

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца

Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов

Обобщены экспериментальные данные по свойствам примесных состояний в узкощелевых полупроводниках на основе теллурида свинца. Представлены теоретические модели, описывающие нетривиальные особенности этих примесных состояний. Рассмотрены прикладные аспекты проблемы, связанные с использованием указанных материалов в качестве высокочувствительных приемников излучения дальнего ИК-диапазона.

PACS numbers: 71.23.An, 71.55.-i, 85.60.Gz

Содержание

1. Введение (875).
2. Основные результаты экспериментального исследования легированных твердых растворов (876).
 - 2.1. Зависимости концентрации носителей заряда от количества введенной примеси и стабилизация уровня Ферми.
 - 2.2. Перестройка энергетического спектра в легированном теллуриде свинца и твердых растворах на его основе под действием внешних факторов. Экспериментальное доказательство эффекта стабилизации уровня Ферми.
 - 2.3. Долговременные релаксационные процессы.
 - 2.4. Явления в сильных электрических полях. Горячие электроны.
 - 2.5. Оптическое поглощение.
 - 2.6. Спектры ИК-отражения и комбинационного рассеяния.
 - 2.7. Спектры фотопроводимости.
 - 2.8. Туннельная спектроскопия.
 - 2.9. Магнитные свойства.
 - 2.10. Термостимулированные токи и неустойчивости фотоотклика.
 - 2.11. Эффекты при комбинированном воздействии нескольких внешних факторов.
3. Теоретические представления (894).
4. Прикладные аспекты (897).
 - 4.1. Электрофизическая однородность и радиационная стойкость.
 - 4.2. Гашение задержанной фотопроводимости.
 - 4.3. СВЧ-

стимуляция квантовой эффективности. 4.4. Спектральная чувствительность. 4.5. Радиометрические параметры. 4.6. "Непрерывная" ИК-матрица. Способы считывания информации. 4.7. Выводы.

5. Заключение (904).

Список литературы (905).

1. Введение

Многообразие физических явлений, наблюдаемых при исследовании легированных соединений группы IV–VI, не только дает весьма полное представление о возможностях легирования в полупроводниках вообще, но и позволяет обнаружить ряд уникальных, никаким более соединениям не присущих, свойств.

Одной из отличительных особенностей теллурида свинца является сочетание малых эффективных масс с большой (до 1000) статической диэлектрической проницаемостью. Кристаллическая решетка реагирует на процесс перезарядки примесных центров, поляризуясь и экранируя возможные зарядовые флуктуации. Взаимодействие примесных центров с решеткой приводит к модификации потенциала примесного атома и к формированию в энергетическом спектре кристалла глубоких уровней. Энергия этих уровней зависит как от вида дефекта или примеси, так и от характера его взаимодействия с кристаллическим окружением.

Известно, что в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе электрически активные точечные собственные дефекты (вакансии и атомы в междоузлиях) создают энергетические состояния, расположенные по энергии выше потолка зоны проводимости в случае дефектов донорного типа и ниже потолка валентной зоны для акцепторов [1–4]. Это приводит к высоким концентрациям носителей заряда в нелегированных кристаллах из-за отклонения их состава от стехиометрического.

Более того, вымораживание носителей заряда не наблюдается ни с понижением температуры, ни в маг-

Б.А. Волков. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
117924 Москва, Ленинский просп. 53, Российская Федерация
Тел. (095) 132-62-71. Факс (095) 135-85-83
E-mail: vlk@lpi.ru

Л.И. Рябова. Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, химический факультет
119992 Москва, Воробьевы горы, Российская Федерация
Тел. (095) 939-11-51. Факс (095) 932-88-76
E-mail: mila@mig.phys.msu.ru

Д.Р. Хохлов. Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, физический факультет
119992 Москва, Воробьевы горы, Российская Федерация
Тел. (095) 939-11-51. Факс (095) 932-88-76
E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

Статья поступила 21 ноября 2001 г.,
после доработки 6 февраля 2002 г.

нитном поле [5]. Именно это обстоятельство в значительной степени ограничивало возможность применения теллурида свинца и твердых растворов на его основе в качестве оптоэлектронных детекторов. Однако в случае легирования примесями этот "недостаток" кристаллической решетки превращается в ее достоинство: открывается возможность не только модифицировать легированием концентрацию носителей заряда, но и наблюдать эффекты, связанные с образованием системы глубоких уровней как на фоне разрешенных энергий, так и внутри запрещенной зоны.

Глубокие состояния появляются как следствие сильнолокализованного потенциала дефекта и не описываются в рамках водородоподобного приближения [6]. Поскольку указанные энергетические уровни генетически не связаны с краями разрешенных зон, под действием внешних факторов (состава сплава, температуры, внешнего давления, магнитного поля) энергетический спектр может существенно модифицироваться. Первые экспериментальные подтверждения формирования глубоких уровней и стабилизации уровня Ферми были получены при легировании халькогенидов свинца элементами III группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева: In, Ga, Tl [7].

Полученные результаты оказались весьма необычными для узкозонных полупроводников. Для твердых растворов на основе теллурида свинца, легированных индием и галлием, обнаружены долговременные релаксационные процессы при выведении электронной системы из равновесия, полуизолирующее состояние, переходы типа металл–диэлектрик, индуцированные давлением и магнитным полем. При легировании теллурида свинца таллием долговременных релаксаций не наблюдалось. Уровень Tl, расположенный в непосредственной близости ко второй валентной подзоне, приводил к резонансному рассеянию дырок и появлению сверхпроводимости [8, 9].

Число примесей, приводящих к стабилизации уровня Ферми в теллуриде свинца, постоянно пополняется. В настоящее время известно, что к таким примесям относятся также Cr, Yb, Gd. К сожалению, расширению этого ряда способствовал не осмысленный теоретический прогноз, а усилия экспериментаторов, действующих методом проб и ошибок. В немалой степени это обусловлено тем, что доказать наличие стабилизации можно лишь в случае, если уровень Ферми расположен или в запрещенной зоне, или на фоне разрешенных энергий не слишком далеко (порядка 100 мэВ) от соответствующих экстремумов разрешенных зон. Если примесный уровень расположен достаточно высоко на фоне разрешенных энергий, стабилизация уровня Ферми может быть просто недостижима из-за ограниченной растворимости соответствующей примеси.

Обзор состоит из четырех основных разделов. Раздел 2 посвящен результатам экспериментального исследования примесных состояний в теллуриде свинца и твердых растворах на его основе. Представлены основные сведения о поведении различных примесных добавок, выделена группа примесей, легирование которыми приводит к эффекту стабилизации уровня Ферми. Разумеется, речь идет о тех примесях, которые к настоящему моменту изучены достаточно полно. Все последующее изложение материала связано с обсуждением данных, касающихся именно этой группы примесей. В разделе 3

рассмотрены основные теоретические представления о характере поведения примесей в исследуемых соединениях. Раздел 4 посвящен анализу прикладных аспектов проблемы.

При написании обзора мы учли, что по рассматриваемой проблеме ранее был опубликован ряд обзорных работ [7, 9–12], в том числе и в *УФН* [7, 9]. В обзоре [9], опубликованном в 1998 г., авторы сконцентрировали свое внимание на свойствах халькогенидов свинца, легированных таллием. Последний из обзоров, в котором рассмотрен широкий круг легирующих добавок в халькогенидах свинца, появился семь лет назад [12]. За это время был накоплен дополнительный экспериментальный материал, развиты новые теоретические подходы. Мы попытались изучить проблему в ее развитии. Однако чтобы облегчить восприятие материала широкому кругу читателей и дать почувствовать специфику выбранных объектов исследования, мы включили в данный обзор в виде краткого резюме те ключевые положения проблемы, которые обсуждались подробно в более ранних работах.

2. Основные результаты экспериментального исследования легированных твердых растворов

2.1. Зависимости концентрации носителей заряда от количества введенной примеси и стабилизация уровня Ферми

Для легирования халькогенидов свинца применялись разные методические подходы и использовались многие элементы Периодической системы. База данных по легированию систематизирована в книге Нимца и Шлихта [10] и представлена в виде таблицы "Примеси в солях свинца". Эти данные дополняет ряд более поздних обзоров [7–9, 11, 12].

Одной из характерных особенностей примесей в халькогенидах свинца является то, что лишь весьма ограниченное число элементов может быть однозначно классифицировано как доноры (галогены) или акцепторы (щелочные металлы Na, Li). При легировании этими примесями наблюдается увеличение концентрации носителей заряда пропорционально количеству введенной примеси N_i вплоть до значений 10^{20} см^{-3} [7]. Чтобы описать зависимости концентрации свободных электронов и дырок n и p от N_i в случае легирования большинством других элементов, требуется учитывать дополнительные факторы, в том числе отклонение состава сплава от стехиометрического, положение примесного атома в кристаллической решетке, возможные корреляции между примесными атомами и собственными дефектами, стабилизацию уровня Ферми.

Поведение примесей далеко не всегда согласуется с теоретическими прогнозами. Так, согласно [13] большинство редкоземельных элементов в PbTe является донорами, а в соединении с теллуrom трехвалентно. В монотеллуридах Eu, Sm, Yb и Tm двухвалентны, и ожидалось, что в PbTe они будут электрически нейтральны, однако это оказалось справедливым лишь для Eu и Sm. Тулий проявляет донорные свойства, увеличивая концентрацию электронов в PbTe вплоть до 10^{21} см^{-3} [14]. Иттербий формирует в валентной зоне PbTe при-

месную полосу, стабилизирующую положение уровня Ферми. Определенную сложность в исследовании PbTe(Yb) создает то, что в отличие от индия и галлия введение иттербия существенно изменяет ширину запрещенной зоны E_g исходного соединения.

Переходные металлы также являются либо донорами (Cr, Co, Ni, Ti), либо нейтральными (Mn). При легировании PbTe хромом значение n возрастает до $1,3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и не изменяется при дальнейшем росте концентрации N_{Cr} вплоть до предела его растворимости [15–19]. В PbSe(Cr) участок насыщения наблюдается при несколько более высоких значениях n (до $1,8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Важно, что изотермический отжиг в парах свинца или селена не приводит к изменению стабилизированной концентрации электронов [20, 21]. В PbTe(Ti) максимальная концентрация электронов $n = 7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ была получена при концентрации $N_{Ti} = 0,3$ ат. %. Последующее увеличение количества введенного титана (вплоть до 0,5 ат. %) на значение n не влияло [22].

Наиболее полно исследованы и, соответственно, подробно описаны свойства PbTe и твердых растворов на его основе, легированных In, Ga и Tl. Для всех перечисленных элементов наблюдается насыщение на зависимостях n , $p(N_i)$, т.е. эффект химической стабилизации положения уровня Ферми. Для PbTe(In) уровень насыщения соответствует значению $n = 7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для PbTe(Tl) — $p = 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Концентрация носителей заряда остается постоянной при дополнительном легировании донорными (йод в PbTe(In), сверхстехиометрический Pb в PbTe(Tl)) и акцепторными (Na в PbTe(Tl)) примесями, если концентрация дополнительной легирующей добавки не превышает концентрации N_{In} и N_{Tl} . Химическая стабилизация уровня Ферми наблюдалась также при введении галлия в PbSe и PbS. Для участков насыщения были получены концентрации дырок 10^{20} и $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Во всех случаях концентрация дырок p была существенно меньше концентрации галлия N_{Tl} [7].

Однако наличие химической стабилизации не всегда является следствием стабилизации уровня Ферми локальными и квазилокальными уровнями. Нелинейные зависимости n , $p(N_i)$ в халькогенидах свинца наблюдаются достаточно часто. Анализируя таблицу в обзоре [10], можно найти примеры примесей (Cu, Ag, Sb, Bi), которые проявляют как донорные, так и акцепторные свойства, в зависимости от отклонения от стехиометрии в исходном кристалле. Это может быть связано с различной электрической активностью примесных атомов, занимающих неэквивалентные кристаллографические позиции. Например, согласно [23] легирующее действие Bi в стехиометрическом $Pb_{1-x}Bi_xTe$ неустойчиво, а концентрация электронов в образцах оказывается существенно ниже, чем количество введенного висмута N_{Bi} , в связи с перераспределением атомов Bi между подрешетками халькогена и металла. Висмут в подрешетке свинца находится в донорном состоянии Bi^{3+} , а в подрешетке халькогена Bi^{3-} является акцептором. Подобный антиструктурный Bi может быть рассмотрен как компенсирующая примесь.

В обзорах [8, 9] анализировались результаты исследований легированных солей свинца при изменении отклонения от стехиометрии в исходном материале в широких пределах. Интерпретация экспериментальных данных проводилась в рамках модели самокомпенсации.

Самокомпенсация предполагает, что легирование донорными или акцепторными примесями стимулирует образование собственных дефектов, обладающих противоположной электрической активностью. Таким образом, легирующее действие примеси может быть в существенной степени подавлено.

Самокомпенсированные образцы могут характеризоваться достаточно низкими концентрациями носителей заряда, однако формирование локальных уровней в запрещенной зоне при этом не наблюдается. Самокомпенсация наблюдалась в PbTe, PbSe и PbS при легировании Tl, Bi, I, Cl, Br, In. Экспериментальные данные аппроксимировались в предположении самокомпенсации единичными вакансиями, заряженными бинарными комплексами и нейтральными комплексами. Как правило, авторам удавалось достичь хорошего согласия между теоретическими расчетами и экспериментальными данными. Тем не менее свойства PbTe(In) и PbTe(Tl) не могут быть объяснены в рамках теории самокомпенсации без привлечения представлений о формировании квазилокальных уровней в разрешенных зонах.

Еще один элемент III группы — галлий в PbTe — характеризуется рядом специфических особенностей. В целом легирующее действие галлия можно считать донорным. По данным разных авторов [24–28] на зависимостях n , $p(N_{Ga})$ наблюдаются как минимум два участка насыщения. Первый участок насыщения наблюдается сразу после инверсии типа проводимости от p к n . Он соответствует концентрации электронов, близкой к собственным значениям ($n < 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при температуре $T = 77 \text{ К}$), и высоким сопротивлениям образцов. Концентрации N_{Ga} в образцах, соответствующие этому участку насыщения, зависят от метода синтеза и по разным данным изменяются в пределах от 10^{19} до 10^{20} см^{-3} [24–26, 28].

Второй участок насыщения наблюдается при более высоких концентрациях галлия: $N_{Ga} > 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Ему соответствует концентрация электронов $n = 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [26]. В металлокерамических образцах была обнаружена стабилизация концентрации электронов на уровне $n = 6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при концентрации $N_{Ga} = 5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [28]. Однако все авторы отмечали, что в условиях стабилизации концентрации электронов в n -PbTe(Ga) соблюдается условие $n \ll N_{Ga}$.

Наиболее важным с точки зрения возможных практических приложений можно считать участок насыщения на кривой p , $n(N_{Ga})$, соответствующий полуизолирующему состоянию образца. Неудивительно, что именно на его исследование были направлены основные усилия экспериментаторов. Особенностью этого участка по сравнению с данными для PbTe, легированного In или Cr, является узкий диапазон концентраций N_{Ga} . В связи с этим возникали вполне оправданные сомнения, не является ли полуизолирующее состояние PbTe(Ga) следствием высокой степени компенсации образца, не связанным со стабилизацией уровня Ферми в запрещенной зоне.

Аргументом в пользу гипотезы стабилизации уровня Ферми считалась высокая воспроизводимость электрофизических параметров полуизолирующих образцов, полученных с использованием различных методов синтеза. Для всех кристаллов наблюдался активационный участок на температурных зависимостях удельного

сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H . Энергия активации электронов с донорного уровня, рассчитанная по формуле $\rho \propto \exp(E_a/kT)$, составляла $E_a = 70$ мэВ [29–31].

Прямое экспериментальное доказательство наличия стабилизации уровня Ферми было получено в работах по исследованию влияния облучения быстрыми электронами на гальваномагнитные характеристики PbTe(Ga) [32]. Согласно [33] радиационные дефекты в халькогенидах свинца обладают донорным действием. Таким образом, эксперименты по радиационному воздействию позволяли плавно изменять степень компенсации в исходном образце, избегая при этом существенного нагрева. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно, поскольку отжиг образцов приводит к необратимым изменениям их электрофизических параметров [34]. В процессе нагрева полуизолирующего образца PbTe(Ga) от комнатной температуры до 250°C , последующей выдержки при фиксированной температуре $T = 250^\circ\text{C}$ в течение нескольких минут и охлаждения до комнатной температуры концентрация свободных электронов увеличивалась вплоть до значения $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для облучения быстрыми электронами были выбраны два типа образцов: p -PbTe(Ga) с концентрацией галлия N_{Ga} , недостаточной для конверсии проводимости, и полуизолирующие образцы n -PbTe(Ga). Облучение образцов p -типа привело к конверсии проводимости с последующим формированием полуизолирующего состояния, которое оказалось устойчивым при дальнейшем увеличении дозы облучения Φ . Температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H в образцах p -PbTe(Ga), полученные при последовательном увеличении дозы облучения Φ , показаны на рис. 1. Образцы n -PbTe(Ga) обладали стабильностью параметров при облучении вплоть до $\Phi = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Одним из наиболее привлекательных свойств легированных полупроводников со стабилизированным положением уровня Ферми является однородность их электрофизических параметров и высокие значения подвижности μ носителей заряда даже в образцах с высокими значениями концентраций носителей n , p . Легирование образцов PbTe индием, PbTe и PbSe хромом вплоть до $N_i = 0,5$ ат. % не приводило к уменьшению μ . В лучших образцах значение μ достигало $10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при температуре жидкого гелия [19, 20, 35, 36].

Магнетосопротивление образцов PbTe(In) насыщается в сильных магнитных полях в соответствии с теорией для однородных полупроводников [37]. В кристаллах PbTe(In) и PbTe(Cr) наблюдаются отчетливые осцилляции Шубникова–де Гааза (рис. 2). В PbTe(Cr), где концентрация электронов выше 10^{19} см^{-3} , при $T = 2,1$ К в магнитных полях до 6 Тл удается различить более 100 осцилляционных экстремумов с выраженным спиновым расщеплением. Анализ осцилляционных зависимостей, полученных при разных температурах, позволил оценить вклад обменного взаимодействия с ионами хрома в g -фактор электронов проводимости [15–17].

Свойства теллурида свинца, легированного таллием, в существенной степени определяются близостью валентной подзоны тяжелых дырок к квазилокальному уровню таллия, расположенному на $0,15$ – $0,25$ эВ ниже потолка валентной зоны легких дырок. Кроме того,

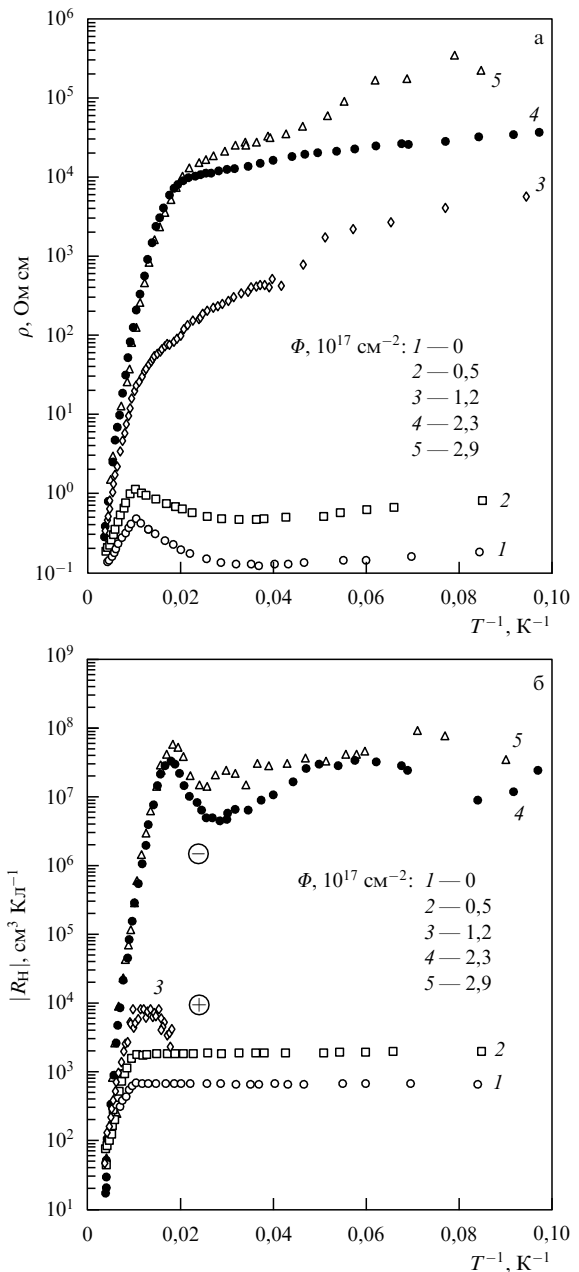


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (а) и коэффициента Холла R_H (б) в образце p -PbTe(Ga), измеренные при разных дозах облучения Φ быстрыми электронами [32].

немалую роль играет уширение уровня таллия [9]. Для образцов PbTe(Tl), соответствующих участку насыщения на зависимостях $\rho(N_{\text{Tl}})$, наблюдается резонансное рассеяние дырок.

Сечение рассеяния зависит от ширины примесной зоны и положения в ней уровня Ферми [38]. Наиболее впечатляющим свойством образцов PbTe(Tl) является сверхпроводимость [39]. Критическая температура сверхпроводящего перехода зависит от соотношения между концентрациями таллия и дополнительных легирующих добавок (Li, Na) в образцах в условиях фиксированной концентрации дырок [40]. Максимальное значение критической температуры составляет $2,2$ К. Это значение можно считать весьма высоким для полупроводников.

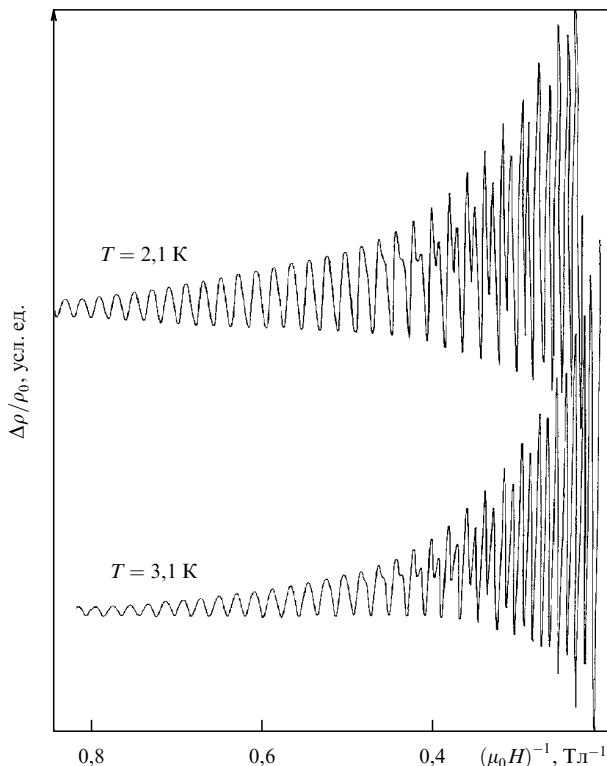


Рис. 2. Осцилляции магнетосопротивления образца PbTe(Cr). $n = 1,2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $H \parallel (100)$ [17].

Существование примесного уровня (полосы) таллия подтверждено экспериментами по оптическому поглощению, туннельной спектроскопии, низкотемпературной теплоемкости, магнитной восприимчивости, сверхпроводимости и исследованию явлений переноса, самокомпенсации. К настоящему моменту свойства халькогенидов свинца, легированных таллием, наиболее полно систематизированы в ряде обзорных работ [9, 38], что существенно облегчает нашу задачу. Не останавливаясь на подробностях, приведем лишь характерные энергии, отвечающие положению примесных уровней таллия в указанных соединениях. При температуре $T \rightarrow 0$ в PbTe(Tl) примесный уровень лежит на 0,22 эВ ниже потолка валентной зоны [41, 42], для PbSe(Tl) и PbS(Tl) эти энергии составляют 0,26 и 0,15 эВ соответственно при температуре $T = 77 \text{ К}$ [43, 44]. Квазилокальные состояния обнаружены также в валентной зоне халькогенидов свинца, легированных изоэлектронными примесями Sn и Ge [45, 46].

Наиболее детальное экспериментальное исследование локальных и квазилокальных состояний под влиянием внешних воздействий выполнены для теллурида свинца и ряда его твердых растворов. По сравнению с другими халькогенидами свинца положение стабилизированного уровня Ферми в этих соединениях оказывается наиболее близким по отношению к краям разрешенных зон. Например, в PbTe(In) примесный уровень расположен выше дна зоны проводимости E_c на 0,07 эВ, в PbSe(In) — на 0,3 эВ, в PbS(In) эта энергия еще выше [7]. Таким образом, изучение двух последних соединений осложняется высокими значениями концентрации свободных электронов.

2.2. Перестройка энергетического спектра в легированном теллуриде свинца и твердых растворах на его основе под действием внешних факторов.

Экспериментальное доказательство эффекта стабилизации уровня Ферми

2.2.1. Температура. Первыми экспериментами, подтвердившими стабилизацию уровня Ферми в PbTe(In), были результаты по измерению температурных зависимостей коэффициента Холла R_H . Данные, полученные для PbTe(In) [37] и несколько позже для PbTe(Cr) [36, 47], качественно отличались от аналогичных зависимостей для теллурида свинца, легированных галогенами или собственными донорными дефектами, с близкими значениями концентрации электронов. В последнем случае концентрация электронов остается постоянной вплоть до температур, близких к комнатной. В PbTe(In) и PbTe(Cr) наблюдалось существенное немонотонное изменение R_H при изменении температуры. Этот эффект был объяснен в рамках изменения концентрации электронов, обусловленного смещением стабилизированного уровня Ферми по отношению к краю зоны проводимости с изменением температуры. Для обоих соединений значения коэффициента $dE_i/dT = (3 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ эВ К}^{-1}$ оказались близкими.

Интерпретировать зависимости $R_H(T)$ для p -PbTe(Tl) намного сложнее, так как заметный вклад в проводимость вносят тяжелые дырки из второй валентной подзоны. В случае малых плотностей состояний в примесной подзоне повышение температуры индуцирует переходы дырок из легкой валентной зоны в примесную полосу. При повышении плотности состояний в примесной полосе имеет место противоположный процесс. Это приводит к существенному отличию зависимостей $R_H(T)$ для образцов с разной плотностью состояний в примесной зоне [7].

Для кристаллов PbTe(Yb) также было обнаружено смещение примесного уровня к потолку валентной зоны при увеличении температуры [48].

2.2.2. Состав твердого раствора. В настоящее время известно достаточно большое число твердых растворов на основе легированного PbTe, в которых наблюдается стабилизация уровня Ферми. Перечень этих соединений и их наиболее характерные свойства представлены в таблице. Разумеется, степень изученности приведенных в таблице материалов неодинакова, и не во всех случаях можно говорить с уверенностью об эффекте стабилизации уровня Ферми. Однако нам представлялось интересным привести все имеющиеся в наличии данные и сравнить их с наиболее полно исследованными твердыми растворами, такими, например, как $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te(In)}$.

Следует отметить, что исследования зависимостей n , $p(N_i)$ проводились только для бинарных соединений. Для тройных легированных соединений проблема четкой фиксации состава при вариации концентрации примесной добавки не просто осложняла эксперимент, а делала сомнительной саму его целесообразность. Кроме того, отсутствие протяженных участков насыщения на зависимостях n , $p(N_i)$ не исключает эффекта стабилизации уровня Ферми, что справедливо, в частности, для PbTe(Ga). Поэтому для доказательства наличия стабилизации уровня Ферми в твердых растворах были

Таблица. Основные свойства твердых растворов на основе легированного теллурида свинца

Соединение	Свойства
PbTe(In)	$n = 6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $E_F - E_c = 70 \text{ мэВ}$, $T_c = 20 \text{ К}$
PbTe(Ga)	$E_c - E_F = 65 - 70 \text{ мэВ}$, $T_c = 80 \text{ К}$
PbTe(Cr)	$n = 1,3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $E_F - E_c = 100 \text{ мэВ}$, ПМПП
PbSe(Cr)	$n = 1,8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $E_F - E_c = 125 \text{ мэВ}$, ПМПП
PbTe(Tl)	$p > 10^{19} \text{ см}^{-3}$, сверхпроводимость при $T < 3 \text{ К}$
PbTe(Yb)	$E_F \approx E_v$
Pb _{1-x} Sn _x Te(In)	Полуизолирующее состояние при $0,22 < x < 0,28$, $T_c = 20 \text{ К}$
Pb _{1-x} Sn _x Te(Ga)	(<i>n-p</i>)-конверсия под давлением
Pb _{1-x} Mn _x Te(In)	Полуизолирующее состояние при $x > 0,05$, $T_c = 20 \text{ К}$
Pb _{1-x} Mn _x Te(Ga)	Полуизолирующее состояние при $T_c = 80 \text{ К}$
Pb _{1-x} Ge _x Te(In)	Полуизолирующее состояние при $x > 0,08$, $T_c = 80 \text{ К}$
Pb _{1-x} Ge _x Te(Ga)	Полуизолирующее состояние при $T_c = 80 \text{ К}$
Pb _{1-x-y} Mn _x Yb _y Te $0,0201 < x < 0,0239$ $0,054 < y < 0,0103$	<i>p</i> -проводимость, полуизолирующее состояние, возрастание $E_v - E_F$ при увеличении <i>x</i> и <i>y</i>
Pb _{1-x} Ge _x Te(Yb)	Переход металл-диэлектрик при $x = 0,01$
Pb _{1-x-y} Sn _x Gd _y Te $x = 0,04$	(<i>n-p</i>)-конверсия при увеличении <i>y</i>

Обозначения: ПМПП — полумагнитный полупроводник, T_c — температура появления задержанной фотопроводимости. Значения *n*, *p* и E_F даны при $T = 4,2 \text{ К}$.

выполнены исследования с применением внешних воздействий, позволяющих смещать положение уровня Ферми относительно краев разрешенных зон.

Для всех твердых растворов, легированных In или Ga, характерно отрицательное значение коэффициента $\partial(E_F - E_c)/\partial x$ независимо от знака коэффициента изменения щели $\partial E_g/\partial T$. В твердых растворах Pb_{1-x}Sn_xTe(In) [49, 50], Pb_{1-x}Mn_xTe(In) [51], Pb_{1-x}Ge_xTe(In) [52, 53], легированных индием, это приводит к переходам металл-диэлектрик, когда уровень Ферми пересекает край зоны проводимости при некотором определенном значении *x*. Диаграммы, иллюстрирующие перестройку энергетического спектра при изменении состава для сплавов Pb_{1-x}Sn_xTe(In) и Pb_{1-x}Mn_xTe(In), приведены на рис. 3а.

Для сплавов Pb_{1-x}Sn_xTe(In) уровень Ферми оказывается стабилизированным в запрещенной зоне в интервале составов $0,22 < x < 0,28$ [49]. По данным [50] интервал значений *x* несколько отличается. Для сплавов из указанного интервала составов концентрация свободных носителей заряда оказывается ниже 10^{10} см^{-3} при темпе-

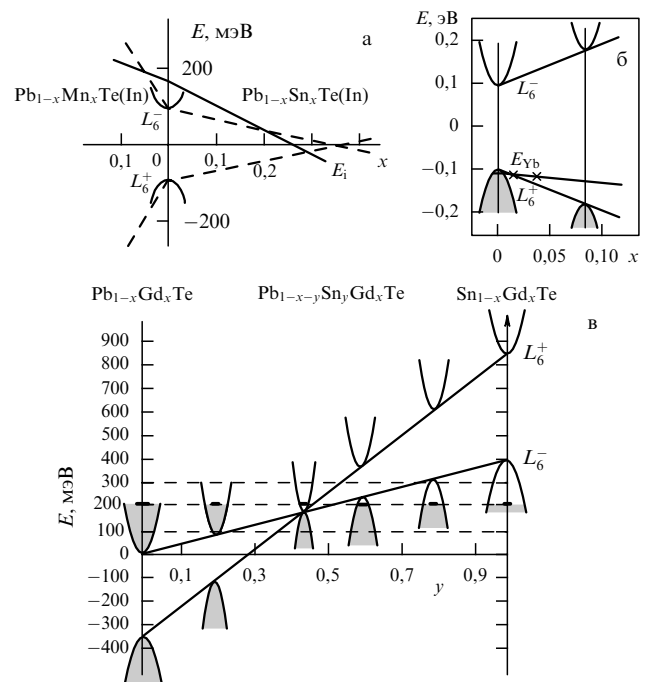


Рис. 3. Диаграммы, отражающие перестройку энергетического спектра при изменении состава сплавов *x*: (а) Pb_{1-x}Sn_xTe(In) и Pb_{1-x}Mn_xTe(In) при $T \rightarrow 0$ [12]; (б) Pb_{1-x}Ge_xTe(Yb) при $T = 4,2 \text{ К}$ [61]; (в) Pb_{1-x-y}Sn_xGd_yTe [62].

ратуре жидкого гелия. При $x = 0,26$ уровень Ферми пересекает середину запрещенной зоны и происходит (*n-p*)-конверсия типа проводимости.

Для Pb_{1-x}Mn_xTe(In) переход металл-диэлектрик наблюдается при $x = 0,05$. Следует отметить, что твердые растворы Pb_{1-x}Mn_xTe(In) существуют при $x \leq 0,20$, а сплавы, легированные индием, изучены лишь для $x < 0,1$ [27]. В Pb_{1-x}Ge_xTe(In) переход металл-диэлектрик имеет место при $x = 0,08$ [52, 53]. Легирование индием приводит к существенному понижению температуры ферроэлектрического фазового перехода в этом сплаве.

При легировании галлием твердых растворов Pb_{1-x}Mn_xTe(Ga) и Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga) уровень Ферми смещается вниз по шкале энергий, удаляясь от дна зоны проводимости. Однако конверсии типа проводимости для исследованной области составов обнаружено не было [54, 55].

Сравнительно недавно установлено, что в PbTe(Yb) примесный уровень расположен в валентной зоне вблизи ее края [48, 56 – 59]. Тенденция к смещению уровня Ферми в запрещенную зону в сплавах Pb_{1-x}Ge_xTe(Yb) наблюдалась в работах [56, 59], появление и рост энергии активации примесной проводимости при $x \geq 0,01$ со скоростью $\partial(\Delta E_{Yb})/\partial x = 7 \text{ мэВ (ат. \%)}^{-1}$ обнаружены авторами [60, 61] (рис. 3б).

Исследование перестройки энергетического спектра при изменении состава сплавов Pb_{1-x}Sn_xTe(Gd) позволило предположить наличие эффекта пиннинга уровня Ферми и в этом твердом растворе [62]. По оценкам примесный уровень гадолиния в PbTe расположен высоко в зоне проводимости ($E_F - E_c = 200 \text{ мэВ}$), а в SnTe — глубоко в валентной зоне. Измерения электропроводности, эффекта Холла и магнитной восприимчивости твердых растворов Pb_{1-x-y}Sn_xGd_yTe показали, что

в кристаллах с $y < 0,6$ наблюдается только электронная проводимость, а при $y > 0,6$ — только дырочная. Авторы [62] объяснили экспериментальные результаты смещением примесного уровня Gd, стабилизирующего положение уровня Ферми, с изменением содержания Sn в твердом растворе (рис. 3в). Однако эти выводы можно считать лишь предварительными, поскольку детальное исследование этих сложных твердых растворов, особенно в интервале составов, близких к точке конверсии, пока не выполнено.

Смещение уровня Ферми к краю зоны проводимости (уменьшение $E_F - E_c$) в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe(Cr)$ наблюдалось в [63] для составов $x < 0,2$.

2.2.3. Гидростатическое сжатие. Еще одним фактором, влияющим на относительное энергетическое положение краев разрешенных зон и стабилизированного уровня Ферми, является гидростатическое давление P . В теллуриде свинца, так же как в PbSe и PbS, экстремумы зон L_6^+ и L_6^- сближаются под давлением и при некотором давлении $P = P_i$ реализуется бесщелевое состояние. Бесщелевое состояние соответствует точке перехода к инверсной области спектра. В области прямого спектра ($P < P_i$) терм L_6^- соответствует зоне проводимости, а терм L_6^+ — валентной зоне. В области инверсного спектра ($P > P_i$) термы меняются местами. Таким образом, теллурид свинца и твердые растворы на его основе характеризуются отрицательным значением коэффициента $\partial E_g / \partial T$ в области прямого спектра и положительным значением $\partial E_g / \partial T$ в инверсной области.

При наличии эффекта стабилизации в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ уровень Ферми под давлением весьма слабо смещался относительно середины запрещенной зоны, в твердых растворах при $0,22 < x < 0,28$ наблюдались последовательные переходы металл – диэлектрик – металл [64]. В PbTe(Cr) давление также индуцировало существенное изменение концентрации электронов, при этом положение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны оставалось практически стабилизированным [36].

Исследование перестройки энергетического спектра твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Yb)$ при $x \leq 0,04$ под действием давления показало, что уровень Yb, расположенный при нормальном давлении в запрещенной зоне, смещается к потолку валентной зоны со скоростью $\partial(\Delta E_{Yb}) / \partial P = 5 \times 10^{-8}$ мэВ Па⁻¹ (рис. 4). Давление индуцирует переход диэлектрик – металл. Увеличение концентрации дырок объясняется переходами электронов из валентной зоны на примесный уровень. Анализ экспериментальных и расчетных зависимостей $E_F(P)$ обнаружил, что уровень иттербия размыт и характеризуется шириной около 7 мэВ и достаточно высокой плотностью состояний: $N_{Yb} \sim 10^{20}$ см⁻³ [60, 61].

Приложение давления к полупроводящим образцам n -PbTe(Ga) индуцировало уменьшение энергии активации примесной проводимости и ($n-p$)-конверсии при $P \sim 10^9$ Па [35]. Интересный результат был получен при исследовании под давлением твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe(Ga)$ [65]. В сплавах n -типа приложение давления индуцировало резкий скачок уровня Ферми из зоны проводимости в валентную зону. Немонотонное поведение $E_F(P)$ объяснялось изменением зарядового состояния примесного атома галлия в кристаллической решетке. При этом электрически активный донорный

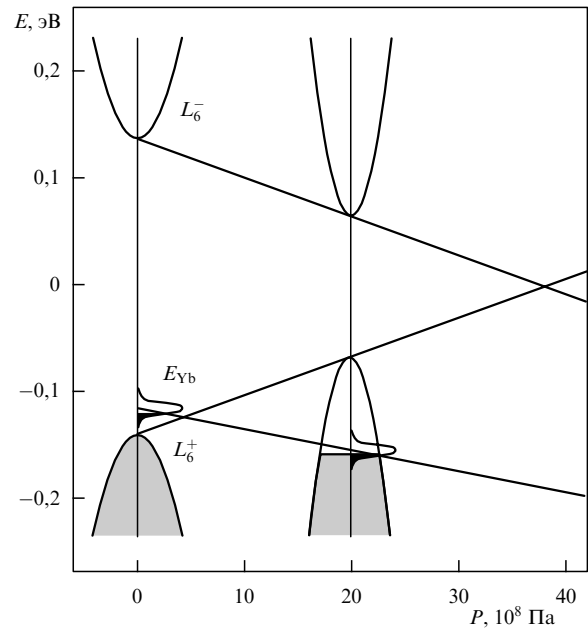


Рис. 4. Изменение энергетического спектра $Pb_{1-x}Ge_xTe(Yb)$ ($x = 0,038$) под давлением при $T = 4,2$ К [61].

центр галлия становился нейтральным. Необходимо отметить, что в исследованных образцах стабилизация уровня Ферми, по-видимому, не была реализована из-за избыточного содержания легирующей примеси.

Полученные данные указывают на то, что пребывание галлия в определенном зарядовом состоянии неустойчиво по отношению к возможным напряжениям кристаллической решетки и может быть изменено при небольших смещениях атома, вызванных деформацией кристаллической ячейки. Это предположение было косвенно подтверждено при изучении твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ [55]. Резкое падение сопротивления образцов наблюдалось при температуре на 80 К ниже точки ферроэлектрического фазового перехода для всех исследованных составов сплава. Однако если в случае образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe(Ga)$ отсутствие эффекта стабилизации уровня Ферми являлось лишь предположением, то для образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ этот факт доказан экспериментами по радиационному облучению [66]. Более того, авторы [66] обнаружили в энергетическом спектре $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ при $0,04 \leq x \leq 0,08$ дополнительный примесный уровень в запрещенной зоне. Аппроксимация в область меньших значений x позволила определить, что в PbTe(Ga) этот уровень должен находиться в зоне проводимости.

Совокупность имеющихся экспериментальных результатов показывает, что энергетический спектр PbTe(Ga) и твердых растворов на его основе достаточно сложен, а присутствие примеси не сводится к образованию только одного примесного уровня, стабилизирующего положение уровня Ферми.

2.2.4. Магнитное поле. Магнитное поле, как внешний параметр, имеет характерную особенность по сравнению с такими воздействиями, как давление P или вариация состава сплава x . В экспериментах по приложению давления изменение P осуществлялось при комнатной температуре. Последующие измерения параметров

сплавов при низких температурах соответствовали некоторому стационарному состоянию с фиксированными значениями x , P .

Приложение магнитного поля осуществляется непосредственно при низких температурах. Поэтому важную роль в наблюдаемых явлениях начинает играть кинетический фактор, обусловленный неравновесными процессами, индуцированными магнитным полем. В случае, когда напряженность магнитного поля H превышает ультраквантовый предел H_{uq1} , плотность состояний под уровнем Ферми в 0^- -подзоне Ландау начинает возрастать. При низких температурах процесс перетекания носителей заряда в 0^- -подзону может иметь долговременный характер, и в исследуемых системах реализуется неравновесное состояние. Соответственно, после вывода магнитного поля квазиуровень Ферми, отвечающий концентрации носителей при $H > H_{uq1}$, оказывается выше стабилизированного уровня Ферми в равновесном состоянии. При этом процесс локализации неравновесных носителей заряда также может иметь долговременный характер.

Процессы перетекания носителей заряда в магнитном поле можно проиллюстрировать диаграммами, представленными на рис. 5 [67]. Спектр сплава $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в металлическом состоянии ($E_F > E_c$) без магнитного поля показан на рис. 5а. Изменение энергетического спектра в магнитном поле $H > H_{uq1}$ для случая, когда спиновое расщепление меньше орбитального (эффективный g -фактор меньше 2) представлено на рис. 5б. В этом случае только состояния в 0^- -подзоне Ландау оказываются ниже уровня Ферми (парабола соответствует непрерывному спектру в направлении k_z).

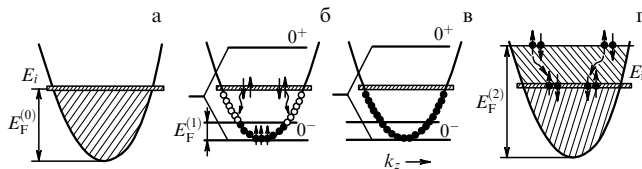


Рис. 5. Цикл получения неравновесного состояния в магнитном поле (см. текст). Темными и светлыми кружками показаны занятые и свободные состояния соответственно [67].

Равновесную ситуацию для $H > H_{uq1}$ иллюстрирует рис. 5в. Сразу после вывода магнитного поля квазиуровень Ферми оказывается выше стабилизированного уровня Ферми, снова реализуется неравновесная ситуация (рис. 5г). Долговременные релаксационные процессы в магнитном поле являются отдельной проблемой, к которой мы обратимся в разделе 4. В настоящем разделе мы рассматриваем только равновесную ситуацию.

Практически идеальным объектом для изучения эффекта стабилизации уровня Ферми и характера перестройки энергетического спектра в ультраквантовых магнитных полях оказались твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$. Изменяя состав сплава x и прикладывая внешнее давление P , можно реализовать оптимальную конфигурацию уровня Ферми и краев разрешенных зон с учетом экспериментально достижимых значений H_{uq1} . Более того, можно выбрать тип проводимости n ($x < 0,22$) или p ($x > 0,28$), прямую ($P < P_i$) или инверсную ($P > P_i$) область спектра [68]. Вектор напряженности

магнитного поля во всех рассматриваемых ниже экспериментах был ориентирован вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$, что соответствует эквивалентному положению четырех изоэнергетических эллипсоидов поверхности Ферми относительно вектора \mathbf{H} .

На рисунке 6 представлены полевые зависимости холловской разности потенциалов $U_H(H)$ для образца $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ p -типа ($x = 0,30$), записанные с разными скоростями dH/dt . При вводе и выводе магнитного поля на кривых 1–3 наблюдается гистерезис, обусловленный долговременными релаксационными процессами. Зависимости $U_H(H)$ можно считать стационарными только при $T > 15$ К. То, что нелинейные участки на кривых появляются именно в области $H > H_{uq1}$ (кривая 3 близка к стационарной), иллюстрируют осцилляции Шубникова–де Гааза (кривая 4). Поле ультраквантового предела можно оценить по положению последнего осцилляционного экстремума на зависимостях магнетосопротивления $\Delta\rho(H)/\rho_0$.

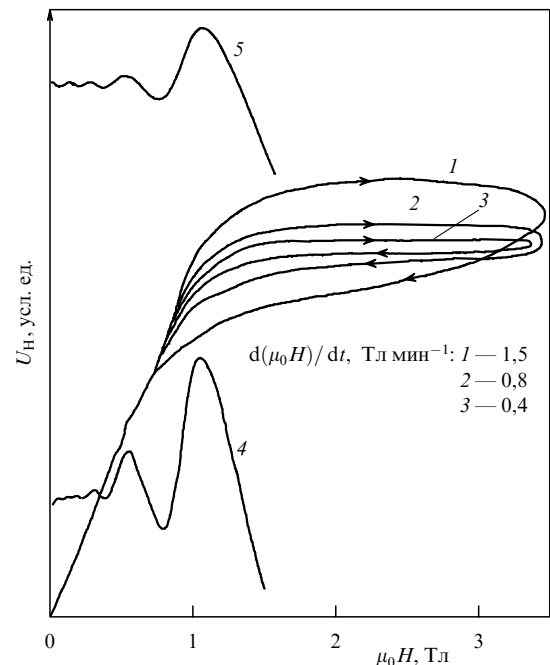


Рис. 6. Зависимости от магнитного поля холловской разности потенциалов $U_H(H)$ образца $Pb_{0,70}Sn_{0,30}Te(In)$, записанные с разными скоростями dH/dt (кривые 1–3); магнетосопротивления $\Delta\rho(H)/\rho_0$ (кривая 4) и холловской разности потенциалов $\Delta U_H(H)/U_0$ (кривая 5). Монотонные части $\rho(H)$ и $U_H(H)$ скомпенсированы, $P = 9,2 \times 10^8$ Па, $T = 4,2$ К [68].

Стационарные зависимости $U_H(H)$ при $H > H_{uq1}$ качественно различаются в областях прямого и инверсного спектра. При $P < P_i$ функция $U_H(H)$ является слабовозрастающей, а при $P > P_i$ — слабоубывающей. Вблизи бесщелевого состояния функция $U_H(H)$ остается практически постоянной. Эта закономерность наблюдалась в сплавах n - и p -типа.

Характер полевых зависимостей концентрации носителей заряда в ультраквантовом пределе магнитных полей $n_{uq1}(H)$ в условиях стабилизированного положения уровня Ферми подробно анализировался в работах [67–69]. Линейное увеличение $n_{uq1}(H)$ в магнитном поле реализуется только для значения g -фактора $g = 2$ (бес-

щелевое состояние). При этом стационарное значение холловской разности потенциалов определяется соотношением

$$U_H(H) = \text{const} \frac{H}{n_{\text{uql}}(H)} \quad (2.1)$$

и U_H не изменяется для $H > H_{\text{uql}}$.

Наблюдаемые в области прямого и инверсного спектра отличия экспериментальных зависимостей $U_H(H)$ от соотношения (2.1) обусловлено отклонением g -фактора от значения $g = 2$. Анализ кривых позволил оценить значения g -факторов в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в зависимости от ширины запрещенной зоны. Рассчитанные таким образом значения g -факторов хорошо коррелируют с данными, полученными при измерении примесной энергии активации в магнитном поле в диэлектрическом состоянии сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$.

Эксперименты в магнитном поле убедительно подтвердили наличие стабилизации уровня Ферми в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$, но до сих пор этот сплав остается единственным, где удалось наблюдать описанные выше эффекты. Насколько нам известно, кроме твердых растворов на основе легированных халькогенидов свинца, эффект стабилизации уровня Ферми на фоне зонного континуума наблюдался только в группе материалов на основе $\text{HgSe}(\text{Fe})$ [19, 70]. В этих материалах, так же как в $\text{PbTe}(\text{Cr})$ и $\text{PbTe}(\text{Ti})$, энергии Ферми достаточно велики, так что поле ультраквантового предела лежит в области сверхсильных магнитных полей.

Кроме того, следует учитывать, что в халькогенидах свинца края зон в магнитном поле смещаются весьма слабо (для PbTe значение $\partial E_g / \partial(\mu_0 H) = 1 \text{ мэВ Тл}^{-1}$), и по сравнению с энергией Ферми (порядка 100 мэВ) сдвиг краев зон в магнитном поле можно считать малым. Эффекты в магнитном поле до 6 Тл отчетливо проявляются, если уровень Ферми удален от края ближайшей зоны на $\pm 15 \text{ мэВ}$. Таким образом даже незначительная модуляция зонного рельефа повлияет на результаты эксперимента. Не исключено, что именно по этой причине не удалось исследовать перестройку энергетического спектра в магнитном поле в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{In})$, где коэффициент $\partial E_g / \partial x$ значительно выше ($40 \text{ мэВ (мол. \% MnTe)}^{-1}$), чем в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ ($5,4 \text{ мэВ (мол. \% SnTe)}^{-1}$), и где даже небольшие флуктуации состава сплава x могут существенно модифицировать зонный рельеф.

Еще одним фактором, затрудняющим изучение энергетического спектра в магнитном поле, является уширение примесных уровней, существенное для $\text{PbTe}(\text{Ti})$ и твердых растворов на основе теллурида свинца с примесью Yb . Учитывая высказанные соображения, становится понятным, насколько уникальным объектом для исследования перестройки энергетического спектра в магнитном поле являются сплавы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$.

Тем не менее в сплавах, в которых примесный уровень размыт и по сути является уже не уровнем, а примесной полосой, в магнитном поле наблюдаются интересные эффекты качественно иного характера. В полумангнитных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Yb}_y\text{Te}$ ($0,0201 < x < 0,0239$, $0,0054 < y < 0,0103$) в области низких температур ($T \leq 15 \text{ К}$) обнаружено появление гигантского отрицательного магнетосопротивления (рис. 7) [71]. Объяснить этот эффект даже на качествен-

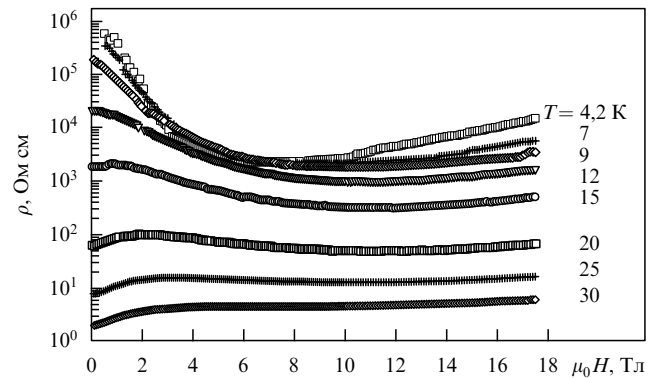


Рис. 7. Магнетосопротивление образца $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Yb}_y\text{Te}$ ($x = 0,0239$, $y = 0,0054$) при различных температурах [71].

ном уровне оказалось достаточно непростой задачей. Поскольку ни в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, легированных индием или галлием, ни в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с примесью иттербия гигантское отрицательное магнетосопротивление не наблюдалось, авторы [71] предположили, что для объяснения этого эффекта необходимо учесть суперпозицию двух факторов: присутствие магнитного компонента в твердом растворе и наличие достаточно широкой примесной полосы в энергетическом спектре.

Действительно, в отличие от легирующей примеси индия примесные состояния на уровне иттербия не являются сильнолокализованными, и характер переноса в рассматриваемой системе в существенной степени зависит от плотности состояний в примесной полосе. В области высоких температур проводимость сплавов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Yb}_y\text{Te}$ имеет активационный характер, обусловленный возбуждением дырок с примесного уровня в валентную зону. При низких температурах проводимость определяется активацией на порог подвижности и перколяционными процессами.

В сплавах на основе теллурида свинца вклад обменного взаимодействия d -электронов марганца со свободными носителями особенно существен для материалов с проводимостью p -типа, поскольку значение обменного интеграла для дырок значительно выше, чем для электронов. Поскольку уровень иттербия расположен достаточно близко к валентной зоне ($E_a \leq 32 \text{ мэВ}$), не исключена гибридизация волновых функций примесных и зонных состояний.

Таким образом, d -состояния Mn могут влиять и на состояния в примесной полосе. В магнитном поле может наблюдаться изменение профиля плотности состояний, и, как следствие, изменение положения уровня Ферми по отношению к порогу протекания. Не исключено и возможное влияние спиновой поляризации в магнитном поле. Естественно, высказанные авторами [71] соображения имеют достаточно общий характер, и развитие теоретических представлений можно определить как одну из задач на будущее.

2.3. Долговременные релаксационные процессы

В предыдущем разделе мы рассмотрели стационарное состояние легированных сплавов на основе халькогенидов свинца со стабилизированным положением уровня Ферми. При этом вопрос о том, как достигалось это

состояние, не затрагивался. Тем не менее неравновесные процессы в исследуемых соединениях во многом необычны, а в ряде случаев уникальны. В настоящем разделе мы рассмотрим неравновесные явления, сопровождающиеся долговременными релаксационными процессами. При этом понятие долговременности нужно понимать буквально, т.е. время установления равновесия сравнивается не с характерными временами жизни электронов в возбужденном состоянии, а определяется часами, десятками часов или "может быть неопределенно большим".

Такие процессы, в частности, наблюдаются при низких температурах в ряде твердых растворов на основе теллурида свинца, легированных индием или галлием [12]. В PbTe(Tl) и PbTe(Cr) долговременные релаксационные процессы экспериментально не обнаружены. Однако это не означает, что подобных процессов в указанных соединениях нет, просто при концентрациях носителей заряда более чем 10^{19} см^{-3} достаточно трудно реализовать и исследовать неравновесное состояние. Сравнительно недавно задержанная фотопроводимость наблюдалась и в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te(Yb)}$ [72].

Следует отметить, что явление задержанной фотопроводимости в полупроводниках было обнаружено более 50 лет назад и изучено достаточно подробно. Первые упоминания этого эффекта связаны с исследованием неоднородных материалов, имеющих модуляцию зонного рельефа. Рекомбинационные барьеры, обусловленные флуктуациями объемного заряда различного рода дефектов или неоднородным распределением компонентов в твердых растворах, приводили к пространственному разделению неравновесных носителей и замораживанию неравновесного состояния на неопределенно долгое время. Этот процесс подробно анализировался в обзоре [73].

Задержанная фотопроводимость неоднократно наблюдалась в структурах квантовых ям. При этом фотопроводимость характеризовалась как положительным, так и отрицательным откликом [74]. Механизм эффекта принципиально не отличается от описанного в обзоре [73]. Разница в основном сводится к тому, что в неоднородных полупроводниках барьеры возникают стихийно и неупорядоченно, а в структурах — как запланированные элементы.

Качественно иной является природа задержанной фотопроводимости в полупроводниках, содержащих DX-центры. Рекомбинационный барьер в этом случае обусловлен эффектами корреляции в системе примесь — кристаллическая решетка. Согласно существующим представлениям изменение зарядового состояния примесного центра сопровождается перестройкой ближайшего кристаллического окружения. Схематически этот процесс иллюстрируют, привлекая диаграммы, отражающие зависимость энергии центра от конфигурационной координаты [75].

Задержанная фотопроводимость в легированных твердых растворах на основе теллурида свинца имеет много общего с системами, содержащими DX-центры. Однако существует и ряд свойств, качественно отличающих рассматриваемые твердые растворы от классических полупроводниковых материалов, в том числе и с DX-центрами. Прежде всего, следует отметить, что в системах с DX-центрами, характеризующимися отрицательной энергией корреляции, примесные уровни форми-

руются внутри запрещенной зоны. Таким образом, неравновесные процессы с долговременной кинетикой в этих системах отвечают невырожденной статистике носителей заряда.

В PbTe(In) и в ряде твердых растворов на его основе уровень Ферми стабилизирован в зоне проводимости. Тем не менее там обнаружены долговременные релаксационные процессы, индуцированные не только подсветкой, но и магнитными полями при значениях $H > H_{\text{uql}}$. Медленное сокращение поверхности Ферми в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te(In)}$, сопровождающееся изменением периода осцилляций Шубникова — де Гааза, можно считать уникальным свойством, которое к настоящему времени обнаружено только в этих полупроводниковых материалах.

Рассмотрим более подробно экспериментальные данные, начиная с неравновесных процессов в магнитном поле. Преимуществом использования магнитного поля как внешнего воздействия, приводящего к возникновению неравновесных процессов, является однородное по объему возбуждение в массивных образцах. Использование ИК-подсветки далеко не всегда позволяет реализовать равновесное по объему состояние. Однако имеются и факторы, усложняющие интерпретацию кинетических процессов в магнитном поле: спиновая поляризация и возможность туннелирования. Исследование неравновесных ситуаций, индуцированных различными внешними воздействиями, позволяет получить наиболее полную и достоверную информацию о характере примесных состояний и их вкладе в долговременные релаксационные процессы.

2.3.1. Долговременные релаксационные процессы в магнитном поле. Вернемся к диаграмме, представленной на рис. 5 для сплава $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te(In)}$ n -типа в металлическом состоянии. Процесс перетекания электронов в магнитном поле, обозначенный стрелками, при низких температурах является долговременным. Это отчетливо видно из данных по эффекту Холла (см. рис. 6). Анализ зависимостей $U_H(t)$ после введения (рис. 5б, перетекание электронов со стабилизированного уровня Ферми в 0^- -подзону Ландау) и после вывода (рис. 5г, перетекание электронов с квазиуровня Ферми в зону проводимости) фиксированного магнитного поля показал, что релаксация к равновесному состоянию не описывается экспоненциальной кинетикой с постоянными характерными временами τ_1 и τ_2 [67, 68].

Для количественной оценки скорости релаксации в магнитном поле был введен характерный параметр τ [68], определенный как время, соответствующее отклонению неравновесной холловской концентрации от стационарного значения в e раз. Параметр τ позволял определять тенденцию в изменении кинетики при вариации состава сплава x , давления P и температуры T . Увеличение каждой из этих переменных приводило к уменьшению параметра τ , но при любых значениях $H > H_{\text{uql}}$, x , T и P параметр τ_1 оказывался больше, чем τ_2 для обратных переходов.

Полученный результат вполне закономерен, поскольку процессы перетекания носителей с уровня в зону и обратно не эквивалентны. В квантующем магнитном поле происходит спиновая поляризация носителей и энергетический спектр становится квазиодномерным. В соответствии с существующими представлениями на

части примесных центров в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ локализовано два электрона с противоположными спинами. Таким образом, переходы с уровня в зону должны сопровождаться переворотом спина одного из локализованных электронов. При обратном переходе ограничений на ориентацию спина нет.

Кинетика долговременного релаксационного процесса в магнитном поле оказалась достаточно сложной. Тем не менее сам факт существования долговременного релаксационного процесса, индуцированного магнитным полем в металлической фазе сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$, позволяет сделать важный вывод о природе рекомбинационного барьера. Однородность электрофизических характеристик кристаллов, высокая подвижность электронов в них, монополярность сигнала исключают возможность образования рекомбинационного барьера, связанного с модуляцией зонного рельефа. Поэтому основным фактором, определяющим наличие долговременного релаксационного процесса в исследованной системе сплавов, является специфика примесных состояний.

2.3.2. Долговременные процессы, индуцированные ИК-подсветкой. Применение в качестве внешнего воздействия ИК-подсветки позволяет реализовать наиболее высокий уровень возбуждения электронной подсистемы. Впервые высокая фоточувствительность в области низких температур, индуцированная ИК-подсветкой в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$, была обнаружена Вулом с соавторами [76]. Позднее исследования фотопроводимости проводились в работах [77–83] для сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ и в [25, 29, 31, 78, 83–89] для $\text{PbTe}(\text{Ga})$.

Высокая фоточувствительность $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ и $\text{PbTe}(\text{Ga})$ потребовала разработки специальных мер для тщательного экранирования образцов от фонового излучения при проведении эксперимента. Авторами [77] была создана специальная металлическая камера, охлаждаемая жидким гелием, для проведения измерений в условиях контролируемой ИК-подсветки.

На рисунке 8 показаны типичные зависимости удельного сопротивления ρ монокристаллических образцов $\text{PbTe}(\text{Ga})$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ ($x = 0,25$) от температуры, измеренные в темноте (кривые 1 и 2 соответственно) и в условиях ИК-подсветки (кривые 1' и 2'). Температура T_c , соответствующая максимуму на кривых, снятых в условиях ИК-подсветки, характеризует появление заметной фотопроводимости. Для сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ температура T_c составляла приблизительно 20 К, для сплава $\text{PbTe}(\text{Ga})$ — около 80 К [78]. При $T < T_c$ удельные сопротивления образцов в темноте и в условиях ИК-подсветки различались на несколько порядков величины. Важно, что параметр T_c оказался независимым от состава x сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$. Более того, при исследовании фотопроводимости в твердых растворах замещения на основе $\text{PbTe}(\text{In})$ с другими компонентами (MnTe и GeTe) температура T_c также заметно не отличалась от 20 К. В тех же твердых растворах, легированных галлием, температура T_c оставалась близкой к 80 К.

Неравновесное состояние, индуцированное ИК-подсветкой, наблюдалось как в полуизолирующей фазе ($0,22 < x < 0,28$), так и в металлической фазе ($x < 0,22$, $x > 0,28$) сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$. Появление и увеличение поверхности Ферми прекрасно иллюстрируют осцилляции Шубникова–де Гааза, записанные при разных

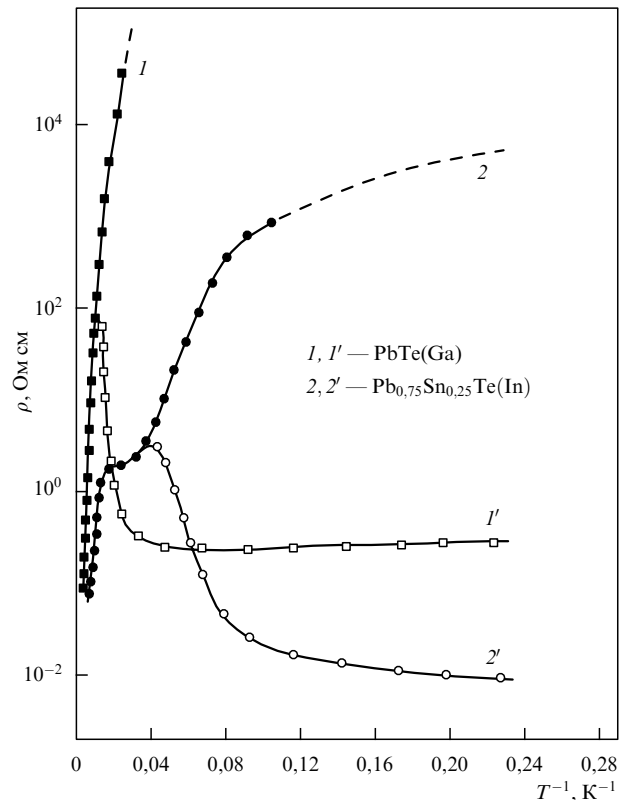


Рис. 8. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов $\text{PbTe}(\text{Ga})$ и $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}(\text{In})$, измеренные в темноте (кривые 1 и 2) и в условиях ИК-подсветки (кривые 1' и 2') [78].

уровнях возбуждения [68]. На рисунке 9 представлена запись производной магнетосопротивления $\partial\rho/\partial H$ для сплава $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ при $x = 0,22$. В качестве теплового источника ИК-подсветки использовалось угольное сопротивление, нагреваемое протекающим током до некоторой температуры T^* . При увеличении температуры T^* теплового источника излучения концентрация неравновесных электронов начинала медленно возрастать.

Каждая из кривых, показанных на рис. 9, соответствует некоторому квазистационарному значению концентрации электронов в условиях ИК-подсветки. Запись осцилляций производилась после того, как темпы генерационных и рекомбинационных процессов сравнялись. После выключения ИК-подсветки концентрация электронов медленно убывала. Процесс медленного сокращения поверхности Ферми иллюстрировался записью осцилляционных кривых, период которых изменялся со временем [67]. Описанные эксперименты убедительно доказывают наличие рекомбинационного барьера, разделяющего локализованные и свободные состояния электрона, и не оставляют сомнений в определяющей роли примесных состояний в формировании этого барьера.

Неравновесная концентрация электронов, индуцированная ИК-подсветкой в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$, достигала $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Получить столь высокие значения неравновесной концентрации электронов в экспериментах с применением магнитного поля не удавалось.

Детальные исследования кинетики релаксации проводимости к стационарному значению σ_{st} в сплавах

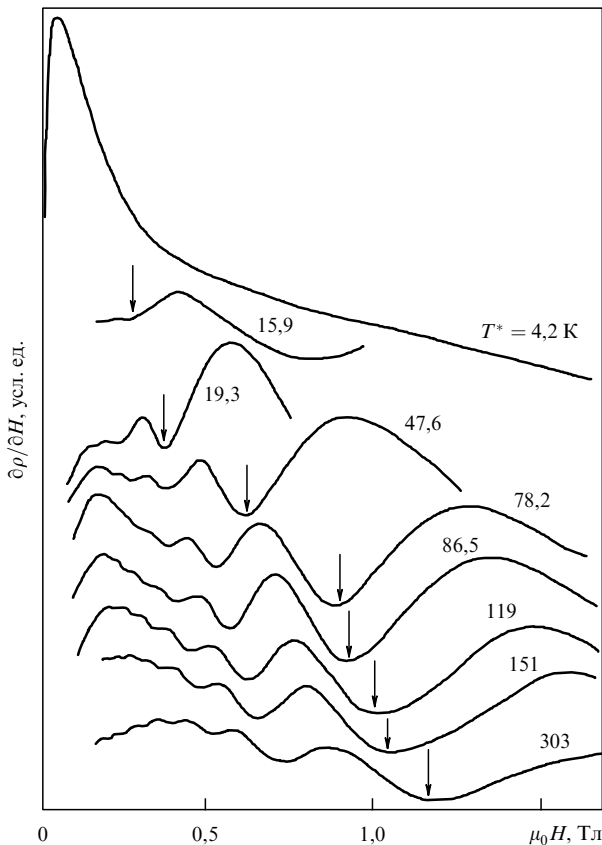


Рис. 9. Осцилляции магнетосопротивления $\Delta\rho/\Delta H$ образца $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}(\text{In})$ в условиях ИК-подсветки при различных температурах T^* теплового источника излучения. Стрелками показано положение экстремума с фиксированным квантовым номером, $T = 4,2$ К [77].

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ выполнены в ряде работ [77, 79–82]. Зависимости $\sigma(t)$ оказались достаточно сложными, и они не описывались экспоненциальным законом с одним фиксированным значением характерного времени релаксации τ .

Для интерпретации экспериментальных результатов использовались разные подходы. Авторы [81] аппроксимировали кривые $\sigma(t)$ двумя экспонентами с разными показателями степени. В работе [82] предложено феноменологическое уравнение в виде экспоненты, в которой показатель степени сам являлся функцией времени. Такая зависимость времени τ предполагала учет сдвига квазиуровня Ферми в процессе релаксации. В работе [79] задержанная фотопроводимость аппроксимировалась логарифмической функцией, в работе [77] — степенной. Все эти аппроксимации продемонстрировали несостоятельность попыток описать весь релаксационный процесс посредством одного простого уравнения. По-видимому, выбирая разные ограниченные участки на кривой $\sigma(t)$, можно получить большую степень свободы выбора аппроксимирующей функции.

Еще одну неопределенность в интерпретацию релаксационных процессов вносит зависимость скорости релаксации от уровня возбуждения. Кинетические процессы в существенной степени зависят также от концентрации примеси индия в твердом растворе, несмотря на то что концентрация электронов в стационарном состоянии остается постоянной [90].

Исследование релаксационных процессов в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ под действием теплового источника излучения (нагреваемого протекающим током угольного сопротивления) при изменении состава сплавов x проведено в работе [77]. Уровень насыщения проводимости $\sigma(t \rightarrow \infty)$ при фиксированной температуре T^* теплового источника немонотонно зависел от x . Проводимость $\sigma(t \rightarrow \infty)$ достигала минимального значения при $x = 0,26$, что соответствует расположению уровня Ферми вблизи середины щели. Тот же состав характеризуется и наиболее быстрым релаксационным процессом.

Кинетика фотопроводимости в сплавах $\text{PbTe}(\text{Ga})$ оказалась еще более сложной. В соответствии с [85, 86] время жизни τ_n неравновесных дырок при $T = 77$ К было менее 10^{-8} с, тогда как время жизни τ_e электронов составляло порядка 10^{-3} с. Понижение температуры приводило к появлению двух отчетливо различимых участков на кинетических кривых. Сразу после выключения источника ИК-подсветки наблюдался сравнительно быстрый процесс, сменяющийся практически замороженной фотопроводимостью. При температуре жидкого гелия характерные времена медленного процесса превышали 10^5 с. Указанное время является не характерным параметром, а оценкой нижней границы времени τ .

Соотношение между неравновесными носителями, участвующими в быстром и медленном процессах, зависит от многих параметров, в том числе от длительности и интенсивности ИК-подсветки [12]. Этот вывод был сделан при исследовании кинетики фотопроводимости в монокристаллических образцах $\text{PbTe}(\text{Ga})$ при облучении лазером, светодиодом и тепловым источником излучения [91].

Качественные особенности релаксационной картины в монокристаллических образцах были воспроизведены при исследовании полуизолирующих эпитаксиальных пленок $n\text{-PbTe}(\text{Ga})$, толщина которых варьировалась в пределах от 0,2 до 2 мкм [87, 88]. На рисунке 10а показана кинетика релаксаций в пленке толщиной порядка 1 мкм под действием импульсов ИК-подсветки при разной плотности светового потока. Характерными чертами обеих кривых является постепенное нарастание сигнала фотопроводимости после включения теплового источника, быстрый спад сигнала до некоторого промежуточного значения после выключения и практически столь же быстрый рост фотопроводимости до первоначально достигнутого значения при повторном включении теплового источника.

Кинетика фотопроводимости в той же пленке при ИК-подсветке светодиодом ($\lambda = 1$ мкм) представлена на рис. 10б. Задержанная фотопроводимость наблюдалась при длительности импульса светодиода, превышающей 10 мс. Подобная кинетика наблюдается в случае, если неравновесные электроны захватываются как минимум на два типа центров с разными рекомбинационными барьерами. Быстрый процесс определяется центрами с меньшим барьером (метастабильные примесные состояния), долговременные релаксационные процессы обусловлены центрами с более высоким барьером (основное состояние примеси) [87]. Неэкспоненциальный характер неравновесных процессов может быть обусловлен тем, что изменение концентрации неравновесных носителей заряда сопровождается изменением концентраций примесных центров в определенных зарядовых состояниях.

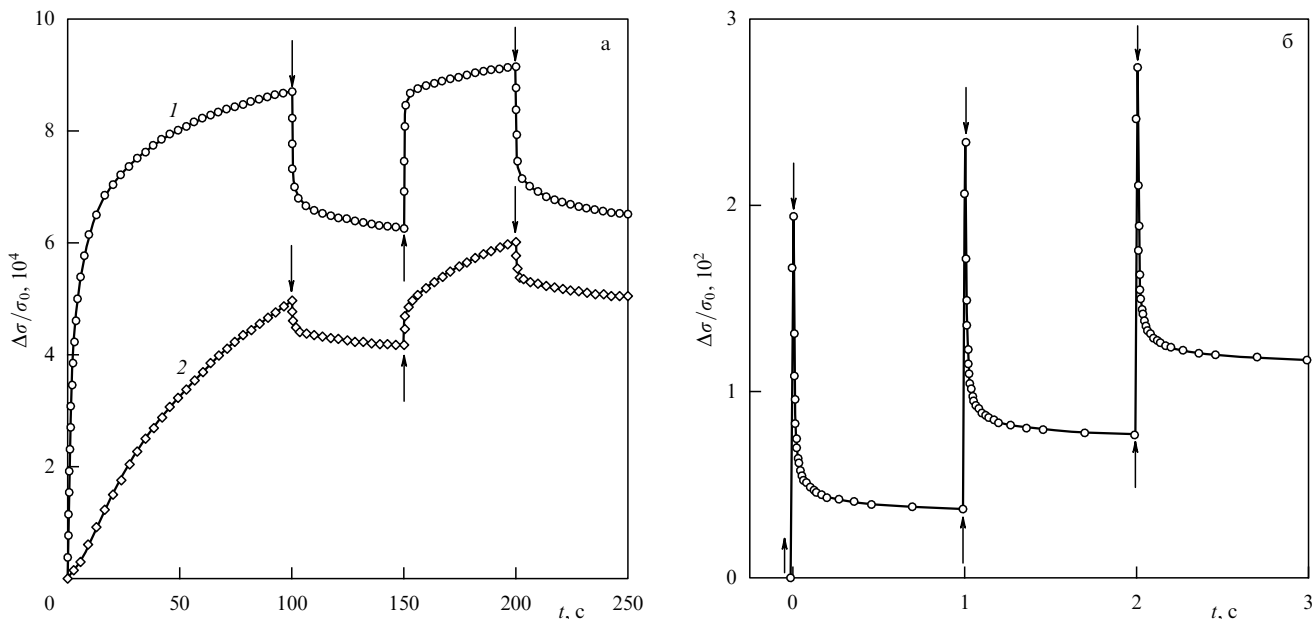


Рис. 10. Кинетика фотопроводимости $\Delta\sigma/\sigma = (\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ (σ_0 — проводимость при $t = 0$) для пленки $n\text{-PbTe(Ga)}$ на подложке BaF_2 при ИК-подсветке [87]: (а) тепловой источник излучения, плотность светового потока 10^{-5} Вт см^{-2} (кривая 1) и 10^{-6} Вт см^{-2} (кривая 2); (б) светодиод, $\lambda = 1$ мкм, длительность импульса 10 мс. Стрелками обозначены включение (\uparrow) и выключение (\downarrow) ИК-подсветки ($T = 4,2$ К).

Важная информация о кинетических процессах получена при сравнительном исследовании пленок различной толщины. Спад проводимости $\sigma(t)$ после прохождения импульса ИК-подсветки светодиодом показаны на рис. 11а для пленок PbTe(Ga) толщиной $d = 2$ мкм и $d = 0,2$ мкм (продолжительность импульса ИК-подсветки 10 мс, $T = 4,2$ К; нуль на временной шкале соответствует окончанию ИК-подсветки).

Наблюдаемые качественные различия между образцами различной толщины достаточно очевидны. Во-первых, толстая пленка $n\text{-PbTe(Ga)}$ релаксирует к равновесному значению проводимости значительно быстрее, чем тонкая. Во-вторых, кинетическая кривая для толстой

пленки не спрямляется в координатах $\lg \sigma, t$ в отличие от классической экспоненциальной кинетики фотопроводимости для тонкой пленки, наблюдающейся практически во всем временном интервале, за исключением короткого участка в самом начале релаксационной кривой.

Полученный результат наглядно иллюстрируют кинетические зависимости мгновенного времени релаксации $\tau(t)$, показанные на рис. 11б. Для тонкой пленки мгновенное время релаксации τ быстро (в течение времени $t < 10$ мс) достигает значения 13 мс и затем остается практически неизменным. Кривая $\tau(t)$ для толстой пленки характеризуется постоянным ростом τ в течение всего релаксационного процесса; асимптотиче-

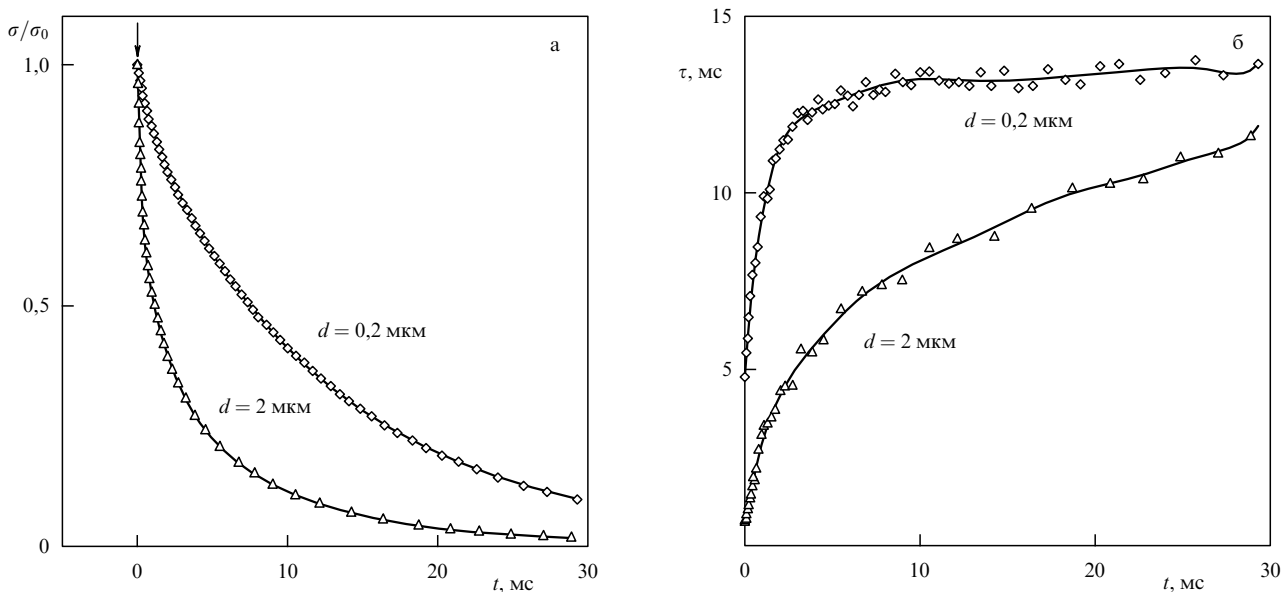


Рис. 11. Зависимость от времени после выключения ИК-подсветки в пленках $n\text{-PbTe(Ga)}$ различной толщины [88]: (а) фотопроводимость $\sigma(t)$; (б) мгновенное время релаксации $\tau(t)$ неравновесных носителей заряда.

ский предел этой зависимости, возможно, соответствует тому же самому значению $\tau = 13$ мс, что и в случае тонкой пленки [88].

Полученные результаты указывают на то, что в объемных образцах диффузию неравновесных носителей от поверхности в глубь кристалла можно рассматривать как фактор, реально влияющий на вид релаксационных кривых. При анализе релаксационных процессов следует учитывать, что в сплавах n -PbTe(Ga) медленные процессы доминируют в условиях высокого уровня возбуждения, а сравнительно быстрые релаксации наблюдаются при слабой импульсной ИК-подсветке. Как отмечалось в работе [87], это обстоятельство может быть обусловлено тем, что при высоких концентрациях неравновесных электронов число метастабильных примесных центров мало по сравнению с числом примесных центров в основном состоянии.

Диффузия неравновесных электронов в глубь кристалла дает дополнительную возможность электронам "найти" метастабильный центр и рекомбинировать. Повидимому, процесс диффузии существен не только в объемных монокристаллах, но и в пленках толщиной около 2 мкм. С этим может быть связано меньшее значение $\tau(t)$ для пленок большей толщины. Можно полагать, что, поскольку экспоненциальная кинетика переходных процессов наблюдается лишь в наиболее тонких пленках, условия однородного по объему возбуждения реализуются только в данных образцах.

Еще одним важным результатом, полученным при исследовании пленок PbTe(Ga), является обнаружение значительного увеличения параметра T_c , характеризующего возникновение заметной фотопроводимости, при уменьшении толщины пленки. Температура T_c в объемных образцах составляет около 80 К, в пленках толщиной 1 мкм возрастает до 110 К и в тонких пленках (толщиной 0,2 мкм) достигает 150 К. При этом в тонких пленках удалось наблюдать весьма протяженные линейные участки на зависимостях $\lg(\rho_{\text{illum}}^{-1} - \rho_{\text{dark}}^{-1})$ от обратной температуры. Полагая, что в области достаточно высоких температур ($T > 50$ К) в каждой точке скорость рекомбинации неравновесных носителей $\delta R \propto (\Delta n)\tau$ равна скорости генерации, которая остается постоянной в условиях эксперимента, а характерное время медленного рекомбинационного процесса $\tau \propto \exp(W/kT)$, авторы работы [88] количественно оценили рекомбинационный барьер: $W = 26,5$ мэВ.

В эпитаксиальных пленках $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ при $0,19 < x < 0,23$ [92–95] и PbTe(Ga) [89] обнаружена отрицательная фотопроводимость. В $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ отрицательная фотопроводимость наблюдалась при подсветке образцов полупроводниковыми лазерами в комбинации с фоновой подсветкой. В этом случае эффект можно рассматривать как гашение положительной фотопроводимости, индуцируемой фоновой подсветкой, лазерными импульсами с энергией кванта больше E_g .

В образцах PbTe(Ga) электроны в зоне проводимости существовали и в темновых условиях, так как исследованные пленки содержали избыточную по сравнению с необходимой для стабилизации уровня Ферми концентрацию галлия в донорном состоянии. Поскольку характерные времена рекомбинации отрицательной фотопроводимости оказались намного меньше времен, присущих системам с модуляцией зонного рельефа (в PbTe(Ga) при $T = 4,2$ К времена τ порядка десятка микросекунд), для

объяснения эффекта в обоих случаях потребовалось предположить наличие еще одного уровня в энергетическом спектре сплавов, расположенного по энергии выше дна зоны проводимости.

Кратко резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что в сплавах на основе теллурида свинца индий и галлий ведут себя, как примеси с переменной валентностью, создавая в энергетическом спектре систему примесных уровней, отвечающих разным зарядовым состояниям примеси. Детальное рассмотрение теоретических концепций, развитых к настоящему времени, проводится в разделе 3, после изложения основных экспериментальных результатов.

2.4. Явления в сильных электрических полях.

Горячие электроны

Вольтамперные характеристики (ВАХ) в сильных электрических полях для нелегированного теллурида свинца имеют длинный сублинейный участок, сменяющийся областью с отрицательной дифференциальной проводимостью N - или S -типа [96–98]. На падающей ветви ВАХ наблюдаются домены сильного поля и токовые неустойчивости [97, 99, 100]. Эти явления связывают с эффектом Ганна, обусловленным наличием дополнительного экстремума в зоне проводимости. Пороговое поле E_{th} для появления неустойчивостей достаточно велико, например в n -PbTe оно достигает значения $1,5$ кВ см⁻¹ [98].

Согласно [96, 98, 101] "обычные" примеси не влияют на значение E_{th} , что подтверждает предположение об эффекте Ганна как причине возникновения неустойчивостей. Легирование сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ индием приводит к существенному изменению вида ВАХ и параметров доменов. Свойства неравновесных носителей заряда в сильных электрических полях исследованы в работе [102] для монокристаллических образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ в металлической фазе с проводимостью n - и p -типа ($x = 0,2$ и $x = 0,3$ соответственно). Концентрация примеси в образцах была достаточной для стабилизации уровня Ферми.

Нелинейное поведение ВАХ, участки с N -образной отрицательной дифференциальной проводимостью, возникновение доменов сильного поля наблюдались при напряженностях электрического поля менее 10 В см⁻¹, что на два порядка ниже, чем в нелегированных образцах. При измерении ВАХ в образце n -типа наблюдался сильный гистерезис. Ветвь с N -образным поведением регистрировалась только при вводе поля (рис. 12). Ветви ВАХ, снятые при выводе поля, лежат существенно ниже, так что проводимость образца значительно падает после прохождения импульса электрического поля. Релаксация проводимости к исходному значению происходит медленно. В образцах p -типа напряженность поля, соответствующая N -образному участку ВАХ, несколько выше (20 – 40 В см⁻¹) и гистерезис не наблюдается.

Домены сильного поля в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ отличаются от доменов Ганна. Их скорость зависит от приложенного поля. Вблизи порогового поля E_{th} она составляет 10^2 см с⁻¹ и возрастает до 10^6 см с⁻¹ при увеличении напряженности поля до 40 В см⁻¹ [102]. Домен не исчезает сразу после вывода поля, а сохраняется десятки минут при температуре жидкого гелия. Измерения эффекта Холла показали, что концентрация носителей заряда в области домена существенно ниже, чем в образце в стационарном состоянии, но подвиж-

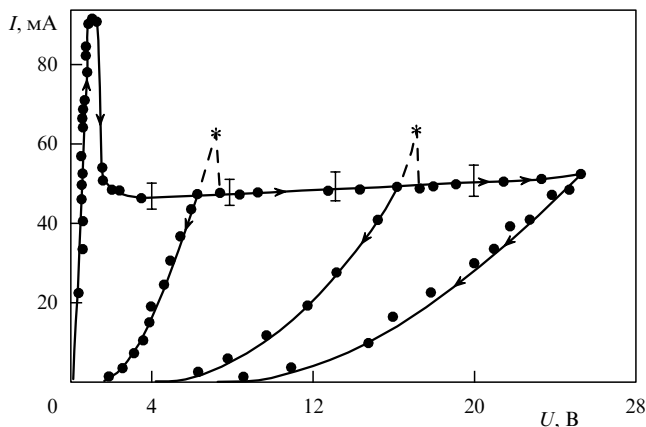


Рис. 12. ВАХ образца $n\text{-Pb}_{0.79}\text{Sn}_{0.21}\text{Te}(\text{In})$ (металлическое состояние). Длина образца 0,25 см [102].

ность остается неизменной. Наиболее правдоподобным объяснением возникновения доменной неустойчивости в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ является захват горячих электронов на примесные состояния индия. Большие времена жизни домена подтверждают наличие рекомбинационного барьера, разделяющего зонные и локализованные состояния.

Статические ВАХ для полуизолирующих образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ при $x = 0,25$ исследовались в работе [103]. При малых токах ВАХ в условиях экранирования имела вид $I \propto E^2$. Одним из факторов, определявших ВАХ, могла быть монополярная инжекция носителей с контактов в полуизолирующий образец. В работе [104] этот участок ВАХ связывался с ферроэлектрическим фазовым переходом [105, 106].

В области больших полей ВАХ имеет S-образный участок, появление которого в работах [103, 107] объяснялось электротермическим пробоем. В условиях ИК-подсветки в слабых полях наблюдался дополнительный N-образный участок (рис. 13). Разогрев электронов в электрическом поле приводил к увеличению скорости их захвата, уменьшению концентрации электронов n и появлению отрицательной дифференциальной проводимости. Эти результаты воспроизводились и при исследовании тонких пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ при $x = 0,22$ [108].

ВАХ полуизолирующих образцов $\text{PbTe}(\text{Ga})$ изучались при температурах от 4,2 до 170 К в импульсных полях до 3000 В см^{-1} , длительность импульса варьировалась от 0,03 до 40 мкс [109]. Линейный участок наблюдался только при $T > 70 \text{ К}$ в очень слабых полях: $E < 1 \text{ В см}^{-1}$. В полях от 100 до 400 В см^{-1} вид ВАХ соответствовал механизму Пула – Френкеля $\ln I \propto E^{1/\gamma}$, где параметр $\gamma = 1,9-2$. В полях от 300 до 1000 В см^{-1} наблюдался электронный пробой. При пробое проводимость возрастала от 10^7 до 10^8 раз при $T = 4,2 \text{ К}$. Время жизни неравновесных носителей, появляющихся вследствие пробоя, превышало 10^5 с при температуре жидкого гелия и уменьшалось до 10^{-2} с при $T = 77 \text{ К}$.

Под действием гидростатического сжатия поведение полуизолирующих образцов в сильных электрических полях качественно изменяется [110]. При $P \geq 1,5 \times 10^9 \text{ Па}$ характер переключения проводимости под действием импульсного поля меняется на противоположный: образец переключается в состояние с более низкой проводимостью. Спад проводимости достигает двух

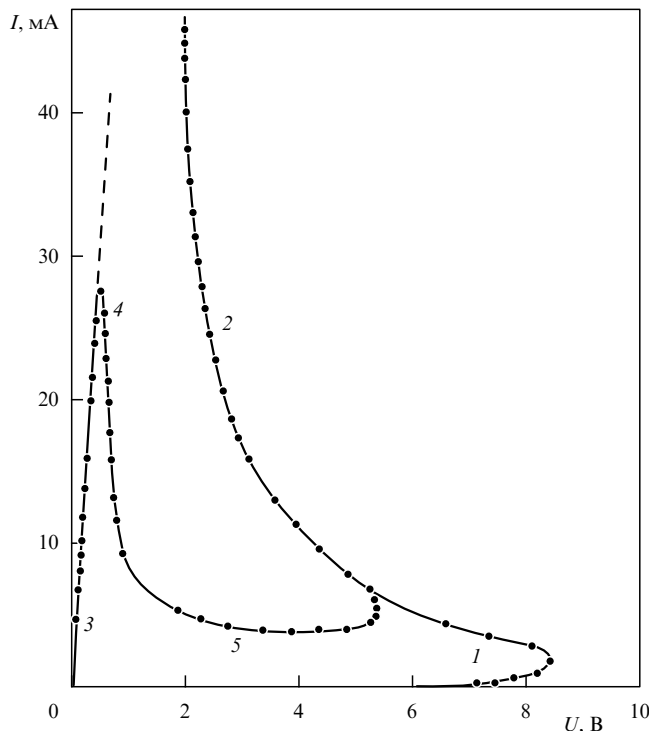


Рис. 13. Статические ВАХ образца $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{In})$ (диэлектрическое состояние) в темноте (участки 1, 2) и в условиях ИК-подсветки (3–5). Длина образца 0,29 см [103].

порядков величины, времена релаксации возрастают. В работе [110] данный эффект объясняется в рамках предположения о смещении стабилизированного уровня Ферми при $P > 1,5 \times 10^9 \text{ Па}$ в валентную зону. В этом случае проводимость образца при низких температурах в слабых полях определяется дырками в валентной зоне. В сильных полях происходит локализация дырок на примесных центрах, проводимость падает.

2.5. Оптическое поглощение

Эксперименты по оптическому поглощению дают прямую информацию об энергетическом спектре примесных состояний. Однако при легировании полупроводников примесями с переменной валентностью, формирующими в энергетическом спектре систему примесных уровней с рекомбинационными барьерами, интерпретация результатов по оптическому поглощению может быть затруднена. Наличие барьера между свободным и локализованным состояниями электрона приводит к тому, что экспериментально определенное значение энергии прямых оптических переходов может отличаться от энергии соответствующего примесного уровня, отсчитанной от края ближайшей разрешенной зоны.

Существуют и методические проблемы, связанные с высокой фоточувствительностью ряда материалов (см. раздел 4.2) в достаточно длинноволновой ИК-области. Провести спектральные измерения при низких температурах в условиях экранирования от фоновой подсветки практически невозможно. Следовательно, материалы, в которых наблюдаются долговременные релаксационные процессы, заведомо находятся в неравновесном состоянии.

Оптическое поглощение изучалось для теллурида свинца, легированного элементами III группы: В [111],

Al [112], In [113], Ga [28], Tl [114]. Во всех случаях найдены только резонансные уровни, энергетическое положение которых обнаруживает соответствие с атомным номером легирующего элемента. Чем тяжелее примесный атом, тем ниже по энергии располагается соответствующий ему уровень. При $T = 300$ К уровни В, Al и Ga находятся высоко в зоне проводимости, ближе к ее дну расположен уровень In, а уровень Tl попадает в валентную зону. При этом вполне вероятно, что энергетическое положение обнаруженного по спектрам поглощения резонансного уровня галлия соответствует одному из участков насыщения на зависимости $n, p(N_{\text{Ga}})$ в области высоких концентраций примеси [28].

В сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ дополнительное поглощение обнаружено за краем фундаментальной полосы [113, 115–117]. Это поглощение связывалось с переходами зона проводимости–примесный уровень в случае резонансного уровня ($x < 0,22$) и обратными переходами, если уровень локальный ($0,22 < x < 0,28$). Так как спектры снимались при $T = 77$ К, никаких особенностей, обусловленных задержанной фотопроводимостью, не наблюдалось. Позднее измерения проводились и при температуре жидкого гелия [93]. Спектры оказались сложными, оптическое поглощение уменьшалось во времени. Эффект объяснялся оптическими переходами между основным и метастабильными состояниями примеси.

Долговременный характер релаксаций авторы [93] связывали с барьером в конфигурационном пространстве, разделяющим основное и метастабильное состояния примесного центра. Согласно проведенным оценкам концентрация метастабильных состояний оказалась намного меньше полного количества примеси In в образце. В этой связи было высказано соображение, что обнаруженные состояния могут определяться не изолированными примесным атомом, а некими комплексами типа примесный атом плюс дефект кристаллической решетки.

В работе [118] приведены данные о наблюдении острого пика оптического поглощения в сплаве $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}(\text{In})$ при частоте $\omega_{\text{loc}} = 160$ см^{-1} . Этот пик соответствует локальной моде In в кристаллической решетке сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$.

2.6. Спектры ИК-отражения и комбинационного рассеяния

Экспериментальные данные по спектрам отражения показывают, что существование эффекта задержанной фотопроводимости приводит к увеличению плазменной частоты [119–122]. Основные особенности спектров отражения находятся в хорошем согласии с данными гальваномагнитных измерений. Однако результаты, представленные в работе [120], показывают, что приложение гидростатического давления не приводит к заметным изменениям фотоотклика, что находится в противоречии с данными работы [123], где установлено, что давление ускоряет релаксацию в магнитном поле.

В соответствии с работой [124] при температурах ниже $T_c = 25$ К в спектрах отражения сплавов $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}(\text{In})$ наблюдается дополнительная структура. (Температура T_c характеризует появление задержанной фотопроводимости.) Описание этой структуры требует введения дополнительного осциллятора в дисперсионное соотношение. Частота осциллятора $\omega_0 \approx$

≈ 120 см^{-1} , а его сила возрастает при $T < T_c$, насыщаясь при $T < 10$ К. Аналогичная структура наблюдалась в спектрах отражения $\text{PbTe}(\text{Ga})$ [125]. Сила осциллятора возрастала при $T < T_c = 80$ К, а его частота была значительно выше ($\omega_0 \approx 155$ см^{-1}), чем для сплавов, легированных индием.

Поскольку основное состояние примеси должно проявляться во всем температурном диапазоне, наблюдение осциллятора в ограниченной области температур объяснялось возникновением дополнительной колебательной моды, относящейся к локальным метастабильным одноэлектронным состояниям E_1 . Существенно, что простое соотношение для локальных мод, учитывающее только разницу масс атомов индия и галлия, выполняется:

$$\frac{\omega_0(\text{Ga})}{\omega_0(\text{In})} = \left(\frac{m_{\text{In}}}{m_{\text{Ga}}} \right)^{1/2}. \quad (2.2)$$

Еще одним важным результатом является рост силы осциллятора в области температур $T < T_c$. Эффект свидетельствует о резком росте плотности состояний с энергией E_1 в том самом температурном диапазоне, где наблюдается явление задержанной фотопроводимости. Авторы [127] предположили, что барьер, разделяющий в конфигурационном пространстве основное (двухэлектронное) и метастабильное (одноэлектронное) состояния примеси, исчезает при температуре $T = T_c$, исчезают и сами метастабильные состояния. Тем не менее этот вывод требует дополнительных обоснований с учетом того, что более поздние результаты, полученные при исследовании фотопроводимости эпитаксиальных пленок $\text{PbTe}(\text{Ga})$, свидетельствуют о значительном (до 150 К) увеличении температуры T_c в пленках толщиной около 0,2 мкм [88].

Эксперименты по изучению спектров комбинационного рассеяния, выполненные для $\text{PbTe}(\text{In})$ [126], дают дополнительную информацию о микроскопической структуре метастабильного примесного центра. При температуре $T < 100$ К отчетливо наблюдалась активная рамановская мода с частотой порядка 115 см^{-1} . Амплитуда рамановского пика сильно возрастала при $T < 25$ К, но оставалась слишком слабой по сравнению с активными модами самой кристаллической решетки. Таким образом, активная рамановская мода возникает вследствие локальных искажений инверсионной симметрии.

Как отмечалось выше, локальные моды индия и галлия связаны соотношением (2.2). Естественно предположить, что поскольку индий или галлий замещают свинец в кристаллической решетке, должно быть справедливо и соотношение

$$\frac{\omega_0(\text{Ga})}{\omega_{\text{LO}}} = \left(\frac{m_{\text{Pb}}}{m_{\text{Ga}}} \right)^{1/2}. \quad (2.3)$$

Однако это оказалось не так. Видимое противоречие можно объяснить, предположив, что атомы в метастабильном состоянии смещены относительно кристаллографической позиции свинца в решетке. В этом случае деформационные константы решетки могут измениться, и соотношение (2.3) не выполняется [127].

Хорошо известно, что в полупроводниках группы III–V основное состояние DX-центра соответствует примесному атому, смещенному из узла, а мелкое возбужденное метастабильное состояние — положению примесного атома в узле решетки [75]. Важный вывод,

полученный в работе [127], заключается в том, что для соединений группы IV–VI смещенным из узла является примесный атом в метастабильном состоянии. В то же время атом в основном состоянии, равно как и атом с незаполненной внешней электронной оболочкой, скорее всего, расположен в узлах подрешетки металла.

2.7. Спектры фотопроводимости

В разделе 2.5 упоминались методические трудности, возникающие при исследовании оптического поглощения в высокофоточувствительных сплавах на основе теллурида свинца, легированных индием и галлием. Эти трудности в полной мере сохраняются и при исследовании спектров фотопроводимости. Более того, проводя измерения с использованием стандартной аппаратуры, в принципе невозможно осуществить полное экранирование образца от фонового излучения нагретых до комнатной температуры частей установки. Таким образом, прямые измерения спектров фотопроводимости могут быть проведены лишь для заведомо неравновесного состояния образца.

В плане интерпретации экспериментальных результатов следует учитывать, что существование рекомбинационного барьера, разделяющего зонные и локализованные состояния, должно приводить к сдвигу между оптическими и термическими энергиями активации, обусловленному эффектом Франка–Кондона. Оценки оптической энергии активации для сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в условиях экранирования от фонового излучения и контролируемой подсветки черным телом проводились в работе [128] с помощью специально разработанной методики расчета. Полученный результат оказался неожиданным: оптическая энергия активации совпала с термической. В качестве объяснения было выдвинуто предположение о близости энергии продольного оптического фонона к термической энергии активации носителей.

Результаты исследования спектров фотопроводимости сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ ($x > 0,22$) при низких температурах с использованием стандартного спектроскопического оборудования представлены в работах [129–134]. Состав x , соответствующий металлическому состоянию сплавов, выбирался с целью минимизировать влияние фоновой подсветки. Во всех работах обнаружена фотопроводимость за краем фундаментальной полосы, но только в работах [129, 130] в этой области спектра наблюдалась структура, содержащая полосы примесной фотопроводимости. Полосу, описываемую распределением Гаусса, авторы отнесли к переходам между основными и метастабильными локальными состояниями примеси.

Следует отметить, что полученный результат является одним из первых экспериментальных свидетельств существования метастабильных состояний в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$. Тем не менее оставалось не вполне понятным, как переходы между двумя локальными состояниями могут давать вклад в фотопроводимость. Объяснение предполагает, что фотовозбуждение приводит к избыточной заселенности метастабильных примесных состояний, прилегающих вплотную ко дну зоны проводимости и отделенных от разрешенных состояний небольшим барьером. В этом случае термическое или оптическое возбуждение от фоновой подсветки способны делокализовать электрон.

Наиболее корректными с экспериментальной точки зрения можно считать данные, полученные для эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ ($0,19 < x < 0,23$) в работах [92–95]. Спектры фотопроводимости снимались в темноте или в условиях контролируемой фоновой подсветки. В качестве источников излучения использовались лазеры с определенной длиной волны, соответствующей дальнему ИК-диапазону. Наиболее интересным эффектом, обнаруженным в этих работах, можно считать отрицательную фотопроводимость (об этом упоминалось в разделе 2.3.2). Результаты объяснялись в рамках модели, в которой предполагается наличие одноэлектронных метастабильных квазилокальных состояний, отделенных энергетическими барьерами в пространстве конфигурационных координат как от зонных состояний, так и от основных двухэлектронных локальных состояний. Рассматривая различные оптические переходы между этими состояниями, авторы [92, 94, 95] пришли к выводу, что объяснить сосуществование отрицательной и положительной фотопроводимости без метастабильных одноэлектронных состояний невозможно.

Большая часть работ по изучению спектров фотопроводимости сплавов $PbTe(Ga)$ выполнена при температурах $T \geq 77$ К, т.е. в области, близкой к T_c . Основной результат этих исследований — отсутствие заметной фотопроводимости за краем фундаментальной полосы. Это казалось по меньшей мере странным, поскольку примесный уровень вблизи середины запрещенной зоны отчетливо проявлялся при измерении температурных зависимостей гальваномагнитных коэффициентов [12].

Тем не менее непосредственно возле самого края поглощения разными авторами наблюдался острый пик фотопроводимости [84, 135, 136]. Первоначально его рассматривали как некую особенность спектра в собственной области. Анализ, проведенный в работе [137], позволил сделать вывод о примесной природе этого пика: он объяснялся внутрицентровым переходом на атоме примеси. По данным [138] относительная амплитуда пика зависит от способа синтеза кристаллов $PbTe(Ga)$. В пленках $PbTe(Ga)$ структура края поглощения хорошо описывается соотношением для нелегированного $PbTe$, амплитуда дополнительного пика мала, а его положение соответствует энергии уровня, расположенного на 20 мэВ ниже дна зоны проводимости.

Резонансная структура наблюдалась также при спектральном исследовании быстрой компоненты фотопроводимости в $PbTe(Ga)$ и твердых растворах на его основе [139]. Пик фотопроводимости был обнаружен при энергии, соответствующей собственному поглощению. Пик сдвигается вместе с краем фундаментальной полосы при изменении температуры и состава сплавов (рис. 14). Резонансная структура спектра объяснялась оптическими переходами из валентной зоны в метастабильное одноэлектронное локальное состояние, расположенное у дна зоны проводимости. Полученный результат является весомым аргументом в пользу модели [140], в которой предполагается возможность локализации p -электрона в короткодействующем потенциале пустого (s^0p^3) примесного центра (см. раздел 3).

Кроме того, в $PbTe(Ga)$ обнаружен селективный фотоотклик в дальней ИК-области при $\omega_0 = 155$ см⁻¹ [139], что совпадает с частотой осциллятора, наблюдавшейся в спектрах отражения. Эта линия в спектре фотопроводимости обусловлена оптическим возбуждением

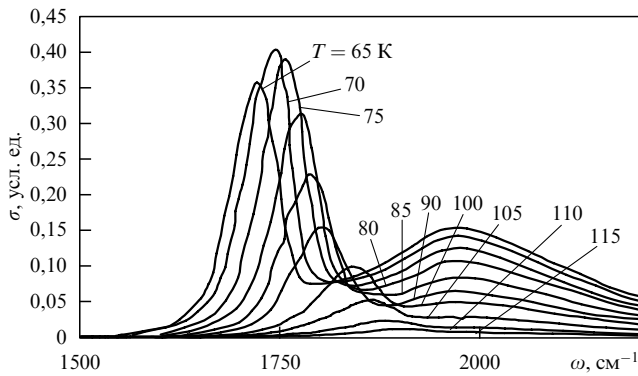


Рис. 14. Спектры фотопроводимости образца $\text{PbTe}(\text{Ga})$ в среднем ИК-диапазоне [139].

локальной колебательной моды, соответствующей метастабильным состояниям примеси. Вопросы, связанные с особенностями фотопроводимости $\text{PbTe}(\text{Ga})$ в дальнем ИК-диапазоне, более подробно рассматриваются в разделе 4.4.

2.8. Туннельная спектроскопия

Туннельная спектроскопия является одним из наиболее информативных методов, позволяющих определить структуру плотности состояний и энергетическое положение квазилокальных уровней, поскольку в ней используются неравновесные носители со строго заданной энергией.

Кайданов с соавторами применил метод туннельной спектроскопии для изучения PbTe , легированного индием или таллием [42, 141–143]. Туннельные структуры $\text{Pb}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PbTe}$ или $\text{Pb}/\text{ZnS}/\text{PbTe}$ приготавливались на объемных монокристаллах легированного и нелегированного теллурида свинца. Приложение квантующего магнитного поля к структуре и наблюдение квантовых осцилляций туннельного тока позволили определить соотношение между приложенным смещением и энергией инжектированных электронов по отношению к границам разрешенных зон PbTe .

Особенность в виде пика на ВАХ обнаружена как для легированных, так и для нелегированных структур. Положение пика соответствует краю второй валентной подзоны. Легирование таллием приводит к появлению еще одного пика, относящегося к квазилокальным состояниям таллия. Энергетическое положение пика близко к значению, определенному из экспериментов по измерению коэффициента Холла. Анализ формы пика подтвердил предположение о том, что уширение примесного уровня обусловлено гибридизацией зонных и примесных состояний.

Ситуация качественно меняется в случае легирования индием. Вместо пика на ВАХ наблюдается гистерезис и осцилляционные особенности [141]. Интерпретация экспериментальных результатов проведена в рамках модели, в которой предполагается наличие метастабильных (один электрон на примесном центре) и основных (два электрона на примесном центре) состояний примеси. Согласно расчетам метастабильный примесный уровень в $\text{PbTe}(\text{In})$ расположен на 35 мэВ выше основного уровня, стабилизирующего положение уровня Ферми. Проведена оценка величины кулоновского отталкивания (60–70 мэВ) двух электронов на примесном центре.

Как косвенное подтверждение правильности оценки относительного энергетического положения основного и метастабильного состояний можно рассматривать данные, полученные при изучении кинетики фотопроводимости в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(\text{In})$ при изменении состава x [144]. Используя параметры, полученные в работе [141], авторы [144] определили, что качественное изменение характера релаксаций наблюдалось в области составов x , соответствующих смещению метастабильного состояния в запрещенную зону.

2.9. Магнитные свойства

Обнаружение парамагнитного вклада в магнитную восприимчивость χ могло бы стать одним из важных доказательств наличия одноэлектронных метастабильных примесных центров в твердых растворах на основе теллурида свинца, легированных элементами III группы. В $\text{PbTe}(\text{Tl})$ парамагнитный вклад был экспериментально обнаружен [9], однако измерения магнитной восприимчивости χ в $\text{PbTe}(\text{In})$ со стабилизированным положением уровня Ферми показали отсутствие парамагнитного сигнала [145]. Полученный результат подтверждает то, что основное состояние примесных центров соответствует двум локализованным на них электронам.

Более информативными оказались эксперименты по изучению магнитных свойств теллурида свинца, легированного магнитоактивными примесями. Стори с соавторами исследовал электронный парамагнитный резонанс и намагниченность теллурида свинца, легированного Cr [18, 21, 63, 146], Gd [62] и Yb [56, 59]. Эксперименты подтвердили переменную валентность примесей. Магнитные свойства полностью согласуются с зависимостями концентрации носителей заряда от содержания примеси. Участки насыщения на зависимостях $n(N_i)$ сопровождаются стабилизацией магнитных характеристик. В отличие от элементов III группы магнитоактивное состояние хрома и редкоземельных элементов, дающее вклад в сигнал электронного парамагнитного резонанса, является донорным состоянием с зарядом 3^+ . Таким образом, магнитные измерения в этом случае позволяют контролировать концентрацию электрически активных примесных центров.

Весьма необычный результат получен при исследовании магнитной восприимчивости $\text{PbTe}(\text{Ga})$ в температурном интервале 4–100 К [147]. Измерения проводились методом Фарадея в магнитных полях до 1 Тл. Важно, что образец в процессе измерений не был полностью экранирован от фоновой подсветки. В области температур 50–70 К на зависимости $\chi(T)$ наблюдался резкий парамагнитный пик. При $T < 45$ К парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость следовал закону Кюри–Вейса с характерной температурой $\theta = -5,8$ К. Отрицательное значение θ указывает на антиферромагнитный характер обменного взаимодействия в системе примесь–примесь. Авторы [147] предположили, что парамагнитный сигнал появляется вследствие локализации электронов на парамагнитных центрах (p -электроны локализируются в потенциале примесного состояния с конфигурацией $s^0 p^3$) [127, 140].

2.10. Термостимулированные токи и неустойчивости фотоотклика

Термостимулированные токи обычно наблюдаются в полупроводниках, содержащих примесные уровни

внутри запрещенной зоны. Стандартная методика термоактивационной токовой спектроскопии использовалась при исследовании термостимулированных токов в монокристаллах $Pb_{1-x}Mn_xTe(In)$ и $PbTe(Ga)$, а также в эпитаксиальных пленках $Pb_{1-x-y}Sn_xGe_yTe(In)$ в температурном диапазоне 4,2–30 К [148, 149]. Наиболее отчетливая картина пиков термостимулированных токов наблюдалась в пленках $Pb_{1-x-y}Sn_xGe_yTe(In)$ с энергией активации примесной проводимости E_a менее 50 мэВ. Для кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe(In)$ пики термостимулированных токов наблюдались только в образцах с $x = 0,07–0,08$ ($E_a = 40$ мэВ). Следует отметить, что именно в сплавах указанного состава метастабильный примесный уровень оказывается смещенным в запрещенную зону [144].

Особенностью исследованных материалов является то, что пики термостимулированных токов наблюдаются при температуре T_m , изменяющейся в пределах 5–14 К, т.е. в области существенно более низких температур по сравнению с классическими и широкозонными полупроводниками. Для $PbTe(Ga)$ структура пиков термостимулированных токов оказалась более сложной: набор пиков разной амплитуды наблюдался в области температур ниже $T_c = 80$ К.

В работах [148, 149] появление пиков термостимулированных токов объяснялось термическим возбуждением носителей с метастабильного примесного уровня в зону проводимости. Тем не менее явной корреляции между температурой T_m и энергией активации E_a не обнаружено. Это обусловлено как сложностями, возникающими при постановке эксперимента, так и причинами фундаментального характера. Экспериментальный фактор связан с наличием многих параметров, влияющих на положение пика, но трудно поддающихся точному контролю. Кроме того, процесс генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда сопровождается перераспределением зарядовых состояний примесных центров.

Таким образом, концентрация центров захвата изменяется в процессе эксперимента и зависит от порядка его проведения. Это означает, что, изменяя интенсивность подсветки и температуру разными способами, можно получить состояния образца с одинаковой проводимостью, но отвечающие неэквивалентным соотношениям между метастабильными и основными примесными центрами. Косвенным подтверждением этого предположения можно считать экспериментально обнаруженные электрические неустойчивости фотоотклика. Пример таких неустойчивостей рассмотрен в работе [149]. Первоначально пленка $Pb_{1-x-y}Sn_xGe_yTe(In)$ подсвечивается тепловым источником излучения слабой интенсивности при температуре $T = 4,2$ К. При повторном включении подсветки той же интенсивности в некоторой промежуточной стадии релаксации к темновому состоянию пленка оказывается полностью нечувствительной к освещению. Последующий нагрев до 6 К приводит к быстрому появлению фототока.

Еще одно экспериментальное подтверждение существования метастабильных состояний получено при исследовании электротермических неустойчивостей, т.е. автоколебаний и автовольт в $PbTe(Ga)$ [150]. Идея эксперимента состоит в следующем. В энергетическом спектре $PbTe(Ga)$ имеются два примесных уровня, один из которых (основной) лежит несколько выше середины

запрещенной зоны, а второй (метастабильный) — под дном зоны проводимости. Вместе с зоной проводимости эти уровни формируют трехуровневую систему. Если подсветка образца приводит к появлению неравновесных носителей заряда, возбужденных с метастабильных состояний, а приложенное электрическое поле достаточно для электротермического пробоя, в системе должны наблюдаться периодические колебания электрического тока и температуры. Увеличение тока сопровождается ростом температуры. При некоторой критической температуре образца рекомбинация неравновесных носителей заряда из метастабильного состояния в основное становится доминирующей, концентрация электронов падает, ток уменьшается, разогрев образца прекращается. После этого цикл повторяется.

Периодические колебания тока при $T = 4,2$ К и смещении $U = 35$ В показаны на рис. 15а (размеры образца $3 \times 0,8 \times 0,5$ мм³). Изменение характера колебаний при вариации экспериментальных параметров представлены на рис. 15б–15д. Рисунок 15б соответствует увеличению давления гелия в измерительной камере (теплоотвода), рис. 15в — повышению температуры окружающей среды (до 35 К), рис. 15г — увеличению интенсивности подсветки, рис. 15д — повышению напряжения на образце (до 45 В). Предполагая, что неустойчивости исчезают при температуре, близкой к критической температуре электротермического пробоя, энергию активации метастабильного состояния можно оценить как 25 мэВ.

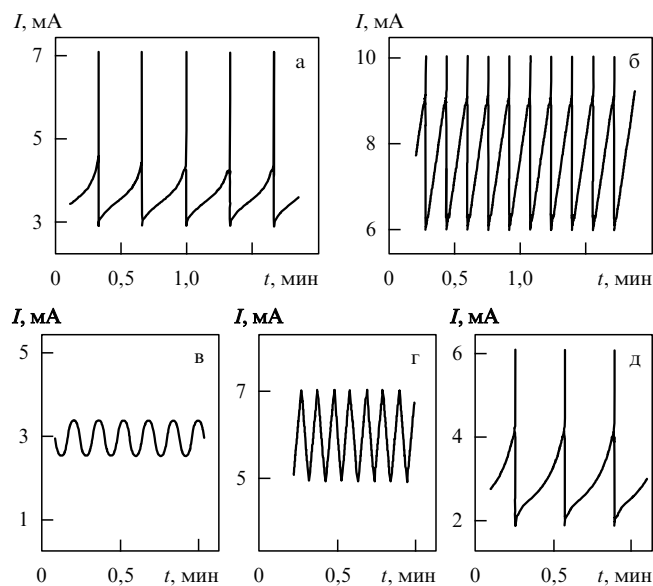


Рис. 15. Термоэлектрические неустойчивости (колебания тока) в монокристалле $PbTe(Ga)$ [150].

Другой тип колебаний наблюдался даже без постоянной подсветки. Неустойчивости обнаружены при слабых смещениях после предварительного освещения образца в течение 10 с. Монотонная релаксация тока переходила в колебательный процесс после того, как ток достигал некоторого критического значения. Колебания не затухали неопределенно долгое время. В отличие от предыдущего случая этот процесс не может быть понят в рамках теории электротермического

пробоя. Автоколебания наблюдались также в пленках $Pb_{1-x-y}Sn_xGe_yTe(In)$.

Рассмотренные неравновесные процессы еще раз показывают, что метастабильные примесные состояния, возникающие в сплавах на основе теллурида свинца при легировании индием и галлием, не похожи на обычные мелкие уровни в полупроводниках. Процессы локализации и делокализации носителей на метастабильных уровнях характеризуются критической температурой и, следовательно, потенциальным барьером.

2.11. Эффекты при комбинированном воздействии нескольких внешних факторов

Комбинированное воздействие нескольких внешних факторов позволяет наблюдать новые эффекты. Эти эффекты особенно ярко проявляются для сплавов в полуизолирующем состоянии. В этом случае небольшие изменения относительного положения энергетических уровней (примесных уровней и краев разрешенных зон) приводит к существенному изменению концентрации свободных носителей заряда. По этой причине в большинстве опубликованных работ приводятся данные для легированных индием твердых растворов теллурида свинца – теллурида олова, где полуизолирующее состояние может быть легко реализовано, а поведение сплавов под действием одного из внешних факторов хорошо изучено.

2.11.1. Электрическое и магнитное поля. В сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ с $x = 0,25$ при исследовании ВАХ в магнитных полях при $\mu_0 H = 0,5$ Тл обнаружено появление гигантского отрицательного магнетосопротивления [151]. При введении магнитного поля ток через образец резко (до шести порядков величины) возрастает, достигает некоторого максимального значения и затем убывает. Стационарное значение тока медленно (в течение нескольких минут) устанавливается во времени, так что вид кривых зависит от скорости развертки магнитного поля. Вид кривых $I(H)$ также сильно зависит от приложенного напряжения: максимальное значение тока нелинейно возрастает с увеличением U .

Эффект объясняется сдвигом метастабильного примесного уровня в магнитном поле [151]. Если уровень смещается в магнитном поле вверх по шкале энергий, локализованные на этом уровне электроны переходят в зону проводимости, растет концентрация n и, следовательно, проводимость. Это предположение подтверждено в работе [152] при проведении измерений эффекта Холла. Эффект делокализации электронов с ловушек в магнитном поле отчетливо проявлялся даже при наличии неравновесных носителей, возбужденных фоновой подсветкой образца.

2.11.2. Сильное магнитное поле и ИК-подсветка. В экспериментах, описанных в работах [152–154], в качестве дополнительного внешнего воздействия, влияющего на относительное положение квазиуровня Ферми и краев разрешенных зон сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, использовалась ИК-подсветка. Приложение коротких импульсов сильного магнитного поля ($\mu_0 H > 5$ Тл) привело к удивительному результату. Вместо увеличения проводимости, наблюдавшегося в слабых полях, сильное магнитное поле индуцирует локализацию сво-

бодных фотовозбужденных электронов и уменьшение проводимости.

Установлено, что увеличение сопротивления образца во времени можно описать соотношением

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (2.4)$$

где τ зависит от T и H , как

$$\tau = \tau_0 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \exp \frac{H}{H_0}. \quad (2.5)$$

Значение $\mu_0 H_0 = 4,5$ Тл не зависит ни от температуры образца, ни от концентрации фотовозбужденных носителей. Значение $T_0 \approx 4-6$ К уменьшается с ростом концентрации носителей, и при $T > T_0$ эффект исчезает. В работе [152] показано, что при достаточно высоких концентрациях фотовозбужденных электронов, когда T_0 становится меньше T , в магнитном поле вместо локализации электронов наблюдается их делокализация.

Анализируя альтернативные возможности интерпретации экспериментальных данных, авторы [152–154] предположили, что наиболее вероятным механизмом является локализация неравновесных носителей заряда в магнитном поле на метастабильном примесном уровне. Тем не менее приведенное объяснение трудно считать однозначным, поскольку некоторые особенности эффекта так и остаются непонятными. Действительно, если все наблюдаемые процессы (делокализация в слабых магнитных полях, локализация носителей при низких уровнях фотовозбуждения и делокализация при высоких уровнях фотовозбуждения в сильных магнитных полях) происходят на одном и том же метастабильном уровне, структура этого уровня должна быть весьма необычной.

3. Теоретические представления

Теории, описывающие anomальное поведение ряда примесей в полупроводниках на основе твердых растворов халькогенидов свинца, развивались и модифицировались по мере накопления экспериментального материала. Поэтому свойства наиболее подробно исследованных к настоящему моменту твердых растворов на основе теллурида свинца, легированных примесями III группы In и Ga, послужили основной базой для развития теоретических подходов. В идеале теория должна хотя бы качественно объяснить единым образом весь спектр наблюдаемых явлений: зарядовые состояния примесных центров и стабилизацию химического потенциала (уровня Ферми), долговременные процессы релаксации электронных распределений, оптические свойства и парамагнетизм полупроводников, легированных галлием.

В настоящее время существуют два подхода, удовлетворительно объясняющие указанный круг явлений. Несмотря на то что эти подходы содержат и некоторые общие положения, на которых мы остановимся ниже, первый условно можно назвать "деформационным" [2, 155–159], а идею второго можно считать основанной на явлении переменной валентности примесей III группы [127, 140, 160, 161].

С феноменологической точки зрения оба подхода апеллируют к идее, предполагающей существование в системе центров с отрицательной корреляционной энергией U (DX-подобные примесные центры [75]). Это

приводит к тому, что такой центр может иметь два основных состояния, отличающихся друг от друга на два элементарных заряда e (число захваченных центром электронов составляет $n = 0$ и $n = 2$). Состояние с $n = 1$ может наблюдаться только как возбужденное над каким-либо из этих двух основных состояний. Какое из них — $n = 0$ или $n = 2$ — реализуется в системе, определяется ее химическим потенциалом μ .

Разница между рассматриваемыми подходами состоит в определении механизмов реализации центров с отрицательной корреляционной энергией. Деформационная модель [2] основана на гипотезе о зависимости электронной энергии центра от его положения в кристаллической решетке (или деформации ближайшего кристаллического окружения). В простейшем случае предполагается, что электронная энергия E_{el} зависит линейным образом от деформации Δ , а полная энергия системы E_{tot} складывается из электронной энергии центра и энергии упругой деформации, пропорциональной Δ^2 . Таким образом, полную энергию системы можно записать в виде

$$E_{tot} = (E_0 - \mu)(n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) + g(n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) \Delta + \omega_0^2 \Delta^2. \quad (3.1)$$

Здесь E_0 — энергия недеформированного центра, g — константа связи электронной энергии с полем деформации, $\omega_0^2 \Delta^2$ — деформационная энергия, а $n_{\uparrow, \downarrow}$ — электронные числа заполнения центра ($n_{\uparrow, \downarrow} = 0, 1$).

В (3.1) не учтено кулоновское отталкивание электронов при двойном заполнении центра ($n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 2$). Для полупроводников группы IV–VI это вполне оправдано из-за их большой статической диэлектрической проницаемости ($\epsilon_0 \sim 10^3$). Уместно отметить, что по той же причине все потенциалы примесей в полупроводниках группы IV–VI можно считать короткодействующими, а это, в свою очередь, позволяет рассматривать только случай с одним связанным или резонансным (без учета спина) состоянием электронов на примеси ($n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 0, 1, 2$).

Минимизация выражения (3.1) по смещению Δ при заданных числах заполнения (0, 1, 2) показывает, что при $\mu > \mu_c = E_0 - g^2/2\omega_0$ на центре в основном состоянии оказываются связанными два электрона ($n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 2$), а при $\mu < \mu_c = E_0 - g^2/2\omega_0$ — ни одного. В точке критического значения μ_c химического потенциала полная энергия однозарядного состояния $E_{tot} = g^2/4\omega_0$, что больше нуля. Эта величина и является классическим барьером для перехода примесной системы из двухзарядового состояния в нейтральное.

Если обратиться к схеме самой деформационной модели, то становится ясным, что при $\mu < \mu_c$ дефект поставляет в актуальные зоны (в зону проводимости и валентную зону) два электрона, двухэлектронное состояние на центре трансформируется в пустое, а при $\mu > \mu_c$ два электрона оказываются связанными на примесном центре. При $\mu = \mu_c$ происходит перераспределение зарядов между дефектами, что приводит к стабилизации химического потенциала до тех пор, пока число дефектов превышает число внесенных в систему носителей (электронов или дырок). Из требования минимизации выражения (3.1) по деформации следует, что роль отрицательной корреляционной энергии U здесь играет величина $-g^2/\omega_0$.

В работе [4] на роль центра с отрицательной корреляционной энергией выдвинута вакансия халькогена (Te),

которая действительно является двухзарядной, поставляя в актуальные зоны два электрона. Примеси III группы отводилась в электронном смысле пассивная роль, сводящаяся к тому, что атом III группы залечивает вакансии металла, являющиеся поставщиками двух дырок, и сдвигает химическое равновесие в пользу вакансий халькогена. Это предположение представляется довольно искусственным, так как не отделяет специфику элементов III группы от элементов других групп.

Другим недостатком деформационной модели является то обстоятельство, что ее трудно совместить с реальным диапазоном температур, в котором наблюдаются долговременные релаксационные процессы. Эти процессы прекращаются при $T > 100$ К в случае легирования теллурида свинца галлием и при $T > 30$ К в случае легирования индием, что по порядку величины близко к частотам оптических фононов в полупроводниках группы IV–VI. Частоты оптических фононов естественно совместить с характерными частотами колебаний деформационной моды. Но тогда барьер для термических переходов ($W \sim g^2/4\omega_0$) оказывается слишком прозрачным для туннельного перехода между различными зарядовыми состояниями дефекта, что не позволяет объяснить большие (порядка нескольких часов) времена процессов релаксации неравновесных носителей. Если же этот барьер велик, трудно понять, почему процессы долговременных релаксаций прекращаются при столь низких температурах.

В связи со сказанным выше более привлекательной представляется модель, которая опирается на идею о переменной валентности примесей III группы, описанную в обзоре Драбкина и Мойжеса [160]. Дальнейшее развитие модель переменной валентности примесей III группы в полупроводниках группы IV–VI получила в целом ряде экспериментальных и теоретических исследований, ссылки на которые приведены в обзорном докладе Волкова и Хохлова на 23-й Международной конференции по физике полупроводников [127]; см. также [161].

Коротко суть идеи состоит в следующем. Внешняя оболочка атомов элементов III группы имеет конфигурацию s^2p^1 . Однако в соединениях эти элементы могут проявлять валентность от 1 до 3, т.е. в химических соединениях в связь может вступить либо один электрон из p -состояния (конфигурация s^2p^1 , валентность +1), либо два (конфигурация s^1p^2 , валентность +2), либо все три (конфигурация s^0p^3 , валентность +3), причем наиболее неустойчивыми являются соединения с атомом III группы, находящимся в двухвалентном состоянии. Это интуитивно понятно, поскольку в s -оболочке остается один неспаренный (парамагнитный) электрон.

В полупроводниках группы IV–VI атом примеси элементов III группы (например, галлий) замещает металл (свинец), который находится в двухвалентном состоянии s^2p^2 . Если атом примеси войдет в кристалл в одновалентном состоянии, то в системе будет не хватать одного электрона, т.е. примесь атома III группы в конфигурации s^2p^1 будет вести себя как однозарядный акцептор. В двухвалентном состоянии (s^1p^2) примесь окажется нейтральной, но парамагнитной, а в трехвалентном (s^0p^3) состоянии примесь атома элемента III группы окажется однозарядным донором. При этом можно ожидать, что полная электронная энергия системы в парамагнитной конфигурации дефекта (s^1p^2) окажется выше, чем энергии заряженных состояний (s^2p^1

и s^0p^3). Это подтверждается аналитическими вычислениями [140].

В этой же работе показано, что реализация одной из заряженных конфигураций определяется положением химического потенциала (уровня Ферми) в кристалле. Дело в том, что в кубической решетке полупроводника валентная зона и зона проводимости формируются из p -состояний металла и халькогена, зона s -состояний узкая и лежит глубоко внизу по энергии [158]. Поэтому при движении химического потенциала вниз по энергии облегчается переход электронов из s -оболочки примеси на уровень Ферми. Таким образом, легко понять, что при низких значениях уровня Ферми примесь элементов III группы должна проявлять донорные свойства (конфигурация s^0p^3), а при высоких — акцепторные (конфигурация s^2p^1). Очевидно, что при некотором критическом значении химического потенциала, когда энергии обеих конфигураций совпадают, в системе примесей начинается перераспределение зарядов, что приводит к стабилизации уровня Ферми.

Описанные выше возможные уровни дефектов в различных зарядовых состояниях примеси можно считать глубокими, поскольку они формируются перестройкой s -оболочки дефекта. Однако, как показано в работе [140], в системе дефектов могут существовать и мелкие уровни, отщепленные от дна зоны проводимости полупроводника короткодействующим притягивающим потенциалом, создаваемым атомом элемента III группы, находящимся в конфигурации s^0p^3 (донор). Дело в том, что в этой конфигурации s -оболочка дефекта пуста и притягивающий кор атома примеси, действующий на p -электрон, оказывается усиленным. При достаточной интенсивности короткодействующего потенциала его интенсивности может хватить для создания мелкого связанного состояния вблизи дна зоны проводимости.

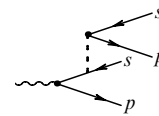
Говорить о существовании водородоподобных уровней в полупроводниках группы IV–VI не приходится из-за их огромной статической диэлектрической проницаемости ($\epsilon_0 \sim 10^3$) и малой (порядка $10^{-2}m_0$) эффективной массы носителей. Это уменьшает эффективный Ry^* по сравнению с истинным Ry в 10^7 раз.

Если интенсивности короткодействующего (точечного) потенциала одиночной примеси не хватает для связанного состояния, оно может образоваться на системе подобного рода примесей [162]. Последнее обстоятельство позволяет наблюдать в полупроводниках группы IV–VI, легированных элементами III группы, явление стабилизации химического потенциала внутри зоны проводимости. В противном случае при появлении под дном зоны достаточно глубокого связанного состояния (типа водородоподобного, как в классических полупроводниках Ge, Si, GaAs и т.п.) все электроны, попавшие в зону проводимости из s -оболочек примеси, оказались бы локализованными. Возможно, это происходит на так называемых DX-центрах, природа которых может быть подобной природе центров, рассматриваемых в настоящем обзоре. Это и позволяет назвать центры, создаваемые в полупроводниках группы IV–VI примесями III группы, DX-подобными. Наличие мелких состояний, связанных на короткодействующем потенциале, созданном примесями III группы в конфигурации s^0p^3 , видимо, позволяет понять наличие в легированных полупроводниках группы IV–VI резкого пика

поглощения вплотную к краю собственного поглощения [136, 161] и наблюдаемую в PbTe(Ga) динамическую парамагнитную аномалию [147].

Теперь следует перейти к объяснению явления долговременной релаксации неравновесных носителей в полупроводниках группы IV–VI, легированных элементами III группы, в рамках модели, предполагающей переменную валентность этих элементов. Сам механизм долговременных процессов очевиден. Генерация носителей заряда из состояния s^2p^1 в состояние s^0p^3 и обратный процесс рекомбинации обязательно должны идти через промежуточное состояние s^1p^2 , потому что любое бозонное (фотон, фонон) поле способно за один акт изменить состояние только одного фермиона. Это утверждение является точным в приближении Хартри–Фока, когда волновая функция фермионной системы имеет вид детерминанта.

В принципе в системах со взаимодействием возможны процессы, амплитуда которых описывается следующей скелетной диаграммой:



Волнистая линия показывает D -функцию фотона (или фонона), штриховая линия изображает кулоновское межэлектронное взаимодействие, а сплошные линии отвечают функциям распространения электронов.

Скелетная диаграмма описывает процесс перехода двух электронов из s - в p -состояния, когда один электрон "встряхивается" внешним полем, а возникшее вследствие этого кулоновское поле возбуждает второй электрон. Обычно такие процессы сильно подавлены или даже запрещены из соображений симметрии [163]. В результате, из-за того, что энергия возбуждения электрона в нейтральное состояние (s^1p^2) атома элемента III группы оказывается выше энергий заряженных конфигураций, возникает энергетический барьер для генерационных и рекомбинационных процессов, приводящий при низких температурах к резкому замедлению их темпа.

Важно отметить, что рассмотренные выше модели не описывают поведение еще одного элемента III группы — таллия. Поведение этой примеси в полупроводниках группы IV–VI подробно рассмотрено в обзоре Немова и Равича [9]. Экспериментальные данные интерпретируются в рамках явления самокомпенсации и формирования в энергетическом спектре глубокого резонансного уровня с высокой плотностью состояний вблизи потолка второй валентной подзоны. Вопрос о зарядовых состояниях атомов таллия в матрице теллурида свинца остается открытым.

С точки зрения теории практически неизученным остается и поведение примесей Cr, Gd, Yb, которые также проявляют переменную валентность. Наличие магнитного момента у примесных атомов переходных металлов и редкоземельных элементов позволяет (посредством прямых экспериментов по измерению магнитного момента) установить их зарядовые состояния и показать, что в отличие от In и Ga валентность у этих примесей меняется на единицу. Можно надеяться, что развитие микроскопической теории стимулирует новые экспериментальные данные, объем которых в последнее время существенно возрос.

4. Прикладные аспекты

Большинство современных фотоприемных систем, работающих в дальнем ИК-диапазоне (20–200 мкм), создается на основе "классических" полупроводниковых материалов — германия или кремния, легированных мелкими примесями [164]. Наибольшее значение длины волны, соответствующее красной границе фотоэффекта, для квантового приемника излучения в настоящее время составляет $\lambda_{\text{red}} \approx 220$ мкм [165] и наблюдается в одно-осно-деформированном Ge(Ga).

Основным преимуществом германия и кремния по сравнению с другими полупроводниками является прекрасная разработанная технология синтеза, позволяющая получать чрезвычайно совершенные кристаллы с крайне малым количеством неконтролируемых примесей и дефектов роста. Несмотря на малые значения энергии активации примесных уровней, характерное значение удельного сопротивления фотоприемников при низких температурах (1,5–4,2 К), необходимых для обеспечения высокой чувствительности в дальнем ИК-диапазоне, очень велико и составляет около 10^{15} Ом см.

"Обратной стороной медали" является низкая радиационная стойкость материала. В очень чистом полупроводнике жесткое излучение может легко создавать такое количество дефектов, которое превышает остаточную концентрацию примесей и дефектов, что приводит к деградации параметров фотоприемной системы на основе данного полупроводника. Помимо этой, возникает еще одна проблема. Если использовать сильнолегированный германий или кремний, то, поскольку мелкие примесные состояния имеют достаточно большой борковский радиус, происходит переход изолятор–металл и появляется проводимость по примесной полосе, которая шунтирует сигнал фотопроводимости. Если же рассматривать слаболегированный материал, для которого примесные центры можно считать изолированными, то коэффициент поглощения излучения в области длин волн, соответствующих переходам примесь–зона, будет мал, поэтому для достижения высокой квантовой эффективности необходимо использовать толстые (до 1 см) образцы.

Указанные выше недостатки частично преодолеваются при использовании структур с блокированной примесной зоной (Blocked Impurity Band — BIB-structures) [166, 167]. Для блокирования проводимости по примесной зоне в таких структурах между фоточувствительной сильнолегированной областью и электродом наносится слой нелегированного полупроводника.

Уникальные свойства узкозонных полупроводниковых материалов группы IV–VI, легированных элементами III группы (индием и галлием), предоставляют весьма перспективную альтернативную возможность для создания высокочувствительных фотоприемных систем дальнего ИК-диапазона. Вообще говоря, полупроводники группы IV–VI являются одним из основных базовых материалов современной ИК-оптоэлектроники. Малая величина запрещенной зоны (которая может плавно меняться в зависимости от состава сплава), прямая щель, высокий радиационный выход и другие свойства делают эту группу полупроводников весьма привлекательной для применений в ИК-технике.

Фотоприемники на базе PbS, созданные еще в 40-е годы, были одними из первых чувствительных кван-

товых приемников излучения среднего ИК-диапазона. Полупроводники группы IV–VI широко применяются для создания лазеров и светодиодов, работающих в среднем и дальнем ИК-диапазонах [168]. Значительный прогресс достигнут в создании широкоформатных фокальных матриц фотодиодов на основе полупроводников группы IV–VI, сопряженных с кремниевой считывающей электроникой через тонкие буферные слои из флюоридов [169].

К середине 80-х годов ИК-фотоприемники традиционного типа на базе полупроводников группы IV–VI стали существенно уступать фотоприемникам на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, главным образом в связи с более дефектной структурой материала. Полученные приблизительно в тот же период времени результаты фундаментальных исследований свойств примесных состояний в сплавах на основе теллурида свинца, легированных элементами III группы, предоставили возможности для создания фотоприемных систем среднего и дальнего ИК-диапазона принципиально нового типа.

Фундаментальные исследования стимулировали интенсивные прикладные разработки, которые являются весьма многообещающими, поскольку параметры фотоприемников дальнего ИК-диапазона оказались сравнимыми или лучше (в ряде случаев на много порядков величины), чем параметры мировых аналогов, изготовленных на основе примесного германия и кремния. В последующих разделах рассматриваются физические принципы работы фотоприемных систем на базе легированных сплавов на основе теллурида свинца, описываются преимущества этих систем по сравнению с традиционными, проводится прямое сравнение параметров рассматриваемых систем с лучшими образцами традиционных.

4.1. Электрофизическая однородность и радиационная стойкость

Из числа приведенных в таблице соединений (см. раздел 2.2.2) наиболее перспективными, с точки зрения создания фотоприемников ИК-диапазона, можно считать твердые растворы на основе PbTe-SnTe , легированные индием, и PbTe(Ga) . Это связано с тем, что свойства указанных полупроводниковых материалов наиболее полно исследованы, а технология воспроизводимого получения образцов высокого качества отработана наиболее детально по сравнению со всеми другими соединениями, представленными в таблице. Существуют, однако, и причины фундаментального характера, обуславливающие такой выбор. Прежде всего, в отличие от большинства других примесей введение индия и галлия не изменяет энергетический спектр исходного сплава, что приводит, во-первых, к большей воспроизводимости параметров фотоприемника и, во-вторых, к уменьшению флуктуаций потенциального рельефа дна зон, связанного с неоднородным распределением примеси по объему.

Кроме того, именно в ряду твердых растворов PbTe-SnTe положение примесного уровня индия изменяется наиболее плавно в зависимости от состава сплава, что позволяет без особых усилий задавать необходимые параметры энергетического спектра материала фотоприемника. В других твердых растворах, таких как PbTe-MnTe , расположение стабилизированного уровня Ферми меняется с составом существенно быстрее,

поэтому, несмотря на возможность реализации полужолирующего состояния, однородность электрофизических параметров заметно ниже.

Примеси индия и галлия в сплавах на основе теллурида свинца обеспечивают стабилизацию уровня Ферми за счет валентной неустойчивости типа $\text{In}^+ - \text{In}^{3+}$. Следовательно, в рассматриваемых материалах индий и галлий могут проявлять электроактивность как n -, так и p -типа. Это позволяет эффективно экранировать потенциал неконтролируемых заряженных примесей и дефектов обоих знаков с помощью пространственного перераспределения зарядовых состояний примеси III группы. Таким образом, $\text{PbTe}(\text{In})$ оказывается более электрически однородным, чем номинально нелегированный PbTe .

Важным следствием эффекта стабилизации уровня Ферми является практически абсолютная воспроизводимость параметров энергетического спектра образцов $\text{PbTe}(\text{In})$ и $\text{PbTe}(\text{Ga})$ независимо от способа синтеза. Данное свойство определяет высокий процент выхода и относительную дешевизну производства рассматриваемых материалов.

Высокая радиационная стойкость является еще одним важным достоинством фотоприемников на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$. Это есть следствие высокой плотности примесных состояний, стабилизирующих уровень Ферми (порядка 10^{20} см^{-3}). До тех пор, пока число дефектов, обусловленных жестким излучением, меньше концентрации примеси в кристалле, уровень Ферми остается стабилизированным, а фотоэлектрические свойства образца также не изменяются. Облучение быстрыми электронами с энергией 5 кэВ и дозами до $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ не приводит к каким-либо изменениям в фотоотклике образца [170]. Указанная доза жесткого излучения по меньшей мере на четыре порядка превышает предельно допустимую дозу для других чувствительных ИК-фотоприемников на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, примесного Ge и Si .

Следует особо отметить, что при реализации полужолирующего состояния легированных сплавов на основе теллурида свинца имеет место чрезвычайно необычная в физике полупроводников ситуация, когда сильнолегированный узкозонный полупроводник с большим числом дефектов роста проявляет себя (с точки зрения электрофизических свойств), как почти идеальный полупроводник с практически нулевой концентрацией свободных носителей заряда при низких температурах и очень высокой электрической однородностью. Указанное обстоятельство делает очень привлекательной идею использования рассматриваемых материалов в качестве приемников ИК-излучения.

4.2. Гашение задержанной фотопроводимости

Одним из важных параметров, характеризующих работу фотоприемного устройства, является время жизни фотовозбужденных носителей заряда τ . Выходной сигнал одиночного фотоприемника, как правило, пропорционален времени τ . Вместе с тем время τ не должно превышать время характерного быстрого действия τ_0 , требуемое от фотоприемника, поскольку в противном случае выходной сигнал не будет однозначно соответствовать интенсивности падающего излучения.

Для сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ и $\text{PbTe}(\text{Ga})$ время жизни τ может варьироваться в очень широких пределах (от 10^{-3} до 10^5 с) путем изменения состава сплава, концентрации примеси и температуры. Для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ характерное

время медленной части релаксационного процесса, которое и определяет значение τ , изменяется от 10^5 с при $4,2 \text{ К} < T < 10 \text{ К}$ до 10^{-2} с при $T = 20 \text{ К}$. Для $\text{PbTe}(\text{Ga})$ значение $\tau > 10^5$ с при $4,2 \text{ К} < T < 45 \text{ К}$, по мере дальнейшего повышения температуры значение τ падает до 10^{-3} с при $T = 77 \text{ К}$.

Таким образом, можно выбрать рабочую температуру фотоприемника в зависимости от требуемого быстрого действия. Известны примеры, когда реализуется режим ограничения фоном для приемника излучения на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$, работающего при температуре $T = 25 \text{ К}$ [134].

Если температура образца такова, что $\tau > \tau_0$, то выходной сигнал более не соответствует интенсивности падающего излучения, он "интегрируется" фотоприемником. Вообще говоря, интегрирование светового потока, падающего на фотоприемник, является одним из основных способов увеличения отношения сигнала к шуму. Обычно такое интегрирование реализуется либо посредством формирования потенциальных ям в фотоприемнике с помощью эффекта поля, либо путем интегрирования сигнала во внешних электрических цепях. Обе эти возможности достаточно сложны, особенно в применении к фотоприемным матрицам.

Еще одним недостатком указанных способов является относительно невысокий динамический диапазон. Эффект задержанной фотопроводимости предоставляет уникальную возможность "внутреннего" интегрирования падающего светового потока, когда накопление фотовозбужденных свободных носителей заряда происходит не в искусственно созданных структурах, а непосредственно в образце благодаря физике процесса.

В то же время фотоприемник может работать в режиме внутреннего интегрирования сигнала только в случае, когда имеется возможность восстановления первоначального темного состояния образца, т.е. быстрого гашения задержанной фотопроводимости. Существует несколько способов такого гашения.

Прежде всего, фотовозбужденные свободные носители заряда могут быть локализованы на основном примесное состояние просто путем нагрева образца до температуры $T > T_c$ и последующего охлаждения в темноте [77]. Данный процесс, однако, является слишком медленным и энергоемким для применения в реальных фотоприемных устройствах.

Задержанная фотопроводимость может быть также погашена с помощью подачи импульсов электрического поля на контакты образца. В этом случае система возвращается в исходное полужолирующее состояние вследствие электротермического пробоя [103]. Гашение задержанной фотопроводимости в данной ситуации является полным только в режиме фотопамати, т.е. когда источник ИК-излучения выключен. Если же гашение задержанной фотопроводимости осуществляется при включенном источнике ИК-подсветки, то оно оказывается нестабильным и неполным. При этом минимальное значение проводимости после окончания импульса гашения оказывается выше первоначального темного значения и, кроме того, меняется от импульса к импульсу. Более того, при периодическом приложении импульсов сильного электрического поля к контактам образца происходит постепенная необратимая деградация фотоотклика, который в конечном итоге полностью исчезает [103].

Частичное гашение задержанной фотопроводимости с помощью импульсов коротковолнового лазерного излучения наблюдалось в работах [93–95]. Данный эффект описывался в терминах отрицательной фотопроводимости (см. раздел 2.7). Для прикладного аспекта важно, что "инфракрасное" гашение задержанной фотопроводимости является весьма быстрым, но неполным. Более того, в аналогичных экспериментах, проведенных на объемных кристаллах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ того же состава, отрицательная фотопроводимость не была зафиксирована [171].

Еще одна возможность проистекает из использования эффекта образования доменов сильного поля. Этот эффект наблюдался в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, в которых уровень Ферми стабилизирован в зоне проводимости. Домен сильного поля образуется в части образца после подачи достаточно сильного короткого (порядка 10^{-7} с) импульса электрического поля. Интересно отметить, что для образца, находившегося изначально в полуизолирующем состоянии, приложение электрического поля возвращает систему в состояние равновесия. Напротив, в образце, для которого равновесное состояние является "металлическим", электрическое поле создает неравновесную ситуацию, когда свободные электроны захватываются на основное квазилокальное примесное состояние, резонансное с зоной проводимости.

В последнем случае концентрация свободных электронов в домене оказывается гораздо меньше равновесной при низких температурах. Электроны, захваченные на примесные центры, медленно переходят обратно в зону проводимости при $T < T_c$. Характерное время данных переходов сравнимо с характерным временем релаксации задержанной фотопроводимости. Размер домена обычно существенно меньше размера образца для объемного кристалла, поэтому полуизолирующий домен высокого поля формируется лишь в части образца. Размер этой части не очень стабилен для разных импульсов, что приводит к дополнительному шуму.

Для пленок можно искусственно сконцентрировать электрическое поле в части образца, размер которой меньше размера домена. Таким образом, область формирования домена оказывается геометрически ограниченной, вследствие чего сопротивление пленки после окончания импульсов поля воспроизводится. ИК-подсветка сильно ускоряет релаксацию проводимости к равновесному значению.

Таким образом, при периодическом приложении импульсов электрического поля к образцу выходной сигнал имеет пилообразную форму, причем амплитуда сигнала пропорциональна потоку падающего на образец излучения. В эксперименте, описанном в работе [172], на образец поступало излучение от теплового источника в течение его нагрева от 4,2 до 20 К и последующего охлаждения. Заметный сигнал фотопроводимости появлялся при температуре теплового источника выше 15 К.

Чисто электронный механизм гашения, представленный выше, имеет один существенный недостаток: относительно низкое сопротивление образца после гашения. Данный недостаток является следствием того, что электрическое поле оказывается сконцентрированным в довольно малой по размеру области образца, поэтому инжекционный ток и, соответственно, эффективная проводимость весьма высоки. Для повышения исходного

сопротивления образца необходимо увеличить размер высокоомной области.

От указанного недостатка свободно гашение задержанной фотопроводимости с помощью СВЧ-импульсов. При данном способе гашения либо образец помещается в СВЧ-резонатор, либо СВЧ-импульсы подаются непосредственно на контакты образца. Эксперименты, описанные в работах [173, 174], проводились с образцами $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$, имевшими стабилизированный уровень Ферми внутри запрещенной зоны. Частота СВЧ-импульсов составляла около 250 МГц, мощность в импульсе — до 0,9 Вт, длительность импульсов — от 10 мкс. Сопротивление образца после окончания каждого СВЧ-импульса не отличалось от первоначального "темнового" значения.

По всей вероятности, при СВЧ-гашении распределение электрического поля в образце оказывается более равномерным, чем при гашении импульсами электрического поля, когда практически все напряжение падает на высокоомном домене, а на оставшуюся часть образца поле почти не воздействует. По этой причине в случае СВЧ-гашения полуизолирующее состояние образуется во всем объеме образца.

Кроме того, импульсы электрического поля индуцируют неравновесное состояние образца, которое релаксирует к равновесному "металлическому" состоянию даже в отсутствие внешней ИК-подсветки, в то время как при подаче СВЧ-импульсов, напротив, восстанавливается полуизолирующее состояние. Это является еще одним преимуществом СВЧ-гашения задержанной фотопроводимости.

СВЧ-гашение задержанной фотопроводимости обусловлено непосредственным взаимодействием СВЧ-излучения с фотовозбужденными электронами. Действительно, нагрева кристаллической решетки после окончания СВЧ-импульса не происходит [174]. Одно из возможных объяснений эффекта предполагает непосредственный разогрев электронного газа СВЧ-импульсом. В этом случае можно было бы ожидать отсутствия зависимости эффективности гашения от СВЧ-частоты, однако имеются определенные указания на то, что такая зависимость существует.

В работе [175] проведен следующий эксперимент. Образец $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$, находящийся при температуре 4,2 К, включался одновременно в две электрические цепи, одна из которых использовалась для измерения проводимости образца по постоянному току, а вторая — для СВЧ-накачки образца. Частота СВЧ-генератора изменялась в диапазоне 0–500 МГц. Мощность СВЧ-импульса, подаваемая на образец, составляла 50 мВт, что существенно ниже минимально необходимой для гашения мощности СВЧ-излучения 900 мВт. Измерялась зависимость проводимости образца по постоянному току σ от частоты ω СВЧ-накачки.

В изначальном "темновом" состоянии проводимость отсутствовала во всем диапазоне частот (рис. 16). По мере увеличения экспозиции ИК-излучения в зависимости $\sigma(\omega)$ на фоне общего нарастания проводимости появлялся резкий пик. После выключения источника ИК-подсветки проводимость образца медленно релаксировала к темновому значению, однако скорость этой релаксации вне пика была существенно выше, чем в области пика по СВЧ-частоте. Поэтому удавалось достичь состояния, для которого проводимость образца

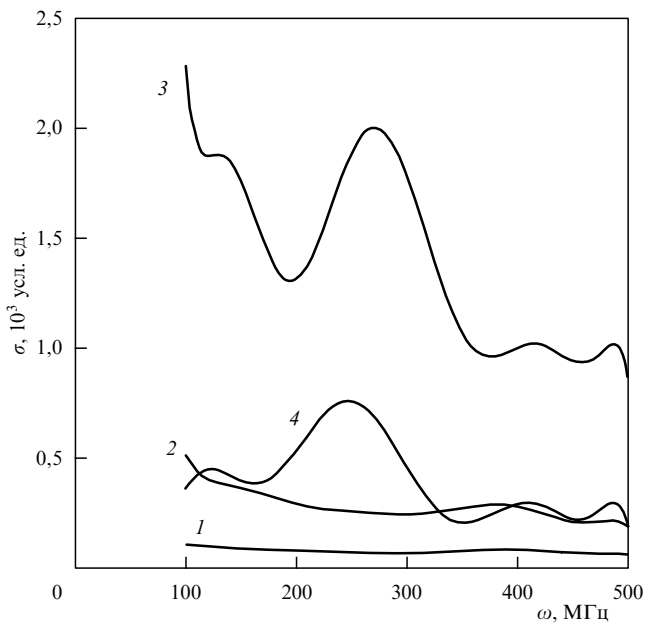


Рис. 16. Эволюция зависимости проводимости образца $\sigma(\omega)$ $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te(In)}$ от частоты СВЧ-накачки при увеличении времени экспозиции ИК-излучения (кривые 1–3) и после релаксации в метастабильное состояние (кривая 4) [175].

практически отсутствовала для всех частот накачки, в том числе для $\omega = 0$, кроме области пика.

Расположение пика по частоте не зависело от приложенного электрического поля, но сильно зависело от магнитного поля. Кроме того, чувствительность проводимости образца к повторному включению ИК-подсветки при СВЧ-накачке на частоте, соответствующей пику, была гораздо выше, чем для исходного "темнового" состояния образца. В работе [175] не дается сколько-нибудь ясной интерпретации эффекта, но создается впечатление, что он связан с эффектом СВЧ-стимуляции квантовой эффективности (см. раздел 4.3). Оба эффекта наблюдались в одной и той же области СВЧ-частот. Весьма вероятно, что за появление обоих эффектов ответственна релаксация на примесные метастабильные состояния.

4.3. СВЧ-стимуляция квантовой эффективности

Подача СВЧ-импульса на образец не только приводит к гашению задержанной фотопроводимости, но и влияет на кинетику фотоотклика уже после окончания импульса. Как показано в работе [174], при гашении задержанной фотопроводимости СВЧ-импульсом с минимально необходимой для этого гашения длительностью и интенсивностью квантовая эффективность фотоприемника возрастает до $\eta \sim 10^2$. Вне режима гашения значение $\eta \sim 1$. Важно отметить, что повышенная квантовая эффективность наблюдается только для диапазона изменения проводимости $0 < \sigma < \sigma_{\text{th}}$, а при $\sigma > \sigma_{\text{th}}$ скорость нарастания фотопроводимости такая же, как и вне режима СВЧ-стимуляции квантовой эффективности.

На качественном уровне объяснение эффекта, предложенное в работе [174], выглядит следующим образом. При приложении достаточно маломощного короткого СВЧ-импульса фотовозбужденные электроны переходят не на основное, а на метастабильное примесное состояние E_1 . Барьеры, отделяющие эти метастабильные

состояния как от зонных, так и от основных локальных состояний, довольно малы ($W \approx 1$ мэВ [103]), поэтому более длительный или более мощный СВЧ-импульс переводят все фотовозбужденные электроны в основное состояние E_2 .

Таким образом, приложение достаточно маломощного короткого СВЧ-импульса приводит к повышенной заселенности примесных метастабильных состояний. Эти локальные состояния гораздо менее локализованы, чем основные [176], так что некоторые из E_1 -примесных центров могут сформировать кластеры с сильным внутренним взаимодействием. При этих условиях фотовозбуждение электрона с одного из центров кластера инициирует лавинное опустошение всех остальных центров кластера, что приводит к росту квантовой эффективности.

4.4. Спектральная чувствительность

Как отмечалось выше, имеются две части релаксации фотопроводимости: относительно быстрая и медленная. Медленная релаксация фотопроводимости трансформируется в фотопамять при низких температурах T , но когда значение T приближается к температуре появления задержанной фотопроводимости T_c , характерное время медленной релаксации становится достаточно маленьким, так что измерения спектров фотопроводимости можно проводить, используя стандартное спектроскопическое оборудование.

Общим свойством полученных спектров является наличие острого пика при энергии, соответствующей ширине запрещенной зоны (см. рис. 14). Для возможных применений важно, что эта энергия может варьироваться с температурой, а также при изменении состава сплавов. В частности, для сплавов на основе PbTe(Ga) можно изменять длину волны, соответствующую этому пику (от 3 до 5,5 мкм).

Прямые эксперименты, проведенные в работе [177], показали, что в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te(In)}$ имеется весьма значительный фотоотклик в субцелевой области. В качестве ИК-сенсора использовалась эпитаксиальная пленка $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te(In)}$, охлажденная до гелиевой температуры. Фоновое излучение в значительной мере, но не полностью, экранировалось. Источником излучения было абсолютно черное тело, находившееся при температуре 300 или 77 К. Излучение проходило через систему охлаждаемых фильтров, вырезающих узкую полосу на длине волны 89 или 115 мкм в зависимости от последнего фильтра в серии, находившегося при гелиевой температуре. На обеих длинах волн наблюдался значительный фотоотклик.

Важно отметить, что энергия кванта, соответствующая используемым значениям λ , существенно меньше термической энергии активации основного примесного состояния. Это означает, что основной вклад в эффект вносят электроны, локализованные не в основном, а в метастабильном примесном состоянии. Заселение этих состояний с помощью СВЧ-импульсов (СВЧ-стимуляция квантовой эффективности), инжекции электронов с контактов, фоновой ИК-подсветки приводит к "красному" сдвигу λ_{red} по сравнению с невозбужденным "темновым" состоянием. Значение λ_{red} для этого случая пока не определено, однако имеются основания предполагать, что оно может быть очень велико, так что спектр fotocувствительности рассматриваемых фото-

приемников может перекрывать весь субмиллиметровый диапазон.

Полученный вывод вытекает из измерений спектров фотопроводимости $\text{PbTe}(\text{Ga})$ в дальней ИК-области. Предполагая, что структуры DX-подобных центров в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ и в $\text{PbTe}(\text{Ga})$ аналогичны, разумно ожидать, что спектры фотопроводимости в указанных материалах также подобны, разумеется, с точностью до разницы в характерных энергиях спектра.

Спектры быстрой части фотопроводимости $\text{PbTe}(\text{Ga})$ в дальнем ИК-диапазоне исследовались в работе [178]. Спектр состоит из узкой линии на частоте $\omega = 155 \text{ см}^{-1}$ с повторениями на кратных частотах (кривая 1 на рис. 17). В большинстве случаев эта линия разрешается только в узком температурном диапазоне (57–63 К) с максимумом при 60 К. Амплитуда пика максимальна сразу после охлаждения образца при 60 К. Если зафиксировать температуру, то амплитуда фотоотклика постепенно уменьшается и он практически исчезает приблизительно через 40 мин. При изменении температуры, как минимум, на 10 К в ту или другую сторону основная линия фотопроводимости на частоте 155 см^{-1} снова появляется.

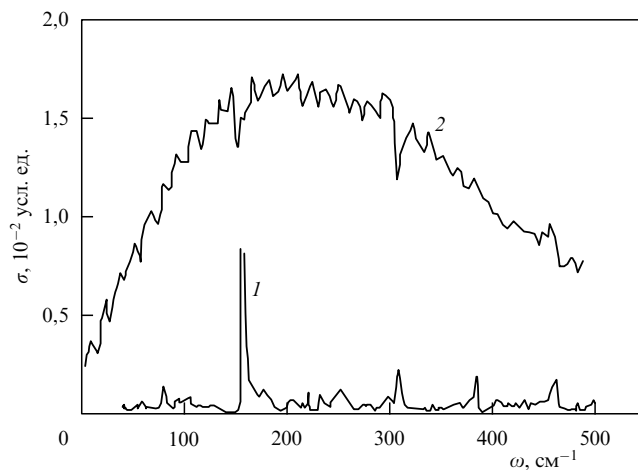


Рис. 17. Спектры фотопроводимости $\text{PbTe}(\text{Ga})$ в дальнем ИК-диапазоне, снятые сразу после охлаждения образца до 60 К (кривая 1) и в условиях дополнительной коротковолновой подсветки (кривая 2) [178].

При охлаждении образца до 60 К в условиях дополнительной относительно коротковолновой подсветки в области фундаментального поглощения эволюция спектра фотопроводимости в дальней ИК-области выглядит вначале аналогично. Линия на частоте 155 см^{-1} достаточно быстро исчезает, однако затем появляется широкая полоса фотоотклика с высокой амплитудой (кривая 2 на рис. 17). Красная граница фотоэффекта для этой полосы расположена при длине волны, превышающей 500 мкм. До тех пор, пока коротковолновая подсветка включена, картина остается стабильной. При выключении коротковолновой подсветки этот фотоотклик в дальней ИК-области исчезает.

Если аналогия между $\text{PbTe}(\text{Ga})$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ верна, то все характерные особенности, свойственные спектрам фотопроводимости $\text{PbTe}(\text{Ga})$, должны присутствовать и в спектрах фотопроводимости $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$, но их положение в спектрах должно быть сдвинуто в область больших длин волн, а наблюдение должно про-

изводиться при более низких температурах. При этом значение λ_{red} может существенно превышать наивысшее значение $\lambda_{\text{red}} = 220 \text{ мкм}$ для фотонных приемников излучения, известных до сих пор.

4.5. Радиометрические параметры

В работе [179] продемонстрирована лабораторная модель радиометра на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$, действующая в режиме периодического накопления сигнала и последующего быстрого гашения задержанной фотопроводимости СВЧ-импульсом. В качестве источника ИК-подсветки использовалось излучение черного тела. Черное тело и образец помещались в вакуумируемую камеру, охлаждаемую жидким гелием. Конструкция обеспечивала полное экранирование образца от фонового излучения. Между черным телом и образцом помещались электромеханический прерыватель потока излучения, калиброванная диафрагма и сеточный фильтр.

Все элементы конструкции имели гелиевую температуру. Температура черного тела варьировалась от 4,2 до 300 К путем изменения его положения относительно уровня жидкого гелия. Диафрагма ограничивала поле зрения образца полостью черного тела независимо от расположения последнего. Такой способ изменения температуры черного тела имеет важное преимущество: все части радиометра, включая черное тело, находятся в термодинамическом равновесии со своим окружением. Если использовать фиксированное положение черного тела и изменять его температуру, например с помощью нагревателя, то нельзя гарантировать, что диафрагма и фильтр тоже не нагреются.

Указанные меры предосторожности чрезвычайно важны, поскольку длина волны красной границы фотоэффекта фотоприемника очень высока и даже слабый разогрев диафрагмы или фильтра может изменить фотоотклик. Сеточный фильтр обеспечивает эффективное обрезание спектра излучения черного тела на длинах волн $\lambda > 18 \text{ мкм}$. Так как значение λ_{red} фотоприемника значительно выше, оказывается возможным достаточно точно рассчитать поток эффективных квантов, попадающих на фотоприемник, для любой температуры черного тела.

Считывающая электроника, использованная в работе [179], имела достаточно невысокую чувствительность, например, регистрируемый ток был не ниже, чем 10^{-7} А . Несмотря на это, удалось зарегистрировать поток фотонов $N = 2 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$, соответствующий эквивалентной мощности шума (NEP) $2 \times 10^{-16} \text{ Вт}$, при площади фотоприемника $0,3 \times 0,2 \text{ мм}^2$ и частоте измерений 3 Гц. Токовая чувствительность фотоприемника в этом режиме оказалась гигантской ($S_I \sim 10^9 \text{ А Вт}^{-1}$), однако низкая чувствительность измерительной электроники не позволила получить меньшие значения эквивалентной мощности шума. Фотоприемник хорошо работал и при более высоких частотах измерений, вплоть до 10 кГц.

В работе [177] проведено прямое сравнение характеристик фотоприемника на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ с наиболее совершенными образцами одиночных фотоприемников на базе $\text{Si}(\text{Sb})$ и $\text{Ge}(\text{Ga})$. Фотоприемники монтировались на держатель, прикрепленный ко дну гелиевой ванны со стороны вакуумного объема. Для минимизации фонового излучения ко дну ванны прикреплялся экран. Еще один экран имел температуру жидкого

азота. На уровне комнатной температуры вакуумный объем отделялся от атмосферы входным окном. В качестве источника излучения использовалось черное тело с температурой 300 или 77 К.

Поток излучения от черного тела на пути к образцу проходил через серию фильтров, включавшую входное окно с температурой 300 К, фильтр на азотном экране, фильтр на гелиевом экране и фильтр на вращающейся кассете внутри гелиевого экрана. Апертура на гелиевом экране ограничивала поле зрения образца входным окном. Образец $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ переводился в основное ("темновое") состояние путем нагрева до $T_c \approx 25$ К и последующего охлаждения, цикл занимал 3–5 мин. Темновая ВАХ пленки $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$, имеющей толщину 1,8 мкм и размеры $1,5 \times 0,2$ мм² (линия D на рис. 18а), измерялась в условиях полного экранирования фонового излучения, когда вместо фильтра на гелиевом экране помещалась металлическая пластина. Ромбики на рис. 18б соответствуют аналогичной "темновой" кривой ВІВ-структуры на основе Si(Sb).

Стандартная экспериментальная процедура, используемая для фотоприемников на основе легированного кремния и германия, следующая. Сначала измеряется ВАХ структуры в условиях, когда основной поток падающего на образец излучения перекрывается металлической пластиной, расположенной на кассете, установленной внутри гелиевого экрана, а фильтр на этой кассете

находится вне основного пучка ИК-излучения. Затем кассета поворачивается таким образом, что основной поток излучения попадает на образец, проходя через фильтр. Характерное время такой манипуляции составляет несколько секунд. После этого измеряются ВАХ для температур черного тела 300 и 77 К. Поскольку спектры пропускания всех фильтров известны, оказывается возможным вычислить поток фотонов, попадающих на образец, и падающую мощность. Зная проводимость фотоприемников, отвечающую потокам излучения, можно получить основные параметры фотоприемников, такие как квантовая эффективность, токовая чувствительность и некоторые другие, для каждого заданного напряжения на образце.

Повторение указанной процедуры с пленкой $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$ и серией фильтров, обеспечивающих пропускание на длине волны 14 мкм, привело к перегрузке усилителя (ток через образец больше 0,25 мкА) даже при минимально возможном напряжении на образце 40 мВ за время, сравнимое с характерным временем вращения кассеты. Более того, даже в случае, когда основной поток излучения перекрывался металлической пластинкой на кассете, ток через образец увеличивался во времени. Это свидетельствует о том, что имеется "световая течь" через щель между кассетой и гелиевым экраном, обусловленная многократными отражениями падающего излучения. Необходимо отметить, что стенки гелиевого экрана были покрыты черной бумагой с очень низким коэффициентом отражения. ВАХ пленки, снятые через различные промежутки времени после ее охлаждения до гелиевой температуры, представлены на рис. 18а.

"Световая течь" регистрировалась и ВІВ-структурой на основе Si(Sb). Фототок, связанный с этой "течью", составлял лишь 10^{-12} А при наивысшем используемом для этой структуры подаваемом напряжении 2,5 В (крестики на рис. 18б), в то время как фототок в пленке $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$, измеренный сразу после охлаждения до гелиевой температуры был порядка 10^{-7} А при том же напряжении (рис. 18а). Существующая калибровка ВІВ-структуры позволила оценить поток фотонов, соответствующий "световой течи" (порядка 10^4 с⁻¹), что сделало возможным произвести оценку квантовой эффективности фотоприемника $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в этом спектральном диапазоне: $\eta \sim 1$. Более точный результат требует более точных данных о времени накопления сигнала.

Подобные измерения проводились и для двух других серий фильтров, обеспечивающих пропускание на длинах волн 89 и 115 мкм. В этих случаях "световая течь" также присутствует, но ее интенсивность существенно меньше, чем для серии фильтров на длину волны 14 мкм. Скорость нарастания фотоотклика оказывается также существенно ниже. При напряжении на фотоприемнике 2 и 4 В перегрузка усилителя наступает через несколько секунд после того, как на образец подан основной световой поток, а при напряжении 40 мВ, которое является рабочим напряжением для ВІВ-структур на основе примесного германия, работающих в том же спектральном диапазоне, перегрузка усилителя наступает через несколько десятков секунд (рис. 19).

Указанное обстоятельство позволяет провести более точные оценки квантовой эффективности: $\eta \approx 0,5\%$ для $\lambda = 89$ мкм и $\eta \approx 1\%$ для $\lambda = 115$ мкм. Приведенные оценки являются разумными, поскольку рассматриваемый спектральный диапазон соответствует полосе оста-

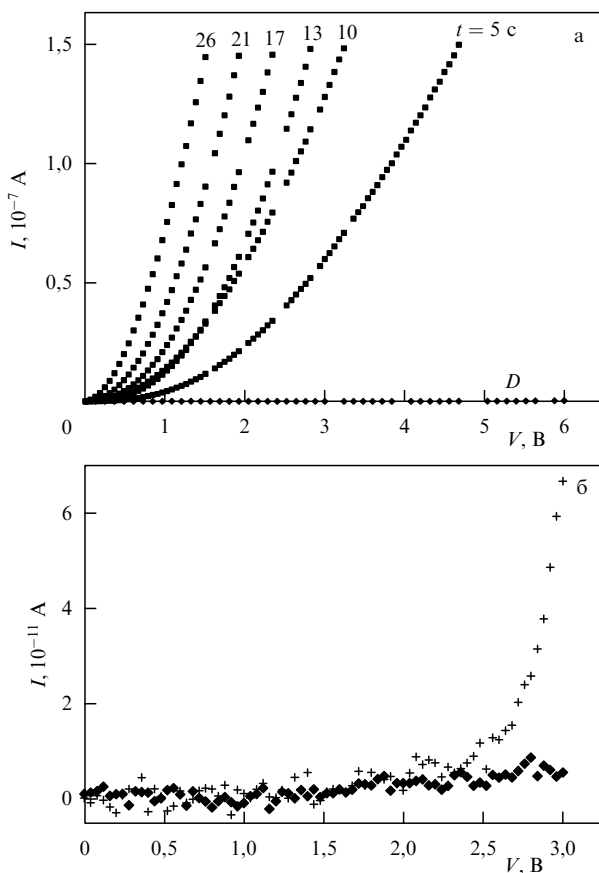


Рис. 18. (а) ВАХ пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, измеренная в условиях темноты (линия D), и ее эволюция под действием "световой течи" на длине волны 14 мкм. Цифры у кривых соответствуют времени (в минутах) после охлаждения образца до 4,2 К. (б) ВАХ ВІВ-структуры на основе Si(Sb), снятая в условиях темноты (ромбики) и под действием "световой течи" [177].

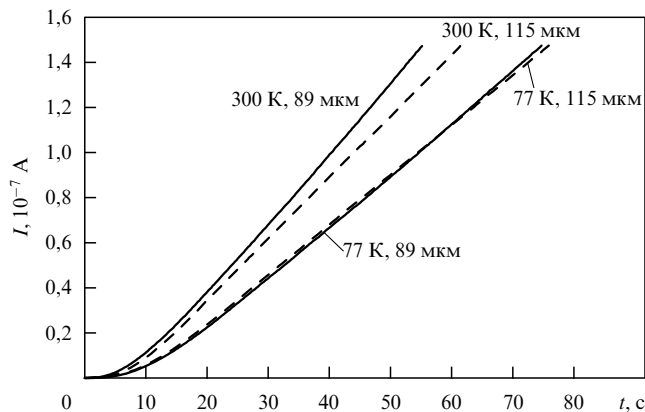


Рис. 19. Кинетика фотопроводимости пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ под действием излучения черного тела, отфильтрованного на длинах волн 89 и 115 мкм. Цифры у кривых соответствуют температуре черного тела и длине волны. $T = 4,2$ К. Подсветка начинается в момент времени $t = 0$ (с погрешностью 3–4 с). Напряжение на образце 40 мВ [177].

точных лучей в сплавах на основе теллурида свинца, и до 99 % падающего излучения отражается кристаллической решеткой. Антиотражающие покрытия, а также работа в режиме СВЧ-стимуляции квантовой эффективности должны увеличить квантовую эффективность. Токовая чувствительность фотоприемника при напряжении 40 мВ составляет 10^3 А Вт $^{-1}$ при времени накопления 1 с. Токовая чувствительность фотоприемника на основе примесного германия в том же спектральном диапазоне не превышает 3,5 А Вт $^{-1}$.

Важно отметить, что подвижность электронов в пленке, использованной в работе [177], была очень низкой и составляла лишь 1200 см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$ при $T = 4,2$ К, что на два порядка величины ниже, чем в хороших объемных образцах. Однако попытки определить характеристики фотоотклика объемного образца, предпринятые в работе [177], оказались неудачными. Дело в том, что при охлаждении образца в полной темноте он переходил в полуизолирующее состояние при низких температурах. Тот же самый образец в условиях эксперимента [177] с гелиевым экраном, закрытым металлической пластиной, после "отжига" до 25 К и последующего охлаждения до 4,2 К имел сопротивление по крайней мере ниже 2 кОм.

Полученный результат можно связать либо с присутствием очень маленькой "световой течи", засвечивающей чувствительный к излучению образец даже при закрытом гелиевом экране, либо с остаточным излучением самого экрана в очень длинноволновом диапазоне. Так или иначе оценки "остаточного" потока излучения, проведенные с помощью ВВВ-структуры на основе Ge(Ga), дали значение по крайней мере ниже, чем несколько десятков фотонов в секунду. Для определения параметров этого фотоприемника необходимо реализовать СВЧ-гашение задержанной фотопроводимости.

4.6. "Непрерывная" ИК-матрица.

Способы считывания информации

Специфика примесных состояний в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ определяет возможность создания специфической "непрерывной" фокальной матрицы дальнего ИК-диапазона. Дело в том, что при локальном воздействии ИК-излуче-

ния фотовозбуждение также является локальным, т.е. эффект задержанной фотопроводимости наблюдается только в освещенной части образца, а фотовозбужденные электроны не диффундируют в неосвещенные области [180]. Ситуация не изменяется и в режиме фотопамати, т.е. после выключения источника ИК-подсветки. Характерное время распространения фотовозбуждения превышает 10^4 с при $T = 4,2$ К. По теоретическим оценкам характерный пространственный размер границы, на котором происходит резкое изменение концентрации свободных электронов, составляет около 10 мкм. Экспериментально установлено, что этот размер по крайней мере меньше 100 мкм [180]. Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что фотовозбужденные свободные электроны, с одной стороны, не могут уйти достаточно далеко от ответственных за генерацию примесных центров из-за электростатического притяжения, а с другой стороны, не могут рекомбинировать из-за наличия барьера между локализованными и зонными состояниями.

Таким образом, пространственное распределение дозы ИК-излучения (т.е. произведения интенсивности излучения на время экспозиции) однозначно отображается в пространственном распределении концентрации свободных долгоживущих неравновесных носителей заряда. Другими словами, оказывается возможным построить "непрерывную" фокальную матрицу, в которой сигнал интегрируется в каждом эффективном элементе. Геометрический шум в такой матрице, связанный с неоднородностью параметров отдельных элементов, должен быть минимальным в связи с высокой пространственной однородностью сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ со стабилизированным уровнем Ферми.

Считывание информации с "непрерывной" матрицы является отдельной проблемой. Имеется несколько альтернативных идей, касающихся способов считывания. Первый из них — это контактное считывание, при котором на образец наносятся два набора взаимно перпендикулярных контактов, изолированных друг от друга в каждом узле образующейся сетки. Спротивление образца в окрестности каждого узла можно получить при специальном способе мультиплексирования серий контактов, и тем самым можно восстановить картину распределения дозы ИК-излучения по поверхности образца. Такой способ требует подводки $2n$ независимых контактов, где n^2 — число узлов в сетке. При большом значении n это приводит к определенным проблемам с дополнительным теплоподводом к образцу и к некоторым трудностям при мультиплексировании контактов.

Второй способ — это бесконтактное считывание электронным пучком. При таком способе считывания имеется, однако, большое количество нерешенных проблем как технического, так и фундаментального характера. Прежде всего, реализация высоковакуумной системы, работающей при гелиевых температурах, является непростой задачей. Кроме того, образец должен быть экранирован от прямого действия ИК-излучения нагретого катода электронно-лучевой трубки. Наконец, не вполне ясно, как воздействуют электроны, попадающие на образец, на эффект задержанной фотопроводимости.

Третий способ, предложенный в работе [179], представляется наиболее перспективным. Рассмотрим достаточно тонкий образец $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, на одну из плоскостей которого нанесен полупрозрачный электрод

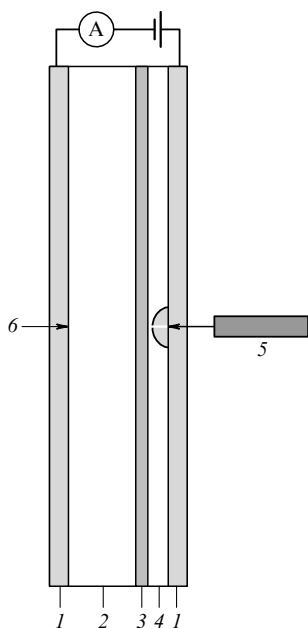


Рис. 20. Устройство для считывания информации с "непрерывной" фокальной матрицы на основе $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ [37]: 1 — полупрозрачный электрод, 2 — активный слой $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$, 3 — буферный слой BaF_2 , 4 — слой кремния (или другого относительно широкозонного полупроводника), 5 — коротковолновый лазер, 6 — исследуемый поток ИК-излучения.

(рис. 20). Исследуемый поток ИК-излучения попадает на образец слева. На противоположную плоскость образца наносится тонкий буферный слой BaF_2 (для согласования периода решетки) и тонкий слой кремния или другого относительно широкозонного полупроводникового материала. Затем наносится второй полупрозрачный электрод.

Если локально освещать получившуюся структуру коротковолновым лазером с правой стороны, то можно создать в пятне лазера высокопроводящую область в широкозонном полупроводнике. Если теперь приложить напряжение между электродами, то ток в системе будет определяться проводимостью слоя $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в области пятна лазера, поскольку эффективная толщина полупроводникового материала в этой области существенно меньше.

Использование представленной на рис. 20 идеи считывания информации может существенно понизить темновой ток в структуре по сравнению с измерением проводимости слоя $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$. В смысле уменьшения темнового тока эта идея напоминает принцип работы ВІВ-структур на основе примесного кремния и германия. Если скорость рекомбинации в широкозонном полупроводнике достаточно высока, то картина распределения концентрации свободных носителей заряда в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ может быть реконструирована просто с помощью сканирования лазерного пучка по поверхности образца и измерения соответствующего тока в структуре.

К сожалению, ни одна из вышеописанных идей считывания информации пока не реализована практически.

4.7. Выводы

Применение сплавов на основе теллурида свинца, легированных элементами III группы, в качестве базовых элементов чувствительных ИК-фотоприемников может

существенно увеличить возможности получаемых приборов. Рассматриваемые материалы обладают рядом уникальных свойств, таких как внутреннее интегрирование падающего светового потока, быстрое и эффективное гашение накопленного сигнала, высокая квантовая эффективность (при ее увеличении до 10^2 с помощью СВЧ-импульсов), возможность создания "непрерывной" матрицы ИК-изображения, использование нового способа считывания информации с такой матрицы, высокая радиационная стойкость.

Перечисленные свойства фотоприемников на базе легированных сплавов теллурида свинца позволяют им успешно конкурировать с наиболее совершенными аналогами. Преимущества рассматриваемых материалов должны наиболее полно проявляться при работе в составе систем космического базирования, т.е. в условиях слабого сигнала и низкого фона, в присутствии жесткого излучения. Такие условия реализуются, в частности, в ИК-телескопах космического базирования.

5. Заключение

Представленная в настоящем обзоре совокупность данных по исследованию примесных состояний в соединениях на основе теллурида свинца убедительно показывает, что поведение ряда примесей описывается в рамках модели переменной валентности. Тот факт, что достаточно большое количество существенно различающихся по своим характеристикам примесных добавок проявляет переменную валентность, указывает на важные особенности кристаллической матрицы. Эти особенности создают благоприятные возможности для формирования глубоких примесных состояний с переменной валентностью. Тем не менее свойства таких примесных состояний не могут быть описаны в рамках упрощенных предположений, учитывающих только особенности кристаллической матрицы без учета индивидуальности легирующей добавки.

Наиболее явным подтверждением указанного факта можно считать изменение валентности на два при легировании теллурида свинца индием или галлием и на единицу при легировании хромом и иттербием. Поэтому для всех рассмотренных систем пока не представляется возможным перейти от феноменологического описания, сводящегося к представлению о некоем локальном или квазилокальном уровне, к микроскопическим моделям. В немалой степени это обусловлено реальными экспериментальными трудностями в получении прямых данных по структуре энергетического спектра примесей. Многие выводы, касающиеся в основном поведения примесей III группы Периодической системы элементов, базируются на косвенных данных и являются продуктом анализа полученных результатов. А такой подход в принципе не может исключить неоднозначности в интерпретации.

Корреляционные эффекты в подсистемах примесей — кристаллическая решетка, проявляющиеся, в частности, в суперпозиции эффектов положительной и отрицательной фотопроводимости в $PbTe(Ga)$, автоколебательных процессах в твердых растворах с примесью индия, да и сам эффект стабилизации уровня Ферми отражают связь многих факторов, в число которых входят как базовые характеристики кристаллической матрицы и примесной добавки, так и внешние воздействия. При этом важными оказываются не только характеристика самого квазиста-

ционарного состояния в условиях внешних воздействий, но и то, как такое состояние было реализовано. Это в существенной степени затрудняет описание неравновесных процессов в аналитическом виде, что, впрочем, характерно практически для всех многопараметрических задач.

Все вышеизложенное, безусловно, свидетельствует об уникальности выбранных объектов исследования. Уже имеющаяся к настоящему моменту информация о примесных состояниях в теллуриде свинца и твердых растворах на его основе существенно обогатила представления о поведении примесей в полупроводниках. Можно полагать, что дальнейшие экспериментальные и теоретические разработки позволят внести важный вклад в понимание фундаментальных аспектов проблемы примесей в целом.

Особый интерес представляют прикладные аспекты проблемы. Начиная с конца 70-х годов сложилось мнение, что полупроводники группы IV–VI как материалы для ИК-оптоэлектроники неконкурентоспособны в связи с низким структурным совершенством. Однако, как показали дальнейшие исследования, эта точка зрения не учитывала возможностей, предоставляемых использованием уникальных свойств примесных состояний в рассматриваемых материалах. Последние результаты говорят о том, что легированные полупроводники группы IV–VI в качестве базового элемента для создания высокочувствительных приемников излучения дальнего ИК-диапазона могут успешно конкурировать с лучшими мировыми аналогами, поэтому продолжение исследований в данном направлении представляется чрезвычайно перспективным.

Авторы выражают искреннюю благодарность Б.А. Акимову как автору экспериментальных работ и плодотворных идей, в существенной степени определивших развитие проблемы, которой посвящен настоящий обзор.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (01-02-16356, 02-02-17057, 00-15-96784) и ИНТАС (2001-0184).

Список литературы

- Parada N J, Pratt G W (Jr) *Phys. Rev. Lett.* **22** 180 (1969)
- Parada N J *Phys. Rev. B* **3** 2042 (1971)
- Hemstreet L A *Phys. Rev. B* **11** 2260 (1975) **12** 1212 (1975)
- Волков Б А, Папкратов О А *ДАН СССР* **255** 93 (1980)
- Bauer G et al. *J. Appl. Phys.* **47** 1721 (1976)
- Hjalmarson H P et al. *Phys. Rev. Lett.* **44** 810 (1980)
- Кайданов В И, Равич Ю И *УФН* **145** 51 (1985)
- Кайданов В И, Немов С А, Равич Ю И *ФТП* **28** 369 (1994)
- Немов С А, Равич Ю И *УФН* **168** 817 (1998)
- Nimtz G, Schlicht B, in *Narrow Gap Semiconductors* (Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 98, Ed. G Hohler) (Berlin: Springer-Verlag, 1983)
- Lischka K *Phys. Status Solidi B* **133** 17 (1986)
- Akimov B A et al. *Phys. Status Solidi A* **137** 9 (1993)
- Partin D L *J. Appl. Phys.* **57** 1997 (1985)
- Акимов Б А и др. *ФТП* **25** 342 (1991)
- Vulchev V D, Borisova L D, Dimitrova S K *Phys. Status Solidi A* **97** K79 (1986)
- Акимов Б А и др. *ФТП* **24** 1349 (1990)
- Akimov B A, Lvova N A, Ryabova L I *Phys. Rev. B* **58** 10430 (1998)
- Story T et al. *Acta Phys. Pol. A* **84** 773 (1993)
- Grodzicka E et al. *J. Cryst. Growth* **138** 1034 (1994)
- Story T et al. *Acta Phys. Pol. A* **87** 229 (1995)
- Grodzicka E et al. *Cryst. Res. Technol.* **S 31** 651 (1996)
- Виноградова М Н и др. *ФТП* **12** 663 (1978)
- Бытенский Л И и др. *ФТП* **18** 489 (1984)
- Новоселова А В и др. *Вестник МГУ, Сер. 2. Хим.* **23** 3 (1982)
- Moellmann K-P, Sishe D, Zajnudinov S *Crystal Res. Technol.* **21** 1273 (1986)
- Лакеенков В М и др. *УФЖ* **29** 757 (1984)
- Бушмарина Г С и др. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* **23** 222 (1987)
- Вейс А Н и др. *ФТП* **7** 928 (1973)
- Акимов Б А и др. *ФТП* **17** 87 (1983)
- Сизов Ф Ф, Пляско С В, Лакеенков В М *ФТП* **19** 592 (1985)
- Белоконь С А и др. *ФТП* **26** 264 (1992)
- Skipetrov E P et al., in *Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics* (Proc. SPIE, Vol. 3182, Eds F F Sizov, V V Tetyorkin) (Bellingham, WA: SPIE, 1997) p. 228
- Брандт Н Б, Скипетров Е П *ФНТ* **22** 870 (1996)
- Долженко Д Е и др. *ФТП* **34** 1194 (2000)
- Акимов Б А и др. *ФТП* **17** 1604 (1983)
- Каширская Л М и др. *ФТП* **24** 1349 (1990)
- Кайданов В И, Мельник Р Б, Черник И А *ФТП* **7** 759 (1973)
- Кайданов В И, Немов С А, Равич Ю И *ФТП* **26** 201 (1992)
- Черник И А, Лыков С Н *Письма в ЖЭТФ* **33** 94 (1981)
- Кайданов В И и др. *Письма в ЖЭТФ* **35** 517 (1982)
- Немов С А, Богатыренко Н Г, Прошин В И *ФТП* **24** 1391 (1990)
- Кайданов В И, Рыков С А, Рыкова М А *ФТТ* **31** (8) 68 (1989)
- Вейс А Н и др. *ФТП* **11** 995 (1977)
- Кайданов В И, Мельник Р Б, Немов С А *ФТП* **13** 1011 (1979)
- Прокофьева Л В, Виноградова М Н, Зарубо С В *ФТП* **14** 2201 (1980)
- Прокофьева Л В и др. *Письма в ЖЭТФ* **33** 14 (1981)
- Vulchev V D, Borisova L D *Phys. Status Solidi A* **99** K53 (1987)
- Ivanichik I I et al., in *Proc. of the 24th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, Aug. 2–7, 1998, Jerusalem, Israel* Vol. 2 (Ed. G Gershoni) (Singapore: World Scientific, 1999) p. Th1–D3
- Акимов Б А и др. *ФТП* **13** 752 (1979)
- Такаока S, Itoga T, Murase K *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** 216 (1984)
- Акимов Б А и др. *ФТП* **23** 1019 (1989)
- Лебедев А И, Абдуллин Х А *ФТП* **18** 624 (1984)
- Бочарова Т В и др. *ФТП* **16** 1462 (1982)
- Акимов Б А и др. *ФТП* **25** 250 (1991)
- Акимов Б А и др. *ФТП* **27** 351 (1993)
- Grodzicka E et al. *Acta Phys. Pol. A* **90** 801 (1996)
- Выграенко Ю К, Слынько В Е, Слынько Е И *Неорг. матер.* **31** 1338 (1995)
- Mahoukou F et al. *Phys. Status Solidi B* **195** 511 (1996)
- Story T *Acta Phys. Pol. A* **92** 663 (1997)
- Skipetrov E P et al. *Phys. Status Solidi B* **210** 289 (1998)
- Skipetrov E P et al. *Phys. Rev. B* **59** 12928 (1999)
- Story T et al. *Acta Phys. Pol. A* **92** 997 (1997)
- Story T et al. *Acta Phys. Pol. A* **82** 879 (1992)
- Акимов Б А и др. *ФТП* **13** 1293 (1979)
- Акимов Б А и др. *Письма в ЖЭТФ* **31** 304 (1980)
- Skipetrov E P et al. *J. Cryst. Growth* **210** 292 (2000)
- Акимов Б А и др. *Письма в ЖЭТФ* **29** 11 (1979)
- Akimov B A et al. *J. Low Temp. Phys.* **51** 9 (1983)
- Акимов Б А, Рябова Л И, Чудинов С М *ФТТ* **21** 708 (1979)
- Цидильковский И М, Кулеев И Г, Ляпилин И И *ЖЭТФ* **102** 326, 1652 (1992); *Mycielski J Solid State Commun.* **60** 165 (1986)
- Ivanichik I I et al. *Phys. Rev. B* **61** R14889 (2000)
- Скипетров Е П и др. *Изв. вузов, Сер. Матер. Электр. Тех.* **1** (3) 68 (1998)
- Шейкман М К, Шик А Я *ФТП* **10** 208 (1976)
- Lo I et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 751 (1992)
- Mooney P M *J. Appl. Phys.* **67** (3) R1 (1990); Chadi D J, Chang K J *Phys. Rev. Lett.* **61** 873 (1988)
- Вул Б М и др. *Письма в ЖЭТФ* **29** 21 (1979)
- Akimov B A et al. *Phys. Lett. A* **88** 483 (1982)
- Акимов Б А и др. *Высокочистые вещества* **6** 22 (1991)
- Волков Б А, Воронова И Д, Шотов А П *ДАН СССР* **293** 602 (1987)
- Вул Б М и др. *Письма в ЖЭТФ* **33** 346 (1981)
- Martinez A et al. *J. Appl. Phys.* **57** 1165 (1985)
- Martinez A et al. *J. Appl. Phys.* **58** 4618 (1985)
- Moellmann K-P, Herrmann K H, Enderlein R, in *Proc. of the 16th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, Montpellier, 1982; Physica B* **117/118** 582 (1983)
- Herrmann K H, Moellmann K-P, Wendt M *Phys. Status Solidi A* **80** 541 (1983)
- Лебедев А И, Айткеева Т Д *ФТП* **18** 1964 (1984)
- Троян Ю Г, Сизов Ф Ф, Лакеенков В М *ФТП* **20** 1776 (1986)
- Akimov B A et al. *Semicond. Sci. Technol.* **14** 679 (1999)
- Акимов Б А и др. *ФТП* **35** 524 (2001)
- Akimov B A et al. *Phys. Rev. B* **61** 16045 (2000)

90. Акимов Б А и др. *Письма в ЖЭТФ* **39** 222 (1984)
91. Акимов Б А, Албул А В, Рябова Л И *ФТП* **29** 2158 (1995)
92. Засавицкий И И и др. *ФТП* **21** 1789 (1987)
93. Засавицкий И И, Мацонашвили Б Н, Трофимов В Т *ФТП* **23** 2019 (1989)
94. Засавицкий И И и др. *Письма в ЖЭТФ* **42** 3 (1985)
95. Засавицкий И И и др. *ФТП* **20** 214 (1986)
96. Krotkus A et al. *Solid State Electron.* **26** 605 (1983)
97. St-Onge H, Walpole J N *Phys. Rev. B* **6** 2337 (1972)
98. Кроткус А, Плитникас П, Шимкене И *ФТП* **17** 2180 (1983)
99. Jantsch W, Rozenbergs J, Heinrich H *Solid State Electron.* **21** 103 (1972)
100. Jantsch W, Rozenbergs J, Heinrich H *Solid State Commun.* **17** 1145 (1975)
101. Кроткус А и др. *Лит. физ. сборник* **26** 582 (1986)
102. Акимов Б А, Брандт Н Б, Никифоров В Н *ФТТ* **26** 1602 (1984)
103. Акимов В А et al. *Solid State Commun.* **43** 31 (1982)
104. Happ M, Moellmann K-P *Phys. Status Solidi A* **91** K159 (1985)
105. Herrmann K H et al. *Phys. Status Solidi A* **71** K21 (1982)
106. Herrmann K H, Moellmann K-P *Phys. Status Solidi A* **80** K101 (1983)
107. Акимов Б А, Хохлов Д Р, Чесноков С Н *ФТП* **23** 899 (1989)
108. Абрамян Ю А, Папазян К З, Стафеев В И *ФТП* **24** 1752 (1990)
109. Акимов В А, Албул А В, Богданов Е В *Semicond. Sci. Technol.* **8** S447 (1993)
110. Акимов Б А, Албул А В, Богданов Е В, Ильин В Ю *ФТП* **28** 232 (1994)
111. Вейс А Н, Яфаев Р Р *ФТП* **18** 475 (1984)
112. Вейс А Н, Глебова Е В *Изв. вузов, Сер. Физика* **26** 117 (1983)
113. Драбкин И А и др. *ФТП* **7** 794 (1973)
114. Вейс А Н, Кайданов В И, Немов С А *ФТП* **12** 1599 (1978)
115. Бочарова Т В и др. *ФТП* **15** 175 (1981)
116. Вейс А Н и др. *ФТП* **10** 104 (1976)
117. Lideikis T et al. *Solid State Commun.* **57** 583 (1986)
118. Такаока S, Murase K *J. Phys. Soc. Jpn* **52** 25 (1983)
119. McKnight S W, El-Rayess M K *Solid State Commun.* **49** 1001 (1984)
120. McKnight S W, El-Rayess M K *J. Phys. C* **17** 6893 (1984)
121. Такаока S et al. *Solid State Commun.* **54** 99 (1985)
122. Ishigushi T, Drew H W, in *Proc. of the 17th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, Aug., 1984, San-Francisco, USA Book of Abstracts* (1984) p. 319
123. Акимов Б А и др. *ЖЭТФ* **87** 1349 (1984)
124. Romševic N et al. *Phys. Rev. B* **43** 6712 (1991)
125. Белогорохов А И и др. *ФТТ* **34** 1651 (1992)
126. Romševic N, Porovic Z V, Khokhlov D R *J. Phys: Condens. Mat.* **7** 5105 (1995)
127. Khokhlov D R, Volkov V A, in *Proc. of the 23rd Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, July 21–26, Berlin Vol. 4* (Ed. M Scheffer) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 2941
128. Акимов Б А и др. *Письма в ЖТФ* **6** 1269 (1980)
129. Абдуллин Х А, Лебедев А И *ФТП* **19** 1725 (1985)
130. Абдуллин Х А, Лебедев А И *Письма в ЖЭТФ* **39** 272 (1984)
131. Herrmann K H, Moellmann K-P *Phys. Status Solidi A* **91** K147 (1985)
132. Moellmann K-P, Happ M *Phys. Status Solidi A* **91** K71 (1985)
133. McKnight S W, El-Rayess M K *Semicond. Sci. Technol.* **6** C42 (1991)
134. Chishko V F et al. *Infrared Phys.* **33** 197 (1992)
135. Бушмарина Г С и др. *ФТП* **11** 1874 (1977)
136. Белогорохов А И, Слынько Е И, Хохлов Д Р *Письма в ЖТФ* **18** 30 (1990)
137. Гришечкина С П и др. *ФТП* **25** 677 (1991)
138. Акимов Б А и др. *ФТП* **29** 2015 (1995)
139. Belogorokhov A I et al. *Brasil. J. Phys.* **26** 308 (1996)
140. Волков Б А, Ручайский О М *Письма в ЖЭТФ* **62** 205 (1995)
141. Кайданов В И и др. *ФТП* **24** 144 (1990)
142. Винчаков В Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **43** 384 (1986)
143. Винчаков В Н, Кайданов В И, Рыков С А *ФТП* **15** 2235 (1981)
144. Акимов Б А, Львова Н А, Рябова Л И *ФТП* **30** 1647 (1996)
145. Драбкин И А, Квантов М А, Компанец В В *ФТП* **13** 2064 (1979)
146. Mac W, Story T, Twardowski A *Acta Phys. Pol. A* **87** 492 (1995)
147. Васильев А Н и др. *ЖЭТФ* **114** 1859 (1998)
148. Акимов В А et al., in *Infrared Applications of Semiconductors II: Symp., Dec. –4, 1997, Boston, Mass., USA* (Materials Research Society Symp. Proc., Vol. 484, Ed. D L McDaniel et al.) (Pittsburgh PA: Materials Research Soc., 1998) p. 359
149. Акимов В А и др. *Phys. Status Solidi B* **210** 787 (1998)
150. Акимов Б А и др. *ФТП* **31** 133 (1997)
151. Акимов Б А и др. *ФТП* **23** 668 (1989)
152. Khokhlov D R et al. *Physica B* **177** 491 (1992)
153. де Виссер А и др. *ФТП* **26** 1034 (1992)
154. Khokhlov D R et al. *Solid State Commun.* **82** 759 (1992)
155. Каган Ю М, Кионин К А *Письма в ЖЭТФ* **31** 367 (1980)
156. Литвинов В И, Товстюк К Д *ФТТ* **24** 896 (1982)
157. Панкратов О А, Волков Б А *ЖЭТФ* **88** 164 (1985)
158. Pankratov O A, Volkov V A *Sov. Sci. Reviews Sect. A Phys. Rev.* (Ed. I M Khalatnikov) **9** 355 (1987)
159. Pankratov O A, Povarov P P *Solid State Commun.* **66** 847 (1988)
160. Драбкин И А, Мойжес Б Я *ФТП* **15** 625 (1981)
161. Белогорохов А И и др. *Письма в ЖЭТФ* **72** 178 (2000)
162. Базь А И, Зельдович Я Б, Переломов А М *Расcеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике* 2-е изд. (М.: Наука, 1971) Гл. 1, пп. 3, 4
163. Бете Г *Квантовая механика* (М.: Мир, 1965) с. 191
164. Wolf J, Lemke D *Infrared Phys.* **25** 327 (1985)
165. Haller E E, Hueschen M R, Richards P L *Appl. Phys. Lett.* **34** 495 (1979)
166. Reynolds D B et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-36** 857 (1989)
167. Wu I C et al. *Appl. Phys. Lett.* **58** 1431 (1991)
168. Lambrecht A et al. *Semicond. Sci. Technol.* **8** S334 (1993)
169. Zogg H et al. *Semicond. Sci. Technol.* **6** C36 (1991)
170. Скипетров Е П, Некрасова А Н, Хорош А Г *ФТП* **28** 815 (1994)
171. Акимов Б А, Частное сообщение
172. Акимов В А et al. *Infrared Phys.* **34** 375 (1993)
173. Акимов Б А и др. *Письма в ЖТФ* **14** 731 (1988)
174. Акимов В А, Khokhlov D R *Semicond. Sci. Technol.* **8** S349 (1993)
175. Долженко Д Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **55** 125 (1992)
176. Голубев В Г и др. *ФТП* **11** 1704 (1977)
177. Khokhlov D R et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 2835 (2000)
178. Белогорохов А И и др. *Письма в ЖЭТФ* **63** 342 (1996)
179. Chesnokov S N et al. *Infrared Phys.* **35** 23 (1994)
180. Акимов В А et al. *Solid State Commun.* **66** 811 (1988)

Mixed valence impurities in lead-telluride-based solid solutions

B.A. Volkov

*P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 53, 117924 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 132-6271. Fax (7-095) 135-8583. E-mail: vlk@lpi.ru*

L.I. Ryabova

*Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University,
Vorob'evy Gory, 119992 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 939-1151. Fax (7-095) 932-8876. E-mail: mila@mig.phys.msu.ru*

D.R. Khokhlov

*Physics Department, M.V. Lomonosov Moscow State University,
Vorob'evy Gory, 119992 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 939-1151. Fax (7-095) 932-8876. E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru*

Experimental data on impurity states in narrow-gap semiconductors based on lead telluride are summarized. Theoretical models describing the nontrivial properties of such states are presented. Applications to the design of highly sensitive far-infrared detectors are considered.

PACS numbers: 71.23.An, **71.55.-i**, 85.60.Gz

Bibliography — 180 references

Received 21 November 2001, revised 6 February 2002