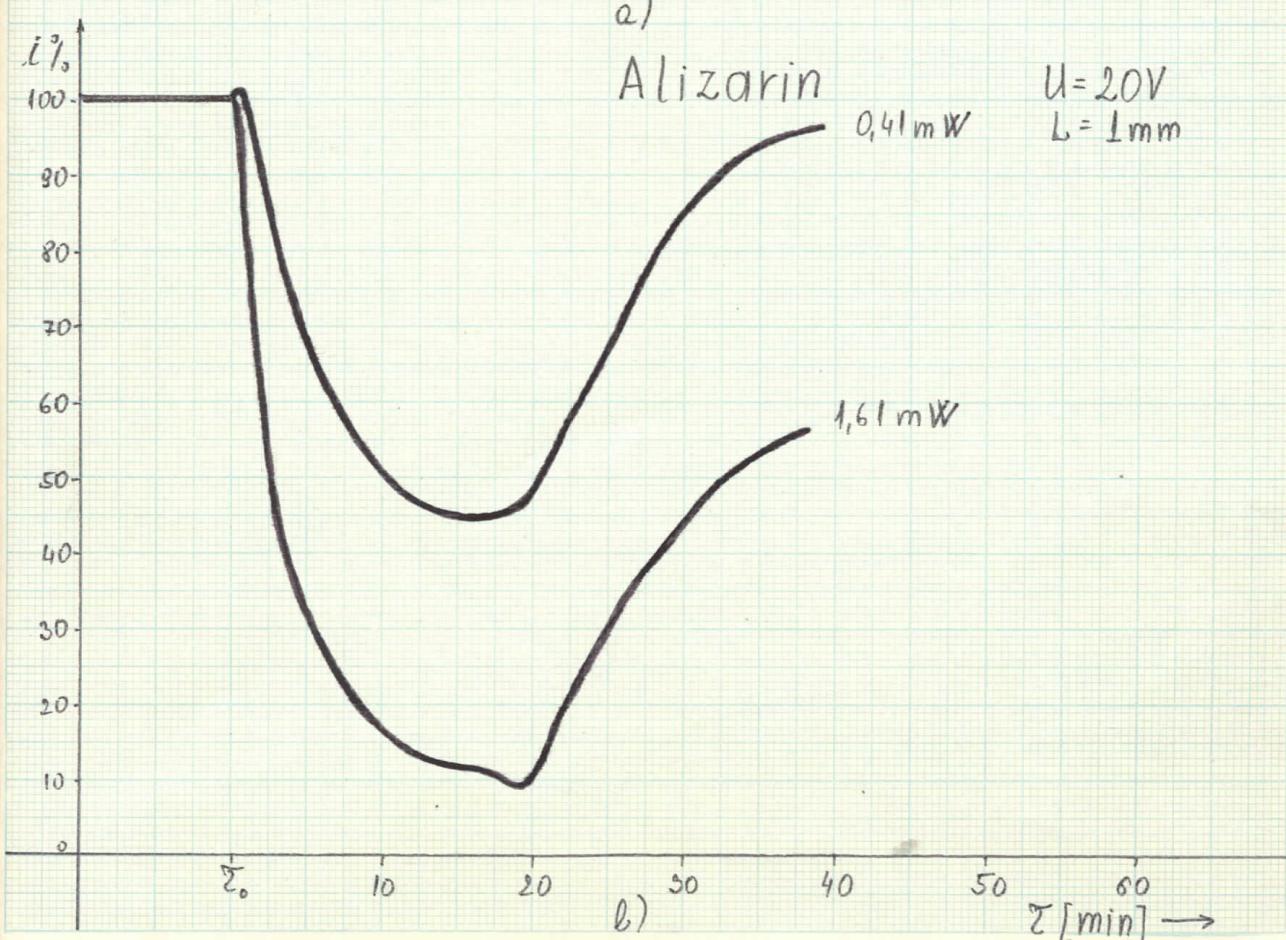


sl. IX-10



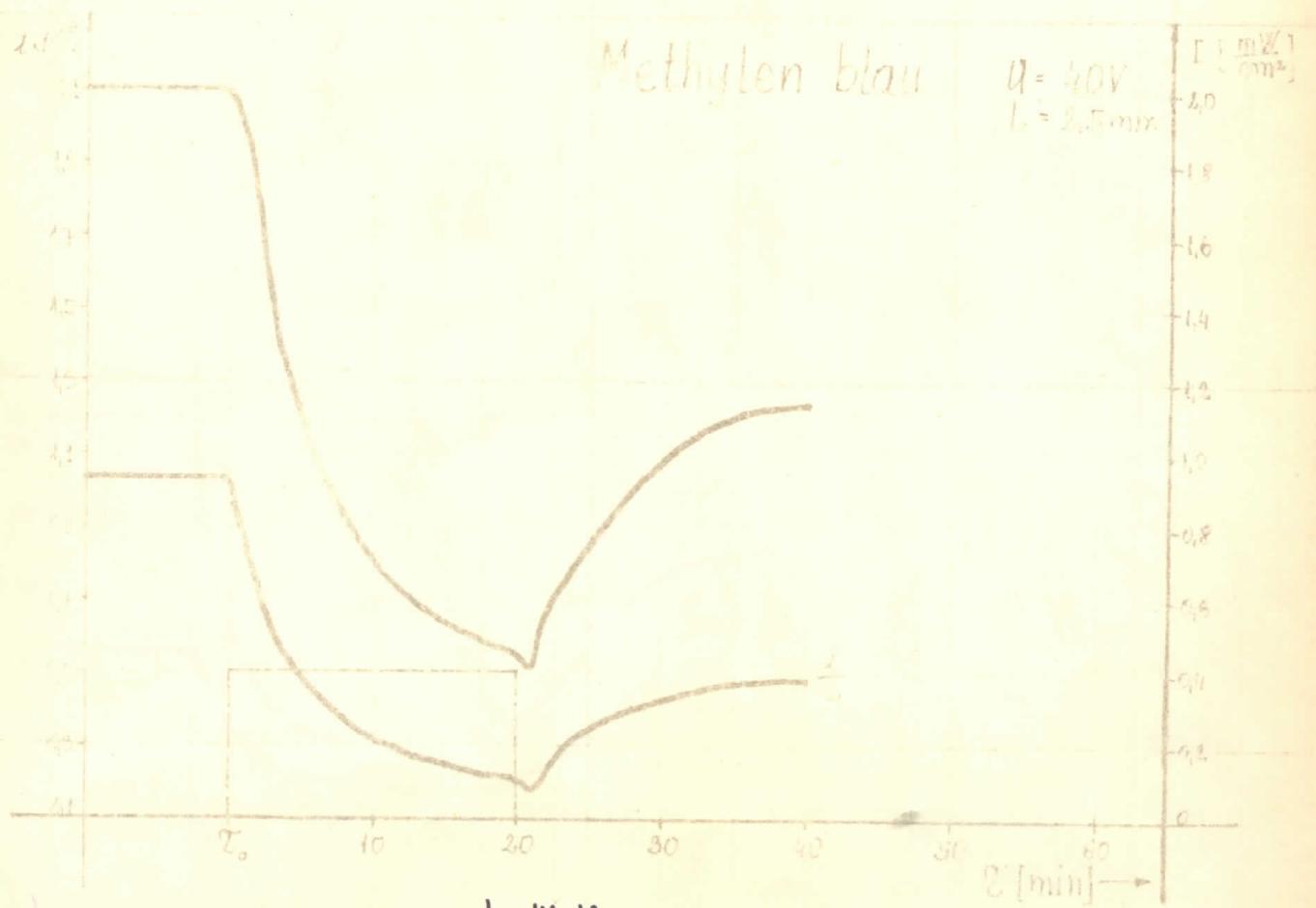
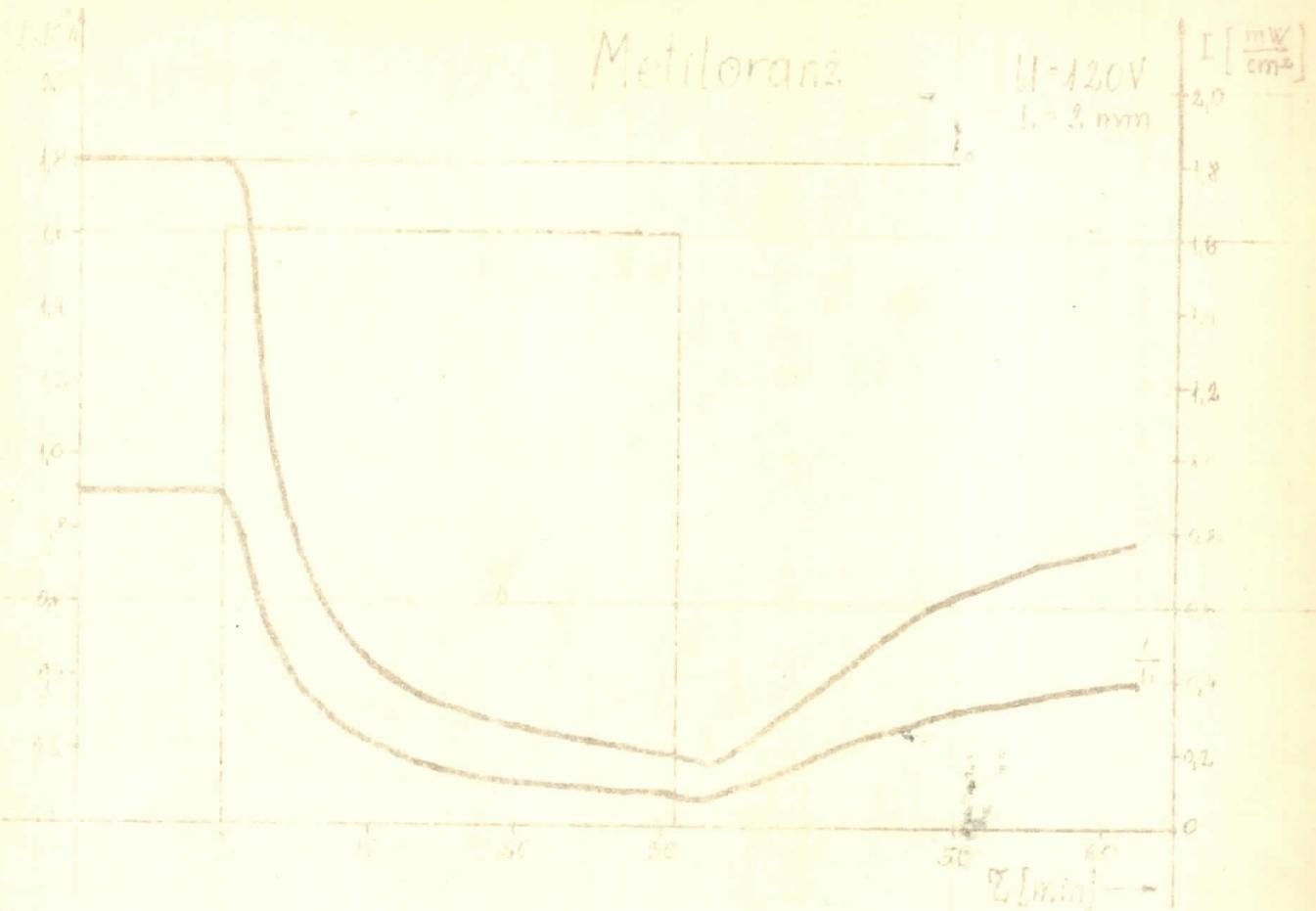


a)

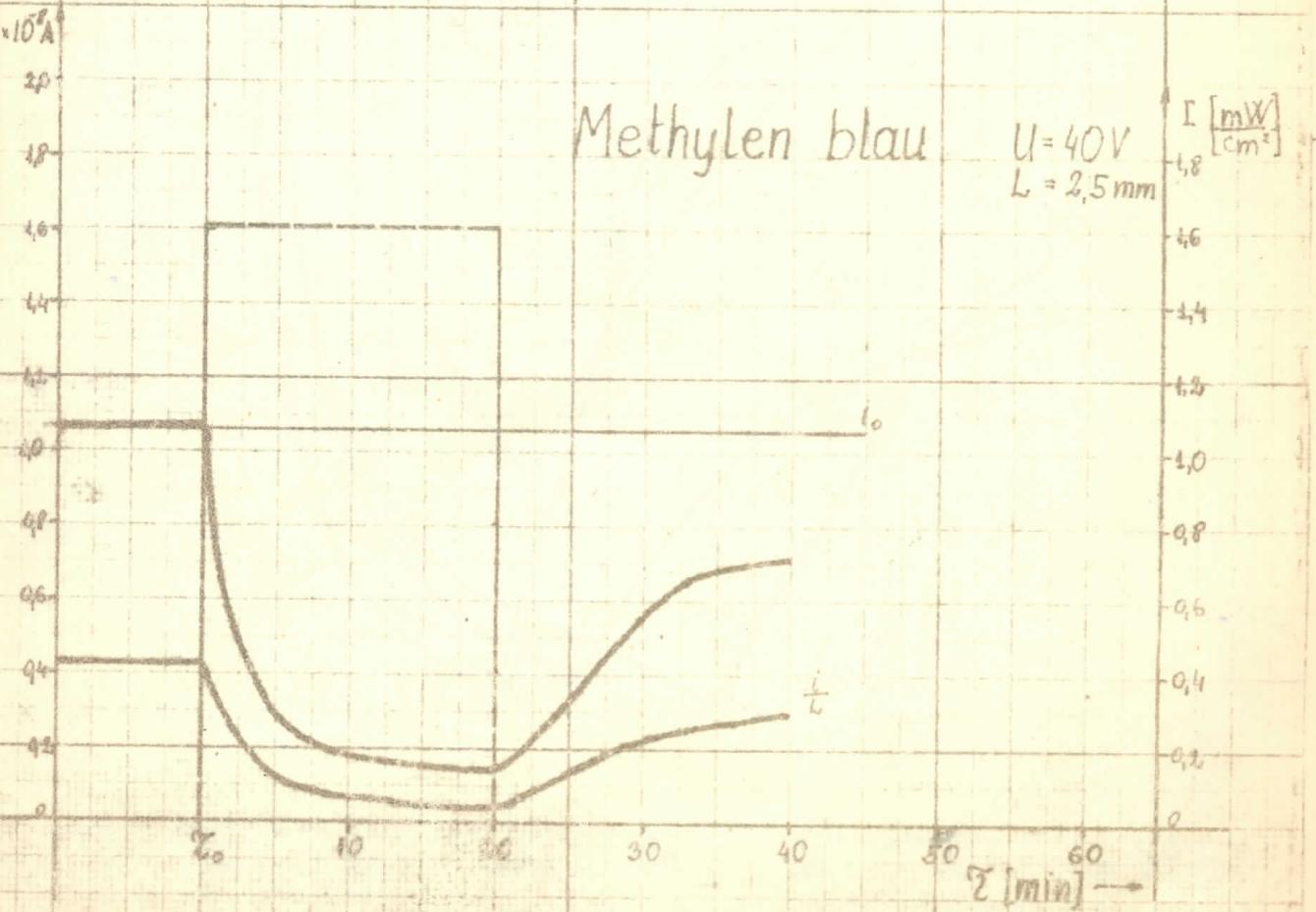
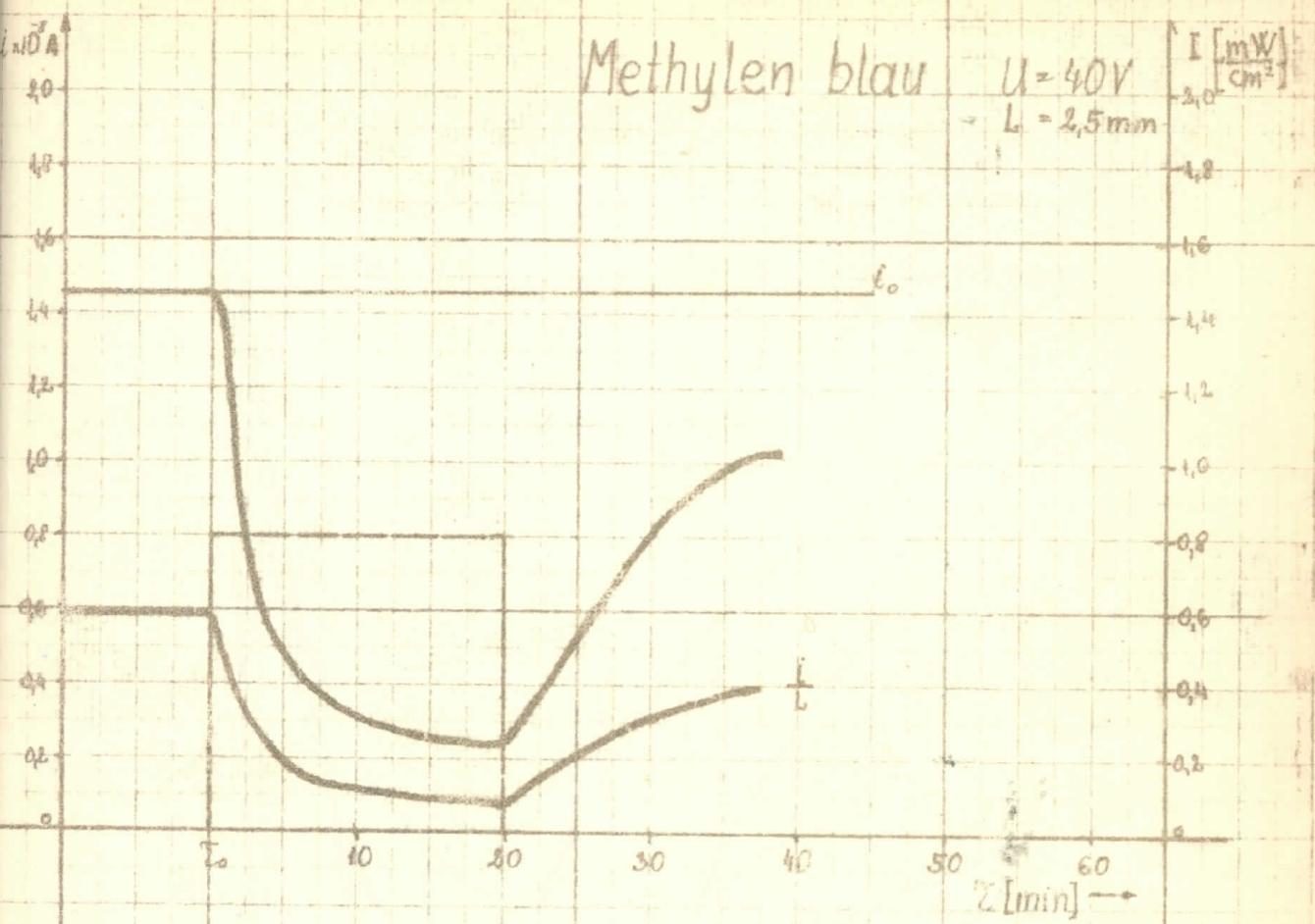


b)

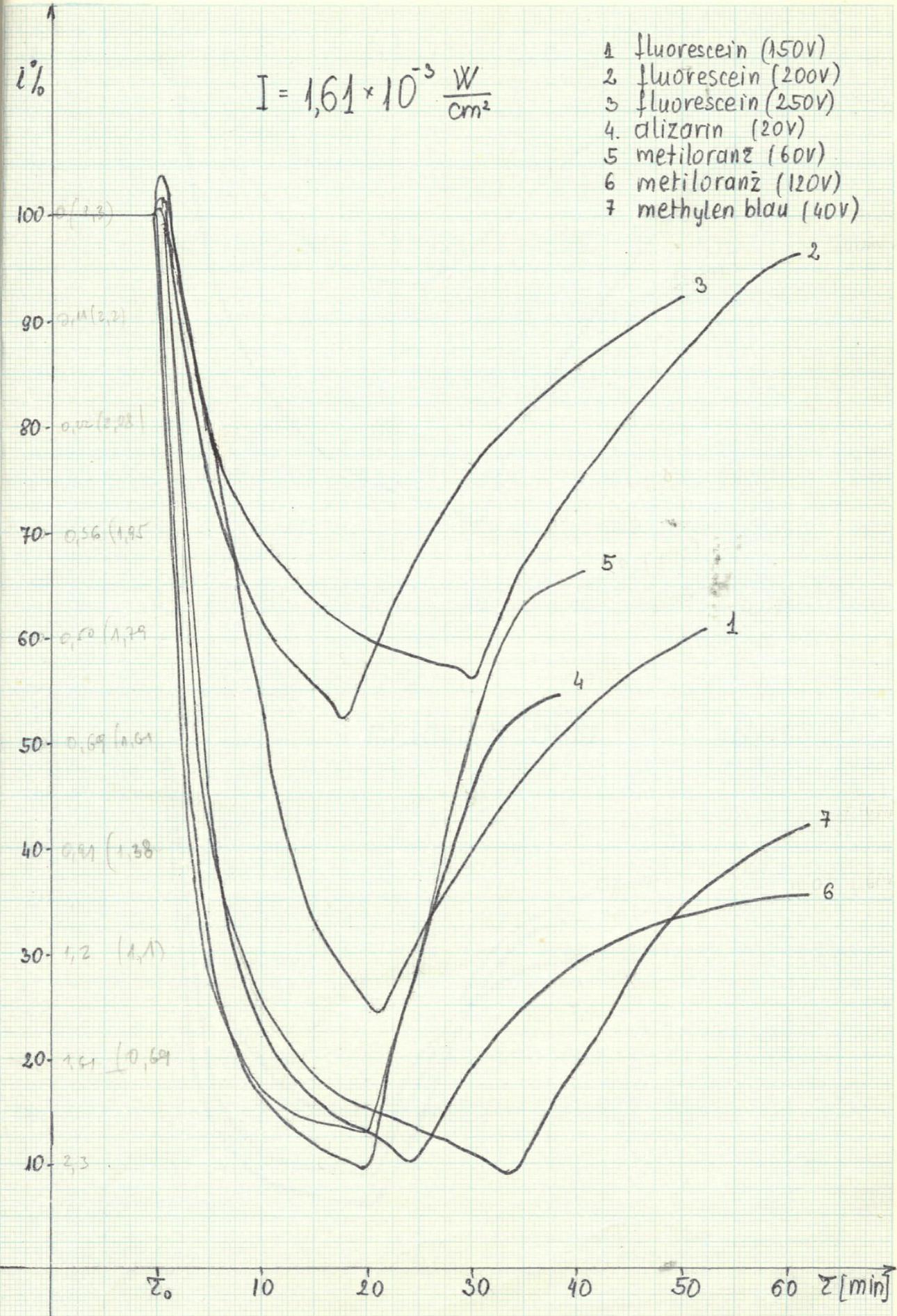
sl. IX-12



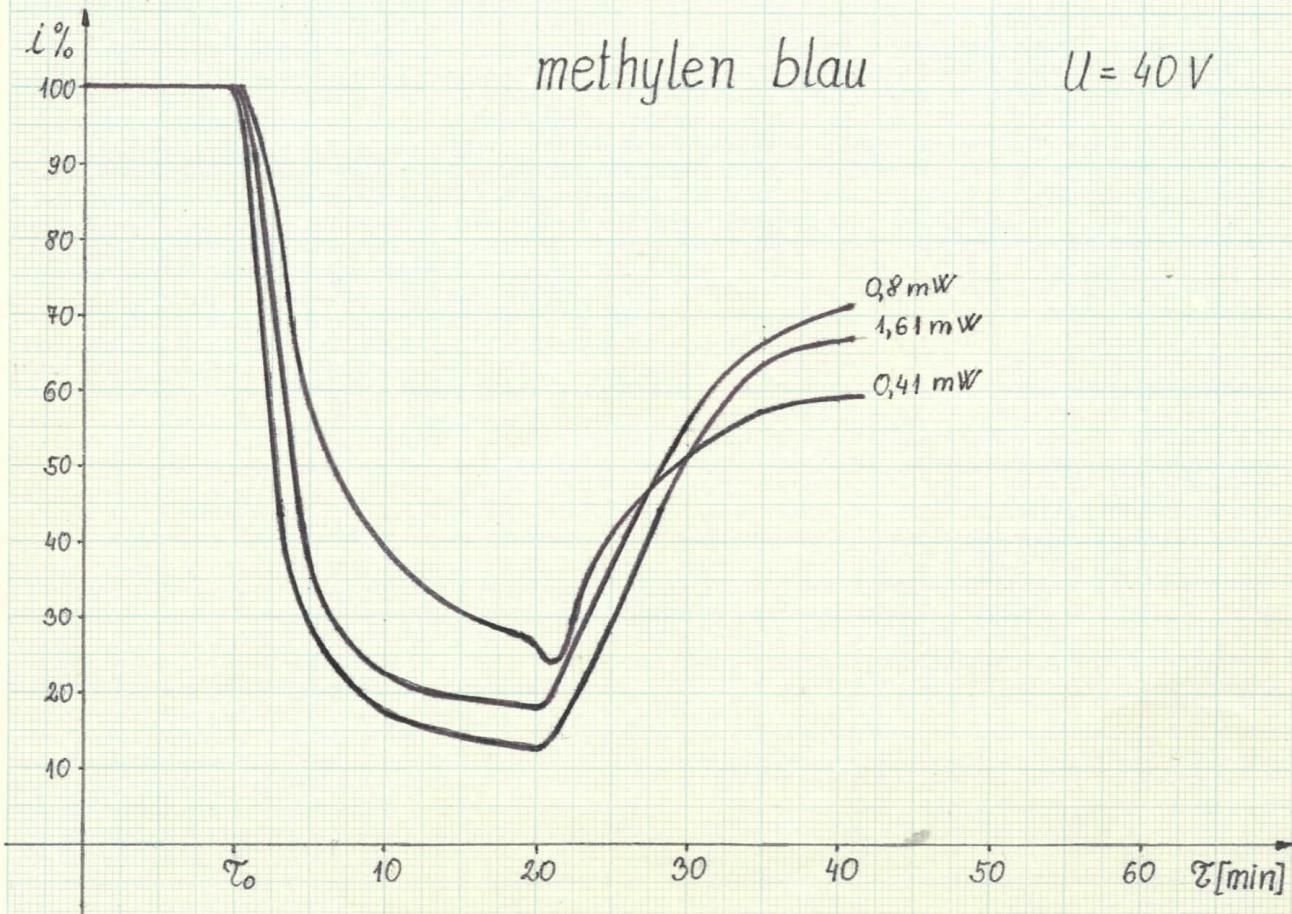
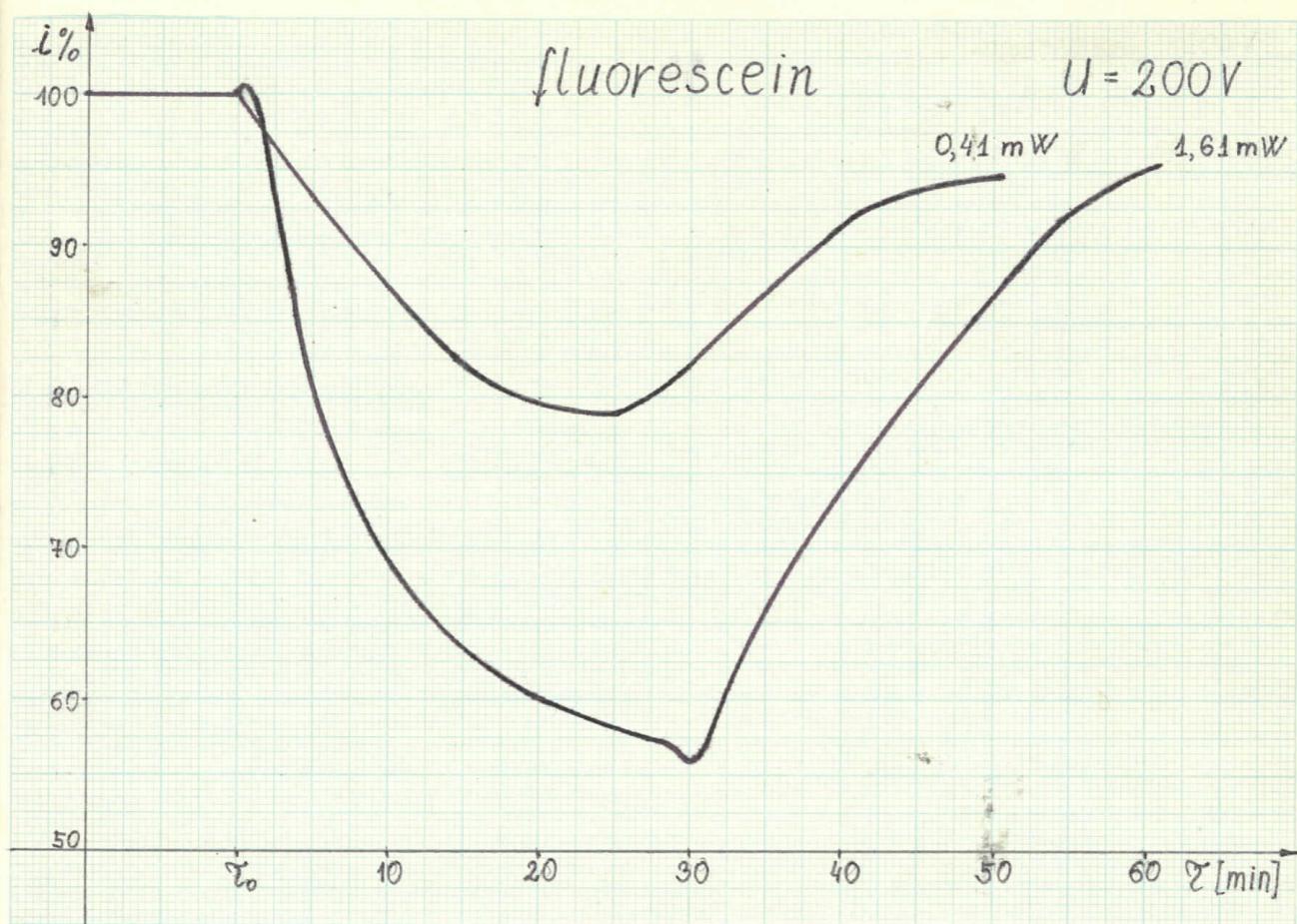
sl. IX-13



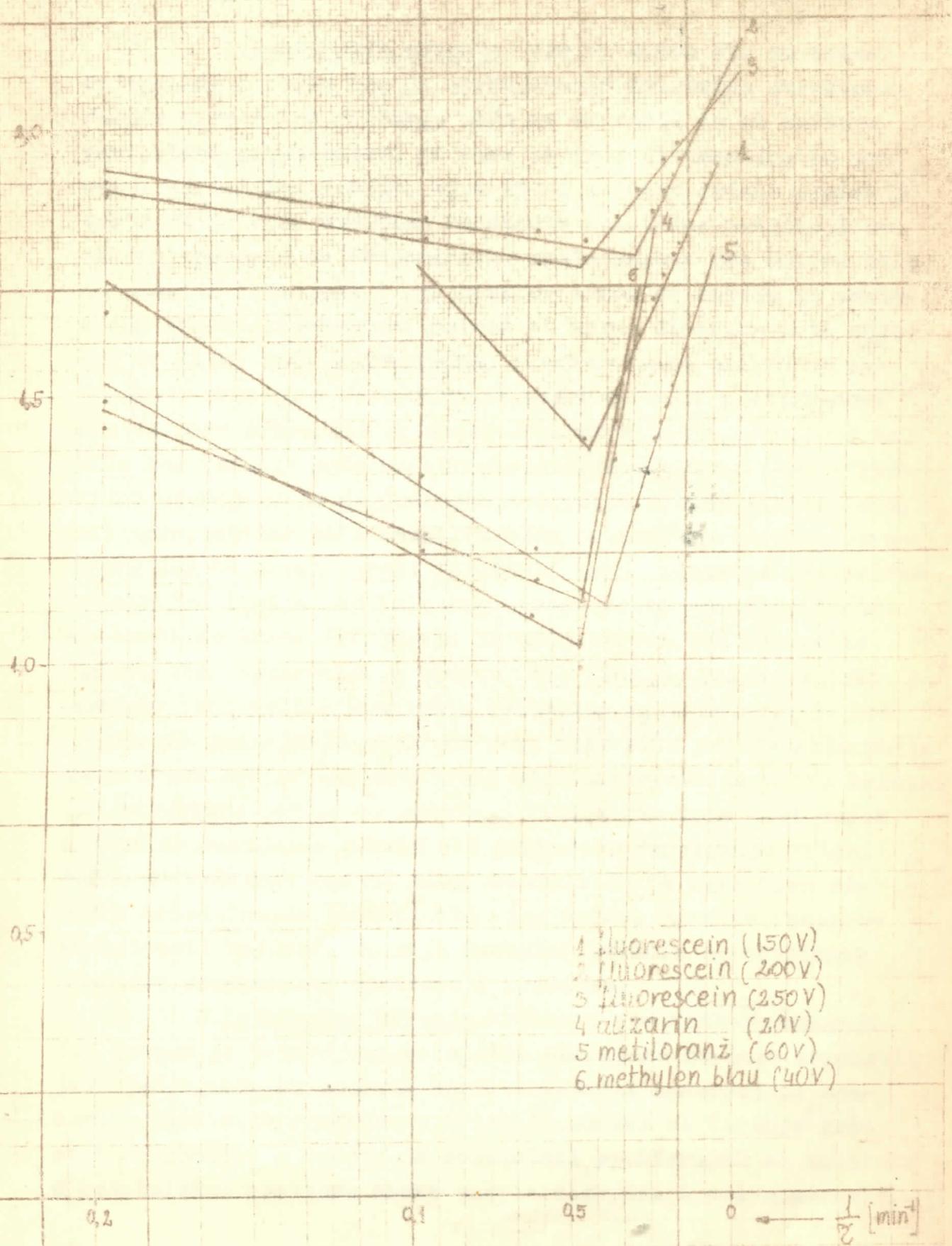
sl. IX-14



sl. IX-15



Loyt



X INTERPRETACIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

1. Rentgenska merenja. Osnovni uzrok što su vršena rentgenska merenja bio je utvrđivanje kristalne strukture. Pomoću difrakcije zračenja može se utvrditi da li postoji periodično prostranstvo na kome se vrši difrakcija. Ako postoji periodična sredina tj. kristal telesna dužna zračenja treba da je reda veličine konstante kristalne rešetke i dovoljno prodorna za transmisiono zračenje. Ova dva uslova bila su unapred ispunjena i pod pretpostavkom da naidju na periodičnu sredinu, rentgenski snimak bi mogao direktno dati odgovor da li se radi o kristalnoj supstanci. Bez obzira na navodjenje kristalne strukture za organske boje u literaturi^{/24/} ona se mora proveriti za svako konkretno jedinjenje, koje iz bilo kog razloga može da se rekristališe. Ovakvom identifikacijom utvrđjeno je da jedinjenja crystal violet, fluorescein, alizerin, metiloranž i methylen blau pokazuju kristalnu strukturu jer na snimku praha /sl. IX-1/ imaju izrazite simetrične polukružne linije oko izleznog otvora rentgenskog zračenja. To znači da imamo difrakciju za male uglove, dok za velike uglove zbog apsorpcije u uzorku nema linija. Linije su jako zbijene zbog velike konstante kristalne rešetke koja je kod organskih jedinjenja povećana zbog ~~velikih motiva u kristalnoj rešetci~~ ^{velikih motiva u kristalnoj rešetci} ~~velikih motiva u kristalnoj rešetci~~ ~~velikih motiva u kristalnoj rešetci~~. Kod eozina žućkastog nije primaćena izrazita kristalna struktura jer se ne uočavaju linije što može biti uzrok še loše nepravljrenom uzorku ili pogrešnom razvijanju filma. Še sto difrakcioni snimci nisu pokazali da je struktura sigurno kristalna, na ovom uzorku nisu vršena merenja fotoprovodljivosti već samo merenja karakterističnih apsorpcionih spektara molekulskog rastvora i kristala.

2. Spektralna merenja. Prilikom spektralnih merenja još jednom je potvrđena kristalna struktura merenih organskih jedinjenja. Kada se uporede karakteristični apsorpcioni spektari molekulskih rastvora i kristala, uočava se širenje ^{pikova} kristalnog spektra u odnosu na molekulski spektar. Dok su molekuli u molekulskom rastvoru skoro sasvim slobodni i pri apsorpciji

daju čestre izražene pikove, u kristalnom stanju među molekulima deluju međumolekularne sile koje cepaju energetske nivoce u zone, tako da je pri apsorpcionom prelazu isti pik mnogo štiri i neodredjeniji i malo pomeren u stranu dužih telesa /vidi sl. IX-2,3,4,5/. Ova pojava nije kod svih jedinjenja izražena u istoj meri. Malo pomeranje i širenje pike u kristalnom spektru obješnjava se relativno malom interakcijom između molekula rešetke kod organskih jedinjenja. Elektroni se kao i u rastvoru nalaze pre svega u polju sile svog molekula i energetski nivoi trpe samo malu perturbaciju.

Razlika u apsorpcionim spektrima molekula i kristala najbolje se uočava na diferencijalnom spektru koji se obrečunava u odnosu na krivu molekulskog spektra. Deljenjem vrednosti za molekulski spektar sa vrednošću za kristalni spektar /za istu talasnu dužinu/ dobija se odstupanje ova dva spektra koja se mogu normirati na proizvoljnu vrednost /na pr. 20. Ako je vrednost molekulskog spektra manja ona se na diferencijalnoj krivoj nalazi ispod jedinične prave /koja odgovara poklapanju vrednosti/ a ako je veća onda se nalazi iznad jedinične prave. Iz diferencijalne krive direktno se uočava razlike izmedju ova dva apsorpciona spektra.

3. Električna merenja. Iz grafike za tamne struje /sl.IX-8/ uočavamo da je za niže napone promena struje sa naponom linearna za sve supstance i da tek za više napone kriva menja nagib i struja teži saturaciji. Pošto mi imamo userek sa približno omskim kontaktima pri uspostavljanju spoljašnjeg polja dolazi do ubacivanja elektrona sa katode što dovodi do stvaranje virtualne katode. Taj rezervoar elektrone počinje za više napone da prazni u materijalu. To dovodi do velikog povećanja struje ali kada se rezervoar isprani struje dolazi u saturaciju /struja ograničena prostornim neelektrisanjem IV-2.

Proučavanjem krivih koje prikazuju zavisnost struje od vremena, gde je opadanje struje pri osvetljavanju izraženo po kojoj se ova promena dešava /sl.IX-10,11,12,13,14,15/. Iz realnih vrednosti fotostruje vidi se samo oblik promene u toku vremena. Crtanjem grafika gde je ordinata logaritamska γ u procentima, utvrdila se funkcionalna zavisnost

i na nju se nenosи vrednost struje a na opscisnu osu se nenosи recipročna vrednost vremena. Dobijene približno preve liniјe vide se na sl.IX-17. Manja odstupanja javljaju se na početku i na kraju osvetljavanja zbog neuspostavljanja potpuno stacionarnog režima /vidi;III-1/. Iz funkcionalne zavisnosti $\log i = f(1/\tau)$ može se tvrditi da je oblik krive pri osvetljavanju:

$$i = i_0 \left(1 - e^{-k \frac{\tau}{\tau_0}}\right)$$

X,3.-1

gde je k konstanta koja zavisi od vrste uzorka. Pri gašenju svetlosti promena struje je data jednačinom:

$$i = i_0 e^{-k \frac{\tau}{\tau_0}}$$

X,3.-2

Iz nagiba logaritmovane funkcije /sl.IX-17/ može se proceniti brzina generisanja neravnotežnog stanja i brzina uspostavljanja ravnoteže posle gašenja svetlosti. Dužina snimljenih krivih je dovoljna da se ustanovi eksponencijalna zavisnost.

Analizirajući približne funkcionalne zavisnosti X,3.-1 i X,3.-2 vidimo da one do na jednu konstantu zadovoljavaju oblik dobijenih krivih. Ako u jednačini X,3.-1 smatremo da je τ -tekuće vreme, a i_0 -tamna struja posmatramo početni trenutak $\tau = 0$ i $i = i_0$, koji odgovara trenutku uključivanja svetlosti. Kako vreme raste eksponent ima sve manju vrednost i eksponencijalni deo funkcije raste /ima neku vrednost veću od nule a manju od jedinice/. Ako od jedinice oduzimamo sve veću vrednost u toku porasta vremena to znači da naša struja opada i postaje sve manja posmatrana u odnosu na tamnu struju i_0 . Posle duga vremena eksponent postaje nula i eksponencijalne funkcije dobija vrednost 1, a naša struja je opala na nullu vrednost. Pri merenju nikada se nije čekalo toliko dugo da vrednost struje sasvim opadne, već je osvetljavanje prekinuto u onom vremenu kada je opadanje struje postalo vrlo malo /približna saturacija/.

Kada je svetlost ugašena za oblik krive porasta struje važi jednačina X,3-2. U početnom trenutku gašenja vrednost

struje je nula. Sa porastom vremena eksponent opada i funkcija ima sve veću vrednost tj. struja raste. Za dovoljno dugo vreme vrednost merene struje je x_0 što odgovara početnom stanju pre uključivanja svetlosti. Za dostizanje ove vrednosti potrebno je znatno duže vreme i zato merenje porasta struje nije vršeno do kraja.

Treba naglasiti da je razlika u procentnim krivama struje /slika IX-15/nastala zbog razlike u pravljenju uzorka. Promena struje ostaje istog reda veličine kao tamna struja za razliku od neorganskih jedinjenja gde ta promena iznosi nekoliko redova veličine. Vreme uspostavljanja stacionarnog režima je dugo oko 10^3 sec. Dostizanje ravnoteže I za vreme osvetljavanja je nekoliko puta kraće nego uspostavljanje ravnoteže II posle gašenja svetlosti /vidi III-1/.

Objašnjenje negativne fotoprovodljivosti teorijom dva nivoa Osobina organskih molekula je da poseduju singletna i tripletna stanja elektrona kao što je opisano u glavi V-2. U kristalnom stanju organskih poluprovodnika /kao što su boje koje smo ispitivali/ dolazi do delimičnog cepanja ovih elektronskih nivoa u zone, koje su mnogo uže nego kod neorganskih jedinjenja zbog mnogo slabijih međumolekularnih sila.

Kada je organski poluprovodnik neosvetljen većina π -elektrona sposobnih za provodjenje nalazi se u osnovnom singletnom i tripletnom stanju. Osvetljavanjem uzorka apsorbovani kvanti svetlosti vrše podizanje elektrona iz osnovnog singletnog u prvo pobudjeno singletno stanje, koje se popunjava elektronima i sa tripletnog stanja usled termičke eksitacije. To u prvom momentu može dovesti do porasta fotostruje ukoliko je udaljenost pobudjenog singletnog stanja od provodne zone reda kT . Ovaj efekat se primećuje kod nekih uzorka ali ne svih što znači da udaljenost provodne zone nije kod svih podjednaka. Povećana populacija slobodnih nosilaca naelektrisanja u pobudjenom singletnom stanju jako povećava verovatnoću za rekombinaciju elektrona sa šupljinama u valentnoj zoni i struja negio opada. Rekombinacija se može desiti i direktnim prelazom elektrona sa tripletnog na osnovno singletno stanje ali je verovatnoća za taj prelaz mala.

Opadanje struje se opaža sve dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža izmedju generisanja slobodnih nosilaca sa osnovnog singletnog i tripletnog stanja u prvo pobudjeno singletno stanje i rekombinacije sa pobudjenog singletnog i osnovnog tripletnog na osnovno singletno stanje. Ravnoteža se uspostavlja posle dužeg vremena zbog direktnih i posrednih prelaza elektrona iz tripletnog preko pobudjenog u osnovno singletno stanje.

Ukoliko nije dostignuta saturacija fotostruje, gašnjem svetlosti dolazi do nsknadnog opadnja struje kao posledica zakesnele rekombinacije itek onda nastupa proces porasta tamne struje. Koncentracija elektrona u prvom pobudjenom singletnom stanju je manja pa je i rekombinacija znatno manja, a novi nosioci nanelektrisanja se dobijaju iz tripletnog stanja usled termičke eksitacije. Zbog manje verovatnoće prelaza taj proces je spor i porast struje posle gašenja svetlosti je vremenski dug.

Eksitonska teorija Proces negativne fotoprovodljivosti bi se mogao shvatiti i kao posledica eksitonih stanja koja su uvek prisutne u organskim molekulskim kristalima, akoji u našim uzorcima verovatno postoje zbog mozaične strukture polikristelnog sloja boje. Na ivicama defekata u mozaičnoj strukturi uvek postoje eksitoni iako je njihova sigurna egzistencija utvrđena samo na nižim temperaturama. Ako bi predpostavili postojanje velikog mnoštva eksitonih stanja /na sobnoj temperaturi/ čiji su nivoi bliski dnu provodne zone, osvetljavanjem bi došlo do kidanja eksitonih veza što dovodi u prvom momentu do porasta struje jer slobodni elektroni u provodnoj zoni znatno doprinose provođenju. Zbog velike koncentracije elektrona u provodnoj zoni verovatnoća za rekombinaciju jako raste i struja opada. Posle gašenja svetlosti uslov za rekombinaciju nestaje jer na defektima opet dolazi do formiranja eksitonih veza usled termičkog efekta, što bi smanjilo broj slobodnih elektrona u provodnoj zoni i pomerilo dinamičku ravnotežu na stranu povećanja provodljivosti.

Najveći nedostatak ovog eksitonskog tumačenja je što ne može da objasni porast i opadanje tamne struje pri primjenjenu naponu na elektrode, jer se eksitoni sele kroz kristal

kao neutralni i ne doprinose provodjenju. Kod tumačenja pojave pomoću dva nivoa, prilikom promene napona elektroni se penju u pobudjeno singletno stanje i povećavaju provodljivost /struju/ a zbog spore rekombinacije sa tripletnog na singletno stanje struja polako opada dok ne dostigne saturaciju.

XI ZAKLJUČAK

Fizika čvrstog stanja ubraja u kristale mnoga neorganska i organska jedinjenja. Ispitivanje električnih osobina kristala uvek je interesantna jer pruža mnogo podataka o prirodi kristala. Jedna grupa organskih boja bila je predmet i ovih ispitivanja. U okviru eksperimentalnih mogućnosti, utvrđene su osnovne fotoprovodljive osobine nekih organskih boja. Kristalna struktura organskih boja potvrđena je rendgenskim snimcima praha i uporedjivanjem apsorpcionih spektara molekulskih rastvora i kristala u oblasti vidljivih talasnih duljina. Tek posle sigurne identifikacije kristalne strukture ispitivanih supstanci, merena je njihova fotoprovodljivost. Veličina fotostruje bila je reda veličine tamne struje tj. mnogo manja nego kod neorganskih jedinjenja. Utvrđeno je da se pri osvetljevanju uzorka javlja opadanje fotostruje. To je objašnjeno pojavom negativne fotoprovodljivosti. O ovom fenomenu se doista malo zna i interesantno je što je on zapušten kod organskih boja. Moguća objašnjenja uzroka ove pojave pokazuju da je negativna fotoprovodljivost susvim prihvatljiva.

Interpretacijon rezultata merenja pretpostavljeno je postojanje eksitona u kristalu u većoj meri nego što je uobičajeno na sobnoj temperaturi. Pojava eksitona vesana je pre svega za molekulsku prirodu kristala i za mozaično iskristalisan uzorak, koji na defektima nestima formira eksitone.

Merenjem spektralne zavisnosti fotoprovodljivosti može se utvrditi sa sigurnošću egzistencija eksitona upoređivanjem apsorpcionih molekulskih i kristalnih spektara i spektara fotoprovodljivosti. Dalja ispitivanja organskih boja trebalo bi usmeriti u tom pravcu.

XII LITERATURA

1. Фотопроводимость - СБОРНИК СТАТЕЙ
"НАУКА" МОСКВА 1967
2. АКАДЕМИЯ НАУК СССР : ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ
"НАУКА" МОСКВА 1968
3. Ф. БЛАТТ: ФИЗИКА ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ
"МИР" МОСКВА 1971
4. Dr Slobodan Carić: Uvod u fiziku čvrstog stanja I deo
Univerzitet u Novom Sadu Novi Sad 1970.
5. Dr Slobodan Carić: Uputstva za vežbe iz fizike čvrstog stanja
Univerzitet u Novom Sadu Novi Sad 1971.
6. Dr Miroslav Pavlović: Skripte iz elektronike
Novi Sad 1970.
7. Dr Iven Janić: Eksperimentalne vežbe iz atomske fizike
Novi Sad 1971.-1972.
8. Photoconductivity Conference held at Atlantic city 1954.
New York, John Wiley and Sons inc. London
9. Richard H. Hube: Photoconductivity of Solids
John Wiley and Sons inc. New York, London 1967.
10. Y. Okamoto and Walter Brenner: Organic semiconductors
Chapman and Hall London 1964.
11. P. Görlich: Photoconductivity in Solids
New York Dover Publications inc. 1967.
12. A.K. Jonscher: Solid Semiconductors
Routledge and Kegan Paul London 1965.
13. H. Inokuchi: Electrical Conduction in Solids
Routledge and Kegan Paul London 1965
14. Charles Kittel: Uvod u fiziku čvrstog stanja
Савремена администрација Београд 1970.
15. Otfried Madelung: Grundlagen der Halbleiterphysik
Springer-Verlag Berlin 1970.
16. Я Тауц: Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра "Мир" Москва 1967
17. Ч. Чэрт и Р. Томсон: Физика твердого тела
"Мир" Москва 1969
18. М. С. Соминский: Полупроводники
"НАУКА" ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ, ЛЕНИНГРАД 1967

19. Otto Dils: Uvod u organsku hemiju
Prosveta Beograd 1947
20. G.R. Harrison i drugi: Praktična spektroskopija
Naučna knjiga Beograd 1962.
21. H.P. Klug L.E. Alexander: X - Ray diffraction Procedures
Wiley and Sons New York 1954.
22. Л.И. Миркин: Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов
"Физматгиз" Москва 1961
23. И.И. Кожина, Е.В. Страганов, С.С. Толкачев: Руководство к лабораторным
работам по структурной кристаллографии
Издательство Ленинградского Университета
24. Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber publishing Co. Cleveland Ohio 1958.

