

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ПОЛУПРОВОДНИКИ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ
В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА *)***Р. А. Смит*

СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Введение	433
§ 2. Полупроводники группы сернистого свинца; тонкие слои и другие поликристаллические образования	434
§ 3. Полупроводники группы сернистого свинца; монокристаллы	451
§ 4. Другие полупроводники, чувствительные в инфракрасной области	463
§ 5. Сравнение веществ группы сернистого свинца с германием и кремнием	466
§ 6. Теория фотоэлектрических явлений в веществах группы сернистого свинца	467
§ 7. Фотосопротивления как приёмники инфракрасного излучения	474

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

В области инфракрасной спектроскопии за последние тридцать лет и особенно после того, как было понято её значение для органической химии, были достигнуты выдающиеся успехи. Несмотря на это, с начала нашего столетия и до самого недавнего времени очень мало было сделано в отношении развития приёмников инфракрасного излучения для области длин волн от $\sim 1,5$ до $\sim 10 \mu$ (представляющей для нас здесь наибольший интерес). За этот период были созданы приёмники, пригодные для ближайшей инфракрасной области ($\sim 0,75 \div 1,5 \mu$), широко используемые также и для регистрации видимого излучения (сернисто-таллиевые фотосопротивления, кислородно-серебряно-цезиевые фотоэлементы) и несколько сдвинута в длинноволновую часть спектра граница чувствительности фотографических материалов. Но вплоть до появления сернисто-свинцовых фотосопротивлений, для длин волн, превышающих $\sim 1,5 \mu$, не существовало иных

*) Advances in Physics 2, 321, 1953, перевод Н. С. Хлебникова.

методов обнаружения и измерения радиации, кроме тепловых, со свойственными им недостатками низкой отдачи и большой инерционности.

Сернисто-свинцовое фотоспротивление существенно, приблизительно до 4μ , расширило область спектра, доступную фотозлектрической регистрации, а в самое последнее время теллуристо- и селенисто-свинцовые фотоспротивления сдвинули этот предел почти до 10μ . Применение новых приёмников дало сильный толчок развитию инфракрасной спектроскопии.

Обзор последних работ по солнечному спектру дал Гольдбарг¹, статья которого хорошо иллюстрирует применение новых методов с использованием фотоспротивлений из PbS.

Недавно опубликованные работы Томпсона и его сотрудников^{2, 3} по тонкой структуре инфракрасных спектров ясно показывают, что может быть достигнуто с помощью приёмников из PbTe. Помимо уменьшения времени установления до нескольких микросекунд, использование этих приёмников позволяет получить по меньшей мере стократное повышение чувствительности по сравнению с тепловыми индикаторами (см. § 7.2). Именно эти обстоятельства — увеличение чувствительности и уменьшение постоянной времени — привели к большим успехам в области инфракрасной спектроскопии за последнее время.

Популярный обзор развития аппаратуры для инфракрасной спектроскопии за последние пятьдесят лет и, в частности, новых фотоспротивлений был дан Стронгом⁴. Подробные обзоры по новой измерительной технике и типам спектров, исследованных до 1947 г., были опубликованы в 1948 г. Вильямсом⁵, а также Сезерлендом и Ли⁶. Настоящий обзор посвящён новым приёмникам, как таковым, и физике полупроводников, но не вопросам их применения.

§ 2. ПОЛУПРОВОДНИКИ ГРУППЫ СЕРНИСТОГО СВИНЦА; ТОНКИЕ СЛОИ И ДРУГИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Полупроводники, обладающие фоточувствительностью в инфракрасной области спектра, такие, как PbS, образуют весьма интересную группу полупроводников и заслуживают основательного изучения независимо от того, что они используются в качестве материалов для изготовления фотоспротивлений. Они представляют интересный контраст по отношению к элементарным полупроводникам (например, германий и кремний), хотя во многих отношениях сходны с ними, в частности, обладают сравнительно узкой полосой запрещённых значений энергии между заполненной зоной и зоной проводимости. Как и элементарные полупроводники, они могут иметь проводимость p - и n -типов, но отличаются от первых своими оптическими свойствами.

До недавнего времени эти вещества можно было изучать только в поликристаллической форме, если не считать весьма нечистых образцов естественного свинцового блеска (галенита). Поскольку эти

материалы использовались в фотоэлементах в виде возогнанных или химически осаждённых тонких слоёв, то в большинстве ранних работ исследовались именно поликристаллические образцы. Одним из главных преимуществ тонких слоёв, как объекта исследований, является то, что они с лёгкостью допускают введение и извлечение примесей путём воздействия на материал соответствующей газообразной среды.

Основными характеристиками любого полупроводника являются ширина ΔE запрещённого энергетического промежутка между заполненной зоной и зоной проводимости, а также природа, плотность и распределение примесных уровней между этими зонами в зависимости от температуры. Кроме того, весьма интересно знать подвижность электронов и дырок, а также их эффективную массу. Измерения, которые могут быть выполнены для получения этих сведений в случае возогнанных слоёв, весьма ограничены, и надо сказать, что в этом направлении было сделано весьма мало до тех пор, пока не стало возможным получение чистых монокристаллов. Некоторые особенности, установленные при исследовании поликристаллических образцов, представляют интерес, почему мы и рассмотрим кратко соответствующие измерения.

До самого недавнего времени основным методом исследования являлось изучение изменения сопротивления и термоэлектродвижущей силы в зависимости от температуры. Предполагая, что подвижность носителей изменяется с температурой T не слишком быстро, следует ожидать, что сопротивление R будет изменяться, как

$$R \approx A \exp \left(\frac{\varepsilon}{2kT} \right). \quad (1)$$

В случае собственной проводимости ε соответствует ширине запрещённого промежутка ΔE между заполненной зоной и зоной проводимости, в случае примесной проводимости ε приблизительно соответствует глубине уровней примеси под зоной проводимости (проводимость n -типа) или над заполненной зоной (проводимость p -типа). Ранние измерения зависимости сопротивления от температуры имели целью определить указанным путём ΔE . Знак термоэлектродвижущей силы обычно рассматривался как указание на преобладающий тип проводимости. С такой процедурой связан ряд трудностей. В настоящее время хорошо известно, что знак термо-эдс не является надёжным индикатором характера проводимости, вследствие чего не существует убедительного способа определить по данным прежних измерений, что именно означает величина ε , полученная из уравнения типа (1). Имеется также достаточно данных, свидетельствующих о том, что в основном изменение сопротивления возогнанных слоёв с температурой обусловлено наличием барьеров между мелкими кристаллами, образующими такой слой (этот вопрос будет рассмотрен ниже). Во избежание этого затруднения опыты проводились не только с тонкими плёнками, но на массивных поликристаллических образцах

и с кристаллами естественного PbS. Кристаллы, имевшиеся в распоряжении первых исследователей, повидимому, содержали большое количество загрязнений и давали резко различные результаты. Когда данные таких измерений изображались графиком $\ln R$ в функции от $1/T$, то прямая линия, ожидаемая согласно уравнению (1), вообще не получалась. Получались кривые с положительным наклоном, соответствующим значениям ϵ , в пределах от 0,3 эв до нуля, причём для некоторых образцов наклон становился даже отрицательным. Наклон можно было изменять в широких пределах значений путём различной обработки, включая прокаливание в кислороде или в вакууме. Эти ранние работы, особенно работы Бауэра⁷, Эйзенманна⁸ и Хинтенбергера⁹, установили, что вещества группы, образуемой PbS, PbTe и PbSe, являются полупроводниками, могущими существовать в виде образцов, принадлежащих как к *n*-, так и к *p*-типам, что можно осуществлять переход от одного типа проводимости к другому путём надлежащей обработки, а также что они могут вести себя как полуметаллы. Однако никаких надёжных данных о величине ΔE получено не было, хотя считалось, что для PbS она составляет около 0,3 эв (см. 3.2).

Измеряя, кроме того, постоянную Холла при комнатной температуре, Хинтенбергер⁹ получил значения для подвижности носителей. Эти величины колебались от 50 до 1 см/сек на в/см. Как теперь известно, эти величины в 20—1000 раз меньше значений подвижности, найденных для этих веществ в монокристаллической форме (см. 3.2). Эти ранние работы были рассмотрены Чезмером и Путли¹⁰, предположившими, что изменение сопротивления с температурой в поликристаллических образцах и особенно в тонких слоях является преимущественно следствием изменения сопротивления контактов между отдельными кристалликами, в то время как изменение сопротивления самих кристаллов относительно невелико. Этими авторами было также обнаружено, а в дальнейшем подтверждено исследованиями, проведёнными с монокристаллами, что менее чистые (массивные) образцы ведут себя как полуметаллы, но не как полупроводники, т. е. обладают положительным температурным коэффициентом сопротивления.

2.1. Структура тонких слоёв

Новейшие исследования возогнанных слоёв привели к лучшему пониманию их природы. При рассмотрении в сильный микроскоп слоёв, используемых в фотосопротивлениях (имеющих в среднем толщину около 1 μ), они выглядят, как ряд «островков», образованных мелкими кристаллами размером в большинстве случаев от 1 до 0,1 μ . Это было подтверждено электронографическими измерениями, выполненными Уилменом¹¹. Образующие слой кристаллы имеют параметры решёток чистых PbS и др. в пределах точности измерений. Интересное наблюдение, которое может иметь большое значение для

теории фотопроводимости таких слоёв, состоит в том, что в слоях, обработанных кислородом, появляются следы соединения $PbO \cdot PbSO_4$. Измерения, выполненные в университете Пардью, подтверждают это и указывают, что образование $PbO \cdot PbSO_4$ имеет место только на поверхности кристаллов, поскольку это соединение обнаруживается на электронограммах и отсутствует на рентгенограммах *).

2.2. Сопротивление тонких слоёв

По установлении поликристаллической структуры таких слоёв представляется желательным выяснить, какую роль при определении зависимости сопротивления слоёв от температуры играет сопротивление контактов между кристаллами. Для этого Чезмером¹² были проведены измерения сопротивления слоёв различных типов при частотах до 60 *Мгц*, показавшие, что при частотах свыше 100 *кГц* сопротивление слоёв быстро падает, достигая более или менее устойчивого значения при частоте около 60 *Мгц*. Аналогичные измерения были проведены на PbS Коломийцем¹³. Эти результаты были истолкованы в том смысле, что при высоких частотах сопротивление межкристаллических контактов шунтируется их собственной ёмкостью, так что остаточное сопротивление представляет собой сопротивление массивного материала, образующего слой. Если это так, то следует считать, что материал слоя как таковой обуславливает менее 1% полного сопротивления слоя постоянному току. Оказалось, далее, что температурный коэффициент сопротивления уменьшается с ростом частоты и даже может изменить знак и стать положительным, тогда как при измерениях на постоянном токе он отрицателен. Всё это как будто указывает на то, что межкристаллические барьеры ответственны за большую часть температурных изменений сопротивления. Из этого в свою очередь следует, что уравнение (1) вместе с соответствующими графиками в случае таких слоёв не может дать сведений относительно величины ΔE , равно как и о распределении примесных уровней в массивном материале.

Указанная интерпретация, однако, была подвергнута критике Риттнером и Грейсом¹⁴, показавшими, что значительного понижения сопротивления таких слоёв при высоких частотах следует ожидать уже вследствие наличия распределённой ёмкости плёнки. Недавние измерения Гемфри, Лэммиса и Скэнлона¹⁵ при частотах до 200 *Мгц* показали, что для объяснения изменения сопротивления с частотой необходимо учитывать и распределённую и межкристаллические ёмкости.

Существуют, однако, и другие данные, свидетельствующие о наличии межкристаллических барьеров. Так, например, Симпсон¹⁶ показал, что если возогнанный слой сжать или растянуть на 0,01%, получается обратимое понижение или повышение сопротивления при-

*) Частное сообщение д-ра Ларк-Горовица.

близительно на 5%. В предположении, что расстояние между кристалликами является линейной функцией температуры и что прохождение электронов сквозь межкуристаллические барьеры обусловлено туннельным эффектом, он получил теоретическое выражение для изменения сопротивления слоя с температурой, весьма хорошо согласующееся с его наблюдениями. Сходная модель, в которой проводимость между кристаллами имеет место вследствие теплового возбуждения, обсуждалась Чезмером и Путли¹⁰. Этим путём им удалось объяснить температурные изменения сопротивления для большого числа возгонных слоёв.

В том что ббльшая часть сопротивления возгонных плёнок, по крайней мере при комнатной и более низких температурах, обусловлена межкуристаллическими контактами — вряд ли можно сомневаться, поскольку, помимо приведённых, имеется много и других подтверждающих этот взгляд данных. Например, Старкевич, Сосновский и Симпсон¹⁷ наблюдали отчётливые эффекты выпрямления в результате «поляризации» возгонных слоёв пропусканием через них тока при температурах около 250°С. При обследовании таких слоёв световым зондом наблюдаются также явно выраженные фотогальванические эффекты, произвольным образом изменяющиеся от точки к точке (Сосновский, Сул и Старкевич¹⁸). Существуют также убедительные доказательства, полученные в результате изучения фотопроводимости таких слоёв (см. ниже). Что касается природы этих контактов, то она всё ещё не выяснена. Этот вопрос обсуждён в 6.1.

Когда слой чистого PbS толщиной около 1 μ получен возгонкой в высоком вакууме, то он имеет сравнительно низкое сопротивление, соответствующее удельному сопротивлению массивного материала, т. е. около 0,01 ом/см (при комнатной температуре). При введении следов кислорода сопротивление возрастает чрезвычайно быстро вплоть до 1000-кратного, что может быть обусловлено образованием межкуристаллических контактов с высоким сопротивлением. Дальнейшее прокачивание плёнки в кислороде обычно ведёт к дальнейшему повышению сопротивления, а затем при некоторых условиях — к понижению его. Этот процесс исследовали Сосновский, Старкевич и Симпсон¹⁹, а также Шварц²⁰. Первые показали, что при некоторых условиях слой, имевший сначала проводимость *n*-типа (по данным измерений термо-эдс), постепенно приобретает проводимость типа *p*; при этом сопротивление слоя проходит через максимум, когда термо-эдс проходит через нуль. Это не всегда случается, и окисление слоя может сопровождаться непрерывным возрастанием сопротивления. Влияние кислорода на сопротивление плёнок PbS было исследовано также Эренбергом и Гиршем²¹ с помощью установки, допускавшей столь быстрое изменение температуры образцов, что изменения структуры их за время измерений не могли иметь места. При интерпретации результатов своих измерений эти авторы полностью игнорировали влияние межкуристаллических барьеров. Совсем недавно путём непо-

средственного сравнения монокристаллов и спечённых поликристаллических образцов PbS Путли²² показал, что, за исключением области высоких температур (выше 600° К), измерения температурного хода сопротивления дают весьма различные результаты. Эта работа, повидимому, окончательно устанавливает, что (за исключением области высоких температур) межкристаллические контакты играют важную роль в температурных изменениях сопротивления рассматриваемых слоёв.

2.3. Измерения постоянной Холла для возогнанных слоёв

С тех пор как Хинтенбергер⁹ впервые произвёл определение постоянной Холла электрометрическим методом и установил, что подвижность электронов и дырок в возогнанных слоях PbS и других веществ имеет порядок 1—50 см/сек на в/см, в направлении таких исследований до самого последнего времени было сделано очень мало. Метод, применённый Хинтенбергером, мало пригоден к высокоомным слоям, и, кроме того, пользуясь им, трудно избежать других термомагнитных эффектов. Метод переменного тока, позволяющий устранить некоторые из этих затруднений, недавно был использован Лотропом²³ и Халворсеном²⁴. Другой метод был разработан Расселом и Уэлингом²⁵. Он основан на применении разных частот для магнитного поля и тока, проходящего через образец, причём холловская разность потенциалов наблюдается на суммарной или разностной частоте. Эти новые измерения показали, что плёнки могут быть переведены из *n*-типа в *p*-тип и обратно путём обработки в кислороде и в вакууме, а также что они могут изменять тип проводимости в зависимости от температурного режима. Определение подвижностей дало величины того же порядка, что и в измерениях Хинтенбергера. Интерпретация этих измерений затруднительна вследствие влияния межкристаллических барьеров. Однако Путли²⁶ показал недавно, что поликристаллические спечённые образцы дают значения постоянной Холла, близкие к значениям, полученным для монокристаллов сравнимой степени чистоты. Есть основания надеяться, что измерения постоянной Холла для возогнанных слоёв могут дать ценные сведения относительно свойств кристаллов, образующих слой, тогда как измерения сопротивления, как мы это видели выше, вряд ли могут быть полезны в этом отношении.

2.4. Измерения сопротивления и постоянной Холла для массивных поликристаллических образцов

Со времени первых измерений сопротивления и постоянной Холла, выполненных Бауэром⁷, Эйзенманном⁸ и Хинтенбергером⁹ на поликристаллических образцах, полученных охлаждением расплава, до последнего времени было сделано очень мало. Ранние измерения

показали, что такие образцы обладают гораздо меньшим удельным сопротивлением при комнатной температуре, чем возогнанные слои, а именно — порядка $0,1 \div 0,001 \text{ ом} \cdot \text{см}$. В некоторых случаях эти образцы имеют отрицательные температурные коэффициенты сопротивления и могут обладать проводимостью как n -, так и p -типов, как это следует из измерений постоянной Холла.

Наряду с этим часто наблюдались и положительные температурные коэффициенты сопротивления, так что одно время стоял вопрос, действительно ли эти вещества как таковые являются полупроводниками в массе (так как наблюдаемые случаи отрицательных температурных коэффициентов могли быть обусловлены свойствами межкристаллических барьеров). В настоящее время известно, что такое поведение характерно для образцов с примесями и что чистые образцы ведут себя действительно, как полупроводники. То обстоятельство, что из наклона кривых зависимости $\ln R$ от T^{-1} , получаемых в таких измерениях, не удавалось получить отчётливых данных о собственной проводимости, как это понятно теперь, также являлось следствием недостаточной чистоты исследованных образцов. Первые ясные данные о собственной проводимости материалов этой группы были получены Чезмером и Путли¹⁰ для PbTe. Эти авторы исследовали температурные изменения сопротивления и определяли постоянную Холла для ряда поликристаллических образцов высокой степени чистоты в диапазоне температур от 1000 до 300° К, причём исследовались образцы, имевшие (при комнатной температуре) как тот, так и другой тип проводимости. При температурах ниже 600° К сопротивление и постоянная Холла сильно менялись от образца к образцу, но при более высоких температурах для всех образцов получались почти одинаковые значения. Кривые температурных изменений проводимости σ и постоянной Холла R показаны на рис. 1 и 2. Части кривых, относящиеся к высоким температурам, были истолкованы как обусловленные собственной проводимостью. В этом интервале температур и сопротивление и постоянная Холла обратно пропорциональны n_e — числу электронов проводимости, которое практически равно числу дырок. Поскольку согласно Мотту и Гэрни²⁷

$$n_e \cong \text{const} \cdot T^{3/2} \exp \left(- \frac{\Delta E}{2kT} \right), \quad (2)$$

постольку наклон логарифмической прямой даёт ΔE . Из рис. 1 и 2 можно видеть, что наклоны обеих кривых в области высоких температур действительно почти постоянны. Кривая для постоянной Холла приводит к величине $\Delta E = 0,6 \text{ эв}$. То, что это значение приблизительно верно, было подтверждено измерениями на монокристаллах (см. 3.2). Кроме того, Путли²⁸ показал недавно, что в области температур, соответствующей собственной проводимости, спечённые образцы PbS дают приблизительно такое же значение ΔE , как и монокристаллы. Однако значения сопротивления при более низких температу-

рах весьма различны для этих двух типов образцов. Таким образом, оказывается, что измерения сопротивления, выполненные на поликристаллических образцах, могут дать результаты, вводящие в заблуждение. К счастью, измерения постоянной Холла для обоих типов образцов приводят к почти тождественным результатам, и можно

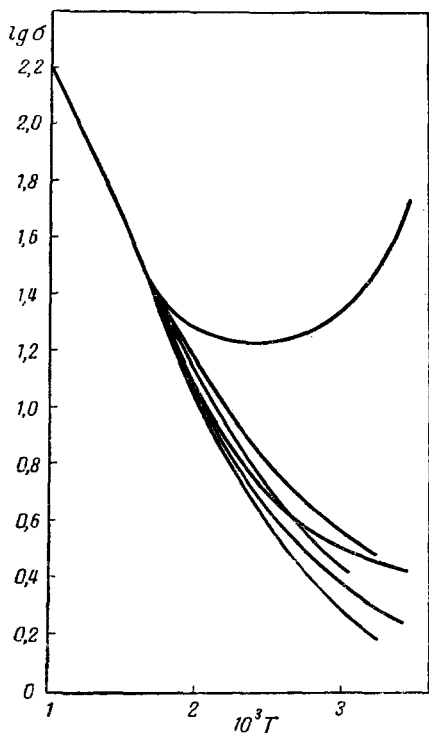


Рис. 1. Проводимость PbTe (σ дано в $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, T — в $^{\circ}\text{K}$).

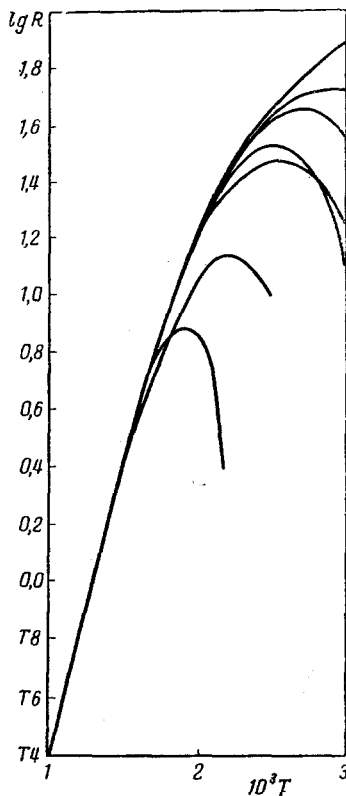


Рис. 2. Постоянная Холла для PbTe (дано в $\text{см}^3/\text{кул}$, T — в $^{\circ}\text{K}$).

думать, что они дают более надёжное значение ΔE . Следует отметить, что значение ΔE , полученное из рис. 1, несколько отличается от значения, полученного из рис. 2, что, вероятно, обусловлено изменением подвижности с температурой (которое входит в изменение сопротивления как эффект первого порядка). Это обстоятельство даёт ещё одно основание ожидать более надёжного значения ΔE от измерений постоянной Холла. Для PbS ΔE , найденное указанным способом, составляет около 1,2 эв (более подробно об измерениях на монокристаллах см. 3. 2). Мы можем также отметить здесь, что для PbSe $\Delta E = 0,5$ эв.

Постоянная Холла для области температур, соответствующей собственной проводимости, оказывается отрицательной. Это показывает, что проводимость обусловлена преимущественно электронами, откуда следует, что подвижность электронов больше подвижности дырок, поскольку в этой области температур числа тех и других почти одинаковы. Величины подвижности, найденные по этим опытам, порядка 1000 см/сек на $v/\text{см}$, т. е. оказываются в $100-1000$ раз больше получаемых из опытов со слоями, полученными возгонкой.

2.5. Поглощение тонких слоёв в инфракрасной области спектра

Другим методом для получения данных относительно величины запрещённого интервала энергий ΔE и, возможно, распределения примесных уровней является наблюдение спектра поглощения соответствующего полупроводника. Этот метод, хотя он представляется полезным в отношении подтверждения данных, полученных посредством электрических измерений (см. выше), сам по себе не может дать однозначных результатов вследствие невозможности установить точно, какой электронный переход связан с данной полосой или данной границей поглощения. Как и у большинства полупроводников, оптическое поглощение веществ группы PbS в видимой и близкой инфракрасной области очень велико (показатель поглощения $10^5-10^6 \text{ см}^{-1}$). Поэтому большинство измерений для этих участков спектра было выполнено на возогнанных или химических осаждённых слоях толщиной порядка $0,1-10 \mu$. Наиболее обширные измерения были проделаны Гибсоном²⁹, который исследовал поглощение в слоях PbS, PbSe и PbTe, приготовленных различными способами. Он исследовал также зависимость поглощения от температуры.

Спектр поглощения типичного слоя PbS при комнатной температуре показан на рис. 3. Можно видеть, что с уменьшением длины волны в области около $1,0 \mu$ поглощение быстро растёт и достигает значения порядка 10^6 см^{-1} в близком ультрафиолете. Этот «край» полосы поглощения связывают с переходами электронов из заполненной зоны в зону проводимости. Если это действительно так, — а большие значения коэффициента поглощения подтверждают это, — то значение ΔE должно соответствовать энергии кванта около $1,2 \text{ эв}$. Получить точную величину ΔE из результатов измерений такого рода всегда затруднительно, так как граница поглощения редко бывает резкой. Тем не менее, указанное значение хорошо совпадает со значением $1,2 \text{ эв}$, найденным Путли из измерений постоянной Холла и проводимости (см. 2.4).

К длинноволновому концу края поглощения примыкает длинный «хвост», простирающийся до 6μ , с относительно высоким коэффи-

циентом поглощения порядка 10^4 см^{-1} . За пределами 6μ поглощение много меньше, но эксперименты такого рода не могут дать его величины. Следует признать, что до сих пор не было дано действительно удовлетворительного объяснения поглощению в этой области спектра, которое, как мы увидим ниже, не может быть связано ни с переходами, ведущими к фотопроводимости, ни с любыми другими известными переходами. Кроме того, оказывается, что такое поглощение почти отсутствует у монокристаллов (см. 3.3). Возможно, что оно обусловлено рассеянием излучения микрокристаллами, образующими слой.

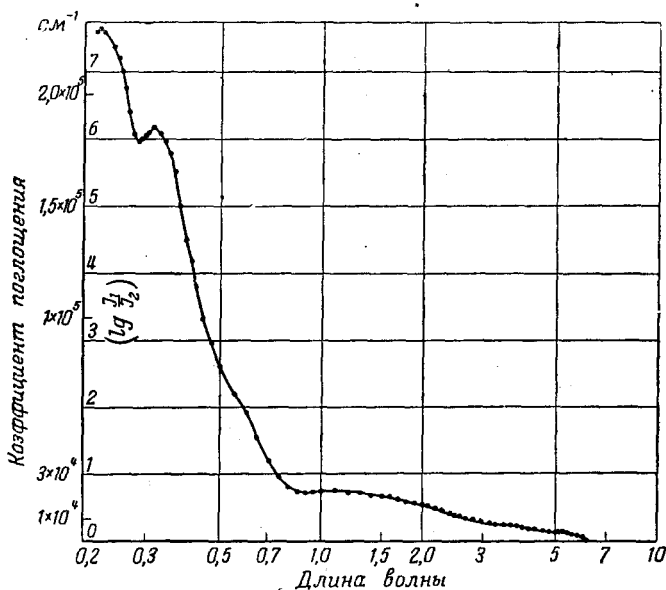


Рис. 3. Спектр поглощения химически осаждённого слоя PbS.

При понижении температуры граница поглощения, лежащая около 1μ , несколько смещается в сторону длинных волн, причём степень смещения соответствует изменению энергии около $5 \cdot 10^{-4} \text{ эв}/^\circ\text{К}$. В то же самое время граница «хвоста» перемещается в сторону коротких волн и при температуре 77° К подходит почти к 3μ (рис. 4).

Весьма сходные кривые оптического поглощения и его температурных изменений были найдены для слоёв PbSe и PbTe. В случае этих материалов начало края поглощения выражено не столь отчётливо, как у PbS. Оно лежит в области около $1,5\text{--}2 \mu$, что соответствует энергии квантов $0,8\text{--}0,6 \text{ эв}$, т. е. оказывается несколько выше значений, найденных Путли (см. 3.2), но всё же достаточно близкими к последним для того, чтобы можно было считать, что

оптическое поглощение, связанное с краями полос, и в этих случаях соответствует переходам из заполненной зоны в зону проводимости. Для PbSe и PbTe длинноволновые «хвосты» простираются

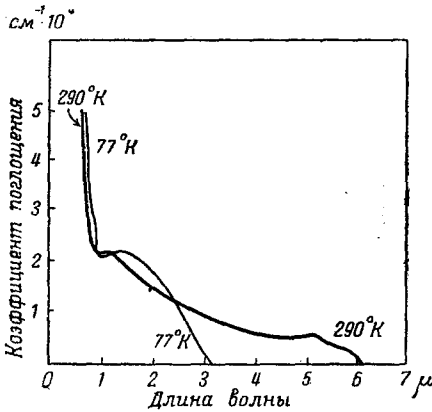


Рис. 4. Изменения поглощения слоя PbS с температурой.

далее 12μ , причём для наиболее чистых образцов поглощение в хвостах характеризуется весьма высокими коэффициентами — до 10^5 см^{-1} . При введении в такие слои кислорода (путём прокалывания в соответствующей атмосфере) поглощение в «хвостах» уменьшается, но не более чем приблизительно до половины своего максимального значения. Эта обработка не оказывает, однако, влияния на поглощение в области коротковолновой стороны

границы поглощения. Здесь следует отметить, что в указанных слоях при длинах

волн, соответствующих длинноволновой границе фотопроводимости, изменений поглощения не наблюдалось (см. 2.6).

2.6. Фотопроводимость тонких слоёв

Вследствие большого практического значения, которое имеет фотопроводимость веществ группы PbS под действием инфракрасного излучения, это свойство изучалось больше, чем все прочие. При всём том необходимо признать, что в результате таких исследований мы весьма мало узнали об основных свойствах этой группы полупроводников.

Ранние работы, проводившиеся в Германии и США, показали, что эти вещества уникальны в том отношении, что они обнаруживают весьма отчётливую фотопроводимость при много более длинных волнах, чем любой другой из известных фотопроводников. Было известно, например, что PbS является фотопроводящим примерно до $3,5 \mu$ при комнатной температуре и приблизительно до $4,5 \mu$ при температуре жидкого воздуха. Предполагалось, что PbTe и PbSe фоточувствительны приблизительно до 6μ (при температуре жидкого воздуха). В течение последних лет было проведено значительно более подробное изучение фотопроводимости этих веществ для широкого интервала температур. Результаты, найденные для PbS, PbTe и PbSe, будут приведены ниже.

2.6.1. Фотопроводимость PbS. Наиболее обширные недавние исследования фотопроводимости PbS были выполнены Мос-

сом^{30, 31}. На рис. 5 показан ход кривой спектральной чувствительности для равноэнергетического спектра. Основная особенность приведённых кривых состоит в том, что при длинах волн, превышающих некоторую величину, отдача быстро падает, но, тем не менее, нельзя указать такого значения λ , где отдачу можно было бы считать равной нулю. Практически для некоторого значения длины волны фотопроводимость становится необнаружимой, но это определяется, однако, лишь свойствами измерительного устройства, предел чувствительности которого определяется флуктуационными шумами и может быть понижен путём сужения полосы пропускания частот.

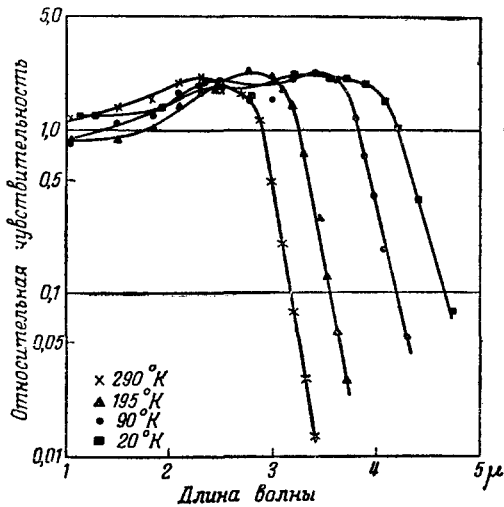


Рис. 5. Спектральная отдача PbS при разных температурах.

Если строить зависимость чувствительности от длины волны в полулогарифмическом масштабе, как это сделано на рис. 5, то спадающая часть кривой оказывается почти линейной. Это обстоятельство весьма характерно для таких кривых, и если оно не имеет места, то это означает обычно недостаточную чувствительность устройства для правильного снятия кривой. Желательно иметь возможность установить определённую «длинноволновую границу» чувствительности для фотопроводимости. Для этого предлагались различные методы, но наиболее распространённым в настоящее время является определение этой величины, предложенное Моссом³², согласно которому за длинноволновую границу принимается то значение длины волны, при котором отдача падает до половины максимального значения (перед началом спада кривой). Эта длина волны обозначается, как $\lambda_{1/2}$, и согласно Моссу имеет определённый физический смысл с точки зрения сопоставления значений

различных видов энергий, связанных с переходами, ведущими к фотопроводимости.

На рис. 5 видна также другая весьма характерная особенность зависимости отдачи от длины волны. По мере понижения температуры длинноволновая граница сдвигается в сторону длинных волн, что противоположно соответствующим изменениям, наблюдаемым для большинства других фотопроводников. Установлено, что этот сдвиг в широком интервале температур соответствует изменению энергии, равному $4,7 \times 10^{-4}$ эв/°К.

Одно время думали, что значение $\lambda_{1/2}$ сильно зависит от степени чистоты фотопроводящего слоя³³. Однако опыт, накопленный в области чувствительных слоёв, используемых в качестве фотосопротивлений, показывает, что чистота материала влияет на $\lambda_{1/2}$ мало. Теперь принято считать, что некоторые резкие изменения $\lambda_{1/2}$, наблюдавшиеся ранее, имели место вследствие того, что фотопроводимость вблизи этого значения длины волны оказывается ниже уровня, доступного для обнаружения, оставаясь высокой при более коротких волнах. Указанное явление наблюдается в слоях, которые были либо недостаточно очувствлены кислородом (или путём другой обработки), либо сильно окислены. Так, например, кривые фоточувствительности, опубликованные недавно для весьма различных слоёв, включая полученные возгонкой (Кларк и Кэшмен³⁴) и химически осаждённые (Истмен Кодак Ко.³⁵, Милвер и Уотс³⁶), обнаруживают большое сходство с результатами Мосса. В настоящее время обычные значения для $\lambda_{1/2}$ у PbS составляют 2,9 μ при комнатной температуре и 3,75 μ при температуре жидкого воздуха.

Интересной особенностью кривых спектральной чувствительности современных фотосопротивлений является то, что они спадают от максимума в сторону коротких волн непрерывно и медленно. Если такую кривую строить, относя отдачу не к единице энергии, а к одному кванту, то эта часть кривой обнаруживает почти горизонтальный ход, начиная от длин волн около 1 μ и до самого начала быстрого спада за максимумом. Имеются также некоторые данные (см. 7.4), свидетельствующие о том, что квантовый выход для этой области близок к единице. В настоящее время надёжно установлено, что слои, обнаруживающие указанные выше свойства, особенно высокую фоточувствительность в указанных пределах, можно получить только после соответствующей обработки, например путём прокаливания в кислороде при низком давлении. О деталях процесса изготовления фотосопротивлений опубликовано очень мало сведений. Известно, однако, что при изготовлении фотопроводящих слоёв в различных лабораториях и на производствах применяются существенно различающиеся друг от друга способы.

При изготовлении фоточувствительных слоёв в настоящее время используются два основных метода: возгонка в вакууме или в ки-

слороде при низком давлении с последующим прокаливанием в кислороде при низком же давлении (Кэшмен³⁷, Сосновский, Старкевич и Симпсон¹⁹) и химическое осаждение (Кицинский³⁸) в присутствии окислителя. При возгонке использовался также электрический разряд (Шварц²⁰).

Если слой PbS наивысшей возможной чистоты возгоняется в вакууме, более высоком, чем 10^{-6} мм рт. ст., то его чувствительность оказывается малой или вовсе отсутствует. Это указывает на то, что высокая фоточувствительность таких слоев обусловлена вторичными процессами. Тем не менее, то обстоятельство, что длинноволновая граница чувствительности является характерной для самого основного материала, означает, видимо, что и первичный процесс также играет свою роль. Этот вопрос будет рассмотрен в 6.1. Представляется, что роль обработки слоя кислородом состоит как бы в выявлении основного эффекта.

На роль вторичных процессов в фотопроводимости указывает также тот факт, что скорость изменения фотопроводимости при резких изменениях интенсивности облучения слоя меняется в широких пределах в зависимости от обработки. Для слоев, нанесенных испарением, постоянные времени при комнатной температуре могут меняться в зависимости от обработки от одной-двух до нескольких сот микросекунд. Для химически осажденных слоев постоянные времени обычно больше и лежат в пределах от нескольких сот до тысяч микросекунд (см. § 7). Ряд опытов по исследованию зависимости постоянной времени от различных факторов для слоев PbS был выполнен Гибсоном²⁹. Он нашёл, что ход затухания фотопроводимости обычно определяется двумя экспонентами, дающими соответственно быстрое начальное спадание и следующее за ним более медленное затухание. Практически важной является первая из соответствующих постоянных времени. Гибсон обнаружил, что она весьма заметно меняется в зависимости от температуры. Ниже определённой температуры, характерной для каждого слоя, но обычно близкой к 200° К, начальная постоянная времени изменяется мало. При более высоких температурах, однако, она быстро уменьшается с ростом температуры, почти следуя экспоненте. Значение этого обстоятельства для теории фотопроводимости будет указано ниже (6.1). Гибсон установил также, что постоянная времени начинает быстро уменьшаться, когда текущий через слой ток превышает некоторое определённое значение, равно как и при интенсивном облучении слоя.

Гибсон³⁹, а также Чезмер и Гибсон⁴⁰ наблюдали ряд других, интересных явлений, связанных с фотопроводимостью. Было найдено например, что если слой PbS приобрёл ярко выраженную проводимость *p*-типа в результате прогрева в парах серы или в кислороде, вследствие чего он утратил свою нормальную фоточувствительность к инфракрасному излучению, то его можно снова сделать фотопро-

волящим под действием инфракрасных лучей, освещая в течение некоторого времени видимым светом при температуре 90°K . При таком освещении сопротивление слоя непрерывно понижается. Свет, необходимый для создания этого эффекта, должен иметь длины волн меньше, чем соответствующая граница поглощения ($\sim 1,1\ \mu$), которая, как полагают, соответствует переходу электронов из заполненной зоны в зону проводимости. Если такой слой находится при температуре 90°K , то эта индуцированная фоточувствительность с течением времени уменьшается медленно, но если его нагреть до комнатной температуры, она исчезает быстро.

2.6.2. Фотопроводимость PbTe . Путём обработки кислородом полученные возгонкой слои PbTe , так же как и слои PbS , могут быть сделаны фотопроводящими. Спектральная чувствительность таких слоёв также была исследована Моссом^{30, 41}. Кривые

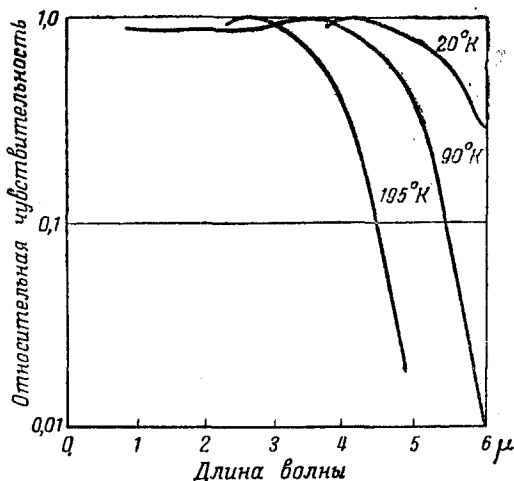


Рис. 6. Спектральная отдача PbTe при разных температурах.

спектральной чувствительности для них подобны получаемым для PbS с тем отличием, что значение $\lambda_{1/2}$ при данной температуре смещено в сторону более длинных волн (рис. 6). Существенно отличные результаты получили Симпсон, Сезерленд и Блэквелл⁴², а также Симпсон и Сезерленд⁴³, которые пытались устранить кислород из исследованных ими слоёв. Это, однако, невозможно без применения весьма совершенной вакуумной техники. Большой опыт работы в НИИР*) с чувствительными фотосопротивлениями из PbTe

*) Научно-исследовательский институт радиосвязи Министерства снабжения (Telecommunications Research Establishment, Ministry of Supply).

показал, что для хорошо очувствлённых слоёв, обработанных кислородом, всегда получаются кривые, аналогичные кривым Мосса. Кривые, недавно опубликованные Кларком и Кэшменом³⁴, имеют такую же форму. Подобно кривым для PbS, они дают резкое линейное спадание (в полулогарифмическом масштабе), начиная с некоторого значения длины волны. Если строить зависимость спектральной отдачи для равноэнергетического спектра, то в сторону коротких волн кривая обнаруживает медленное спадание. Однако отдача на квант остаётся почти неизменной вплоть до начала быстрого спада кривой. Значение $\lambda_{1/2}$ для PbTe при 90° К равно около 4,75 μ , а скорость сдвига в сторону длинных волн по мере понижения температуры соответствует изменению энергии около $5,0 \times 10^{-4}$ эв/°К. PbTe отличается от PbS тем, что при комнатной температуре он имеет весьма низкую отдачу, и для получения заметной чувствительности оказывается необходимым охладить слой твёрдой углекислотой. PbTe исследовался только в виде возогнанных слоёв; не было описано никаких химических способов получения их. Постоянные времени для фотопроводимости в слоях PbTe не были изучены столь широко, как в случае PbS. Однако поведение тех и других весьма сходно. Измерения Сканлона, Петрица и Леммиса⁴⁴ показали наличие двойной постоянной времени, подобно тому как это было установлено Гибсоном⁴⁵ для PbS.

2.6.3. Фотопроводимость PbSe. Как прежние работы (см. Сезерленд и Ли⁶), так и некоторые измерения, выполненные за последние годы, показывали, что, повидимому, длинноволновая граница фотопроводимости PbSe — та же, что и для PbTe, или лежит при несколько меньших длинах волн. Это как раз то, чего и следовало ожидать, поскольку селен расположен в периодической таблице между S и Te. Опыты с PbSe велись как на возогнанных слоях (Блэквелл, Симпсон и Сезерленд⁴⁶, Мосс и Чезмер^{46а}, Старкевич⁴⁷, Мосс^{31, 41}), так и на слоях, осаждённых химическим путём (Милнер и Уотс⁴⁸). Однако Гибсон, Лоусон и Мосс⁴⁹ показали, что длинноволновая граница фоточувствительности для PbSe лежит значительно дальше в области длинных волн, чем у PbTe (рис. 7). Этот неожиданный результат был получен сначала на монокристаллах (см. 3.3 и 6.4), но затем был установлен и для возогнанных слоёв. Величины $\lambda_{1/2}$ для PbSe составляют 4,7 μ при комнатной температуре, 7,1 μ при 90° К и 8,2 μ при 20° К. Это соответствует скорости сдвига около 4×10^{-4} эв/°К. В отношении расхождения между прежними и новыми результатами по PbSe можно лишь предположить, что слои, с которыми велись прежние измерения, не были достаточно очувствлены для выявления длинноволновой фотопроводимости, которая, как показала работа с монокристаллами, характерна для этого материала. Можно заметить, что PbSe, так же как и PbS (но не PbTe), при комнатной температуре обнаруживает заметную фотопроводимость.

Ход кривых спектральной отдачи в случае PbSe, по данным разных исследователей, весьма различен и даёт максимумы в разных участках спектра. Для хорошо очувствлённых слоёв, например используемых в фотоспротивлениях НИИР, характерна форма кривой, свойственная PbS и PbTe (см. 7.3). Это означает почти полное постоянство отдачи на квант вплоть до определённого значения длины

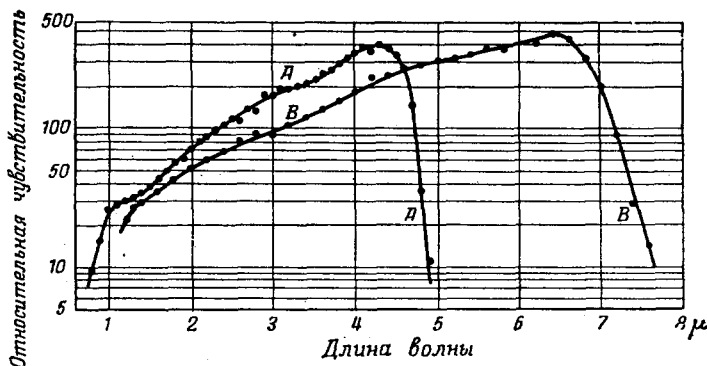


Рис. 7. Спектральная отдача PbSe (кривая A соответствует комнатной температуре, кривая B — температуре 90° K).

волны и экспоненциальное спадание при больших длинах волн. Постоянные времени для PbSe близки к таковым для PbTe, но несколько меньше их.

2.7. Измерения термоэлектродвижущей силы

Большинством прежних исследователей (например, Хинтенбергер⁹) было установлено, что у всех веществ группы PbS термо-эдс может быть как положительной, так и отрицательной и что знак её можно изменять применением разных способов тепловой обработки. Например, если нагревать образец PbTe, богатый теллуром, в вакууме, знак термо-эдс изменяется с положительного на отрицательный. Если тот же образец затем прогреть в кислороде, происходит перемена знака.

Наблюдения Сосновского, Старкевича и Симпсона¹⁸ над возогнанными слоями PbS показали, что прокаливание в кислороде богатой свинцом плёнки PbS вызывает сначала рост, а затем уменьшение сопротивления, причём максимальное значение сопротивления имеет место в момент перемены знака термо-эдс. Сходные результаты были получены Уэйриком и Левинштейном⁵⁰ для слоёв PbTe. Однако опыт изготовления фотопроводящих элементов в НИИР показал, что такое поведение обнаруживается не при всех условиях и что знак термо-эдс не всегда может служить надёжным показателем знака преобладающих носителей.

§ 3. ПОЛУПРОВОДНИКИ ГРУППЫ СЕРНИСТОГО СВИНЦА; МОНОКРИСТАЛЛЫ

Некоторые из ранних работ по PbS велись с естественными кристаллами свинцового блеска. Неясно, были ли исследованные образцы монокристаллами. Естественные кристаллы вообще имеют слишком много примесей для того, чтобы можно было обнаружить собственную проводимость. Первое убедительное свидетельство существования собственной проводимости у этой группы веществ, как мы видели (2.4), было получено Путли и Чезмером¹⁰ на поликристаллических, но весьма чистых образцах PbTe. Естественные кристаллы PbTe и PbSe достаточных размеров и чистоты получить невозможно, хотя эти вещества существуют в природе в кристаллической форме (алтаит и клаусталит). Более поздние опыты Дунаева и Маслаковца⁵¹ с естественными кристаллами PbS не дали убедительных доказательств наличия собственной проводимости у этого вещества. Однако Путли и Артур⁵² обнаружили её на свинцовом блеске (из Сардинии) исключительно высокой чистоты.

3.1. Выращивание монокристаллов

Поскольку PbS имелся только в виде естественных кристаллов, чистоту которых невозможно контролировать, в НИИР была сделана попытка вырастить искусственные кристаллы всех трёх веществ этой группы. Поскольку кристаллы PbS часто встречаются в природе в виде свинцового блеска, полагали, что легче всего будет получить кристаллы PbS. Однако первые попытки вырастить кристаллы значительного размера сначала путём конденсации из паробразного состояния, а затем по методу медленного пропускания расплава через плоскость затвердевания оказались безуспешными. В дальнейшем Лоусону⁵³ удалось вырастить посредством второго из указанных методов крупные монокристаллы PbTe. Вначале оказалось, что, несмотря на различия в соотношении между Pb и Te в исходной смеси, эти кристаллы всегда получались *p*-типа. Затем было обнаружено, что это обстоятельство обусловлено присутствием в кристаллах кислорода. После тщательного устранения кислорода (восстановление водородом до плавления) Лоусону удалось выращивать хорошие кристаллы как *n*-, так и *p*-типов. Применяв эту усовершенствованную технику к PbS, он оказался в состоянии вырастить хорошие монокристаллы также и этого вещества, а позднее и PbSe (подробности относительно аппаратуры и методики этих работ можно найти в статьях Лоусона⁵³). Кларк и Кэшмен³⁴ недавно также вырастили кристаллы PbTe. Успехи в выращивании монокристаллов привели к некоторым весьма интересным новым наблюдениям над оптическим поглощением и фотопроводимостью.

3.2. Измерения проводимости и постоянной Холла на монокристаллах

Измерения зависимости проводимости и постоянной Холла от температуры для некоторых естественных кристаллов свинцового блеска, выполненные Путли и Артуром⁵², дали ряд кривых, весьма сходных по форме с полученными Чезмером и Путли¹⁰ на чистых поликристаллических образцах PbTe (см. рис. 1 и 2). Наклон кривых для постоянной Холла при высоких температурах в этом случае дал для ширины запрещённой зоны у PbS 1,17 эв (для PbTe 0,6 эв). Применяя выращенные Лоусоном монокристаллы⁵³, Путли^{22, 26, 28} в общем подтвердил эти результаты и получил точные значения ΔE для PbS, PbSe и PbTe при температурах свыше 500°С. Он нашёл, что для области собственной проводимости проводимость поликристаллических образцов и монокристаллов сравнимой чистоты примерно одинакова. Это, однако, не имеет места при более низких температурах, когда значения собственной проводимости всегда оказываются выше для монокристаллов (что, несомненно, обусловлено влиянием межкристаллических барьеров). Измерения постоянной Холла дают аналогичные результаты для обоих типов образцов, что также было проверено непосредственным сравнением монокристаллов и спечённых образцов PbS, как указано в 2.4.

Для монокристаллов общий ход температурных изменений проводимости таков: у относительно чистых образцов (имеющих около 10^{16} эффективных доноров или акцепторов на 1 см^3) проводимость быстро возрастает при повышении температуры выше 500°К, почти постоянна при комнатной температуре и обычно возрастает при дальнейшем понижении температуры. Из измерений постоянной Холла следует, что число носителей быстро растёт с ростом температуры выше 500°К и довольно постоянно при температурах ниже комнатной. Для образцов *p*-типа перемена знака постоянной Холла обычно имеет место в пределах между указанными температурами. Температура, выше которой проводимость становится собственной, определяется содержанием примеси и для нечистых образцов (скажем, с содержанием больше 10^{18} атомов примеси на 1 см^3) проводимость может понижаться при повышении температуры до 900°С, при которой происходят заметные и необратимые изменения характеристик. Для области собственной проводимости мы имеем согласно теории:

$$R = AT^{-3/2} \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (3)$$

и если откладывать $RT^{3/2}$ в функции от $1/T$, то график обычно представляет собой почти (но не точно) прямую линию, по наклону

которой можно определить ΔE . Этим путём были получены следующие значения:

$$\text{PbS } \Delta E = 1,17 \text{ эв,}$$

$$\text{PbSe } \Delta E = 0,5 \text{ эв,}$$

$$\text{PbTe } \Delta E = 0,63 \text{ эв.}$$

Эти величины можно рассматривать как наиболее надёжные значения ΔE для области собственной проводимости (температура выше 500°C)*). Значение ΔE для PbSe, вероятно, менее точно, чем другие, вследствие трудности получения достаточно чистых кристаллов этого вещества, но оно, несомненно, значительно ниже, чем ΔE для PbTe — совершенно неожиданный результат, который, однако, можно было предвидеть на основании данных о поглощении (см. 3.3). Приведённые выше значения в общем находятся в согласии с быстрым уменьшением поглощения, обнаруженным для возогнанных слоёв Гибсоном²⁹ (см. 2.5).

Из этих измерений были найдены также значения подвижности носителей. Обычно оказывается, что подвижности для монокристаллов в несколько раз больше, чем для поликристаллических образцов, что опять-таки указывает на влияние межкристаллических барьеров. Для монокристаллов получаются замечательно высокие значения подвижностей. Наивысшие значения, найденные для комнатной температуры, даны в следующей таблице:

	PbS	PbSe	PbTe	
Максимальная наблюдаемая подвижность при 290°K в см/сек на в/см	Электроны . . .	640	1400	2100
	Дырки	800	1400	840

(Значения, указанные для электронов и дырок, относятся, конечно, к различным кристаллам.)

Так как значение постоянной Холла в области собственной проводимости всегда отрицательно, то, следовательно, подвижность электронов выше подвижности дырок. Вероятно, она по меньшей мере вдвое выше. Поэтому, судя по приведённым максимальным

*) Примечание при корректуре: приведённые значения ΔE , полученные из наклона кривых, аналогичных показанным на рис. 2, могут быть завышенными. Если используется более сложное выражение для R (полученное при учёте смешанной проводимости) вместе с измеренными значениями подвижности дырок и электронов (полученными для различных температур на весьма нечистых образцах n - и p -типов), то значения ΔE оказываются несколько меньшими.

значениям, следует ожидать значительно более высоких подвижностей электронов. Подвижность, повидимому, не изменяется значительно в зависимости от содержания примесей, и Путли делает вывод, что нет никаких данных, свидетельствующих о наличии рассеяния электронов на примесных нарушениях в решётках этих соединений. При более низких температурах наблюдается сильное возрастание подвижности. Так, например, подвижности при температуре 77°C составляют около 10^4 см/сек на $v/\text{см}$, а при 20°K — около 10^5 см/сек на $v/\text{см}$. В интервале температур от 700 до 100°K подвижность μ хорошо описывается уравнением

$$\mu = \mu_0 T^{-3/2}.$$

В настоящее время нет никаких теоретических оснований для такого хода изменения подвижности.

Мы можем отметить, что эти значения подвижности много выше наблюдаемых для возогнанных слоёв ($0,5$ — 50 см/сек на $v/\text{см}$); кроме того, подвижность в случае полученных возгонкой слоёв обычно понижается с понижением температуры.

3.3. Измерения поглощения в монокристаллах

До недавнего времени измерения оптического поглощения массивных образцов всех трёх веществ рассматриваемой группы, казалось, свидетельствовали, что они совершенно непрозрачны в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Измерения Гибсона²⁹ для тонких плёнок как будто бы подтверждали это, по крайней мере, до длин волн порядка 6μ , где наблюдались коэффициенты поглощения более 10^4 см⁻¹. Первые наблюдения, обнаружившие, что поглощение в некоторых монокристаллах может быть гораздо меньше, чем это ранее предполагалось, были сделаны Паулем, Джонсом и Джонсом⁵⁴, показавшими, что у одного из кристаллов естественного свинцового блеска коэффициент поглощения для длин волн около 4μ оказался весьма малым — около 5 см⁻¹. При длинах волн, меньших 3μ , было установлено весьма быстрое возрастание поглощения. Эта граница оптического поглощения почти точно соответствует длинноволновой границе фотопроводимости. Хотя поглощение такого характера пытались обнаружить и в тонких плёнках, никаких указаний на его наличие найдено не было (Гибсон²⁹). Для плёнок того типа, которые исследовались Гибсоном²⁹, оно маскируется гораздо большим поглощением ($\sim 10^4$ см⁻¹), причина которого в настоящее время не установлена и которое, повидимому, отсутствует в монокристаллах. Существование границы оптического поглощения было обнаружено также Паулем, Джонсом и Джонсом⁵⁴ для синтетического кристалла PbSe, изготовленного в НИИР. Вслед

за этим интересным открытием было обнаружено (Гибсон, Лоусон и Мосс⁴⁹), что все три вещества рассматриваемой группы — PbS, PbSe и PbTe в форме монокристаллов (выращенных Лоусоном) имеют значительную прозрачность при длинах волн, находящихся за пределами границы поглощения, положение которой очень хорошо совпадает с длинноволновой границей фотопроводимости, наблюдаемой для очувствлённых слоёв. Здесь следует отметить, что до настоящего времени объёмная фотопроводимость в естественных образцах вообще не наблюдалась. Указанную связь между оптическим поглощением и фотопроводимостью наблюдали также Кларк и Кэшмен⁵⁴ для естественных образцов свинцового блеска и кристалла PbTe, выращенного в лаборатории. Последние авторы показали, кроме того, что температурный сдвиг границы поглощения имеет ту же величину, что и смещение длинноволновой границы фотопроводимости.

Подробное исследование этого поглощения и его изменений в зависимости от содержания примесей было выполнено Гибсоном⁵⁵ на искусственных монокристаллах PbS, PbSe и PbTe, выращенных в НИИР, а также Паулем и Джонсом⁵⁶ на кристаллах свинцового блеска. Эти опыты во всех деталях подтверждают для широкого интервала температур соответствие между длинноволновой границей фотопроводимости (как у фотоспротивлений с тонкими слоями, так и у фотоэлементов с точечными контактами, изготовленных из монокристаллов — см. 3.4) и границей оптического поглощения для PbS и PbTe. Первые результаты для PbSe оказались, однако, весьма неожиданными. Для положения границы оптического поглощения было найдено значение около 5 μ при комнатной температуре и около 7 μ при температуре жидкого воздуха, тогда как из измерений фотопроводимости для тонких слоёв следовало, что соответственные границы fotocувствительности лежат около 3,5 и 5 μ . Вскоре, однако, как на монокристаллических фотоэлементах, так и на возогнанных слоях было показано (Гибсон, Лоусон и Мосс⁴⁹), что эти значения ошибочны и что в случае PbSe также имеет место точное совпадение обеих границ. Наиболее удивительным является то, что эти значения длин волн существенно превышают соответствующие значения для PbTe.

Для кристаллов, выращенных в лаборатории, столь низких значений минимального коэффициента поглощения, как найденные Паулем, Джонсом и Джонсом⁵⁴, обнаружено не было. Минимальное значение лежало примерно в пределах от 30 до 300 см^{-1} . Многие образцы естественного свинцового блеска вообще не обнаруживают заметного пропускания, из чего следует, что образец, найденный Паулем, Джонсом и Джонсом⁵⁶, был исключительным (Пауль и Джонс⁵⁶).

Типичные спектры поглощения, полученные Гибсоном для широкого интервала температур для PbS, PbSe и PbTe, приведены на

рис. 8, 9 и 10 соответственно. Общим для них является следующее: очень быстрое падение поглощения, имеющее место при определённой длине волны (граница поглощения), которая перемещается в сто-

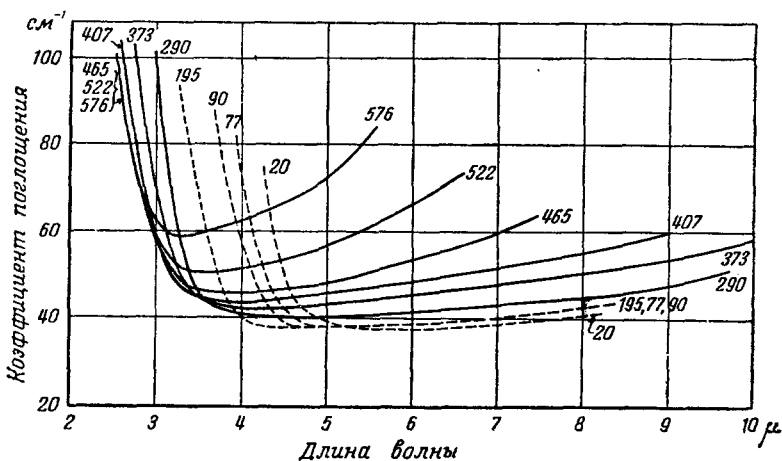


Рис. 8. Поглощение в кристалле PbS *n*-типа (толщина образца 1,25 мм; цифры указывают температуру в °K).

рону более длинных волн при понижении температуры (исключая область температур, превышающих 500°K, где эти изменения невелики); скорость перемещения границы для каждого из веществ —

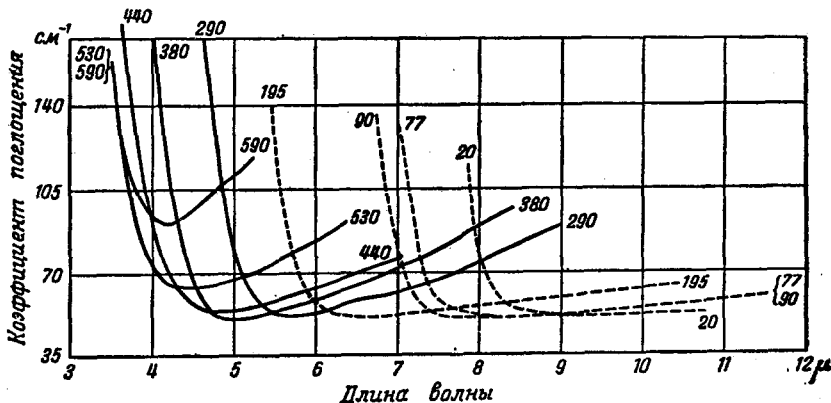


Рис. 9. Поглощение в кристалле PbSe *p*-типа (толщина образца 0,68 мм).

почти та же, что и скорость сдвига длинноволновой границы фотопроводимости, соответствующая около 4×10^{-4} эв/°C. Эти изменения показаны на рис. 11.

При длинах волн, несколько превышающих соответствующую границу, поглощение проходит через минимум и затем медленно, но

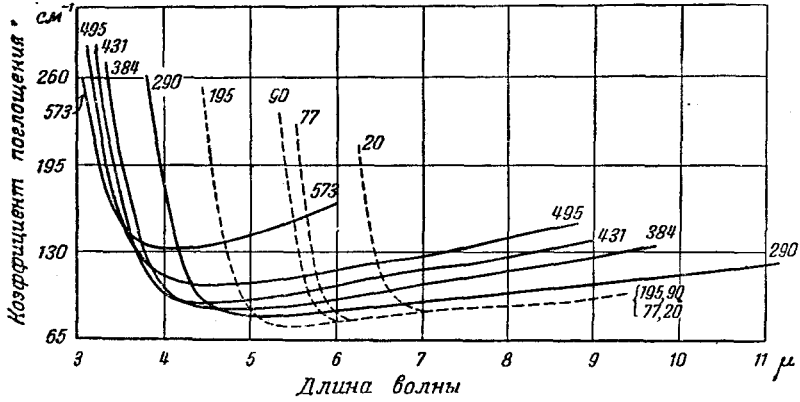


Рис. 10. Поглощение в кристалле PbTe *n*-типа (толщина образца 0,35 мм).

непрерывно растёт с ростом длины волны. В этой области оно приблизительно пропорционально квадрату длины волны и возрастает с ростом температуры. Как уже говорилось, минимальное значение поглощения сильно меняется от образца к образцу, но Гибсон не находит никакой связи между числом носителей и этим минимальным значением. Образцы *p*-типа поглощают несколько сильнее, чем образцы *n*-типа, но это различие не является отчётливым. Наоборот, положение края поглощения является весьма характерным для материала и, повидимому, одинаково для всех образцов обоих типов проводимости. Это обстоятельство представляется весьма важным, так как оно, видимо, указывает на то, что, вопреки прежним предположениям (см. 2.6), длинноволновая граница фотопроводимости является характеристикой основного материала и не подвержена влиянию таких примесей, как кислород. Это следует

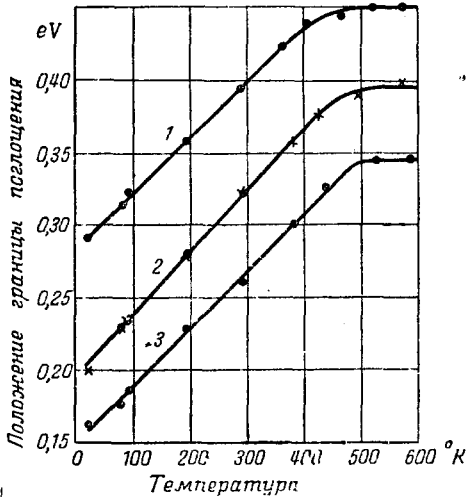


Рис. 11. Положение границы поглощения в зависимости от температуры для PbS *n*-типа (кривая 1), PbTe *n*- и *p*-типов (кривая 2) и PbSe *n*-типа (кривая 3).

из наблюденного соответствия между границей поглощения и длинноволновым пределом фотопроводимости.

Коэффициент поглощения на коротковолновой стороне границы измерить трудно. Он быстро возрастает до значений порядка 10^4 см^{-1} , что является другим убедительным свидетельством того, что поглощение является характеристикой основного вещества, а не примесей. Для таких значений поглощения примесей необходимо, чтобы концентрация их превышала 0,1%, что весьма маловероятно. До сих пор оказалось невозможным исследовать изменение величины поглощения для этой области спектра в зависимости от концентрации носителей. Пределы поглощения, наблюдаемые при существенно меньших длинах волн ($\sim 1 \mu$ для PbS) на тонких плёнках, нельзя наблюдать на монокристаллических образцах, поскольку они не могут быть сделаны тоньше 0,05 м.м. Лоусон вырастил несколько очень тонких ($\sim 1 \mu$) мелких кристаллов PbTe методом возгонки, использованным Гибсоном⁵⁵, для измерения поглощения приблизительно до $\lambda = 1 \mu$. При этом опять был обнаружен быстрый рост поглощения в области между 1 и 2 μ , наблюдаемый для возогнанных слоёв, и для значения коэффициента поглощения при длинах волн около 1 μ снова была найдена величина около 10^5 см^{-1} . Поэтому следует думать, что приблизительно до 2,5 μ поведение тонких слоёв и монокристаллов одинаково. Однако в области более длинных волн те и другие образцы различаются весьма значительно: поликристаллические слои имеют добавочное высокое поглощение порядка 10^4 см^{-1} , простирающееся довольно далеко за длинноволновую границу фотопроводимости, соответствующую комнатной температуре. Возогнанные слои изготовлялись толщиной вплоть до 0,05 м.м; оказалось, что они ведут себя совершенно иначе, чем монокристаллические слои такой же толщины.

Другой подход к измерению поглощения в монокристаллах рассматриваемых веществ применил Эйвери⁵⁷. Измеряя коэффициент отражения от плоской кристаллической поверхности при различных углах падения для двух направлений поляризации, он оказался в состоянии вычислить действительную и мнимую части диэлектрической постоянной, а отсюда определить поглощение. Этот метод неприменим для малых значений коэффициента поглощения, которые типичны для длин волн, превышающих границу фотопроводимости, но вполне пригоден в области меньших длин волн, в которой непосредственное измерение пропускания не даёт надёжных результатов вследствие слишком сильного поглощения.

Эти измерения показывают также, что для монокристаллов PbS коэффициент поглощения быстро возрастает от нескольких десятков тысяч см^{-1} до более чем $4 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ при переходе к длинам волн, меньшим 1 μ . При возрастании длины волны он остаётся порядка 10^4 см^{-1} по крайней мере до 2,5 μ . Значения коэффициентов поглощения оказываются несколько выше полученных Гибсоном⁵⁵, что не

является удивительным, учитывая трудности, связанные с получением однородных слоёв. Сходные результаты имеют место для РbТе.

Из данных измерений Эйвери могут быть определены значения коэффициента преломления для различных длин волн. В интервале от 1,5 до 3,5 μ обнаруживаются лишь небольшие изменения. Для меньших длин волн коэффициент преломления начинает уменьшаться. Для длины волны в 3 μ средние значения коэффициента преломления для ряда образцов оказываются такими:

Материал	n при $\lambda = 3 \mu$
PbS	$4,01 \pm 0,06$
PbSe	$4,59 \pm 0,06$
PbTe	$5,35 \pm 0,10$

Из таблички видно, что коэффициент преломления следует расположению элементов в периодической системе, но не порядку оптических или фотоэлектрических свойств материалов (границы полос поглощения и длинноволновые границы фоточувствительности). Значение этих результатов для определения зонной структуры рассматриваемых кристаллов будет обсуждено в § 6.

3.4. Фотогальванические эффекты и фотопроводимость монокристаллов

Давно было известно, что в точечном контакте между металлом и некоторыми кристаллами PbS может возникать фотоэлектродвижущая сила и что спектральная характеристика этого эффекта подобна спектральной характеристике фотопроводимости в слоях (см. Эллиот³⁸, Сезерленд и Ли⁶)*). Давно известно также, что такие контакты часто проявляют отчётливое выпрямительное действие (см. 3.5).

Такие контакты при некоторых условиях обнаруживают также и фотопроводимость, которая обычно проявляется в уменьшении сопротивления контакта и направлении «запирания» под действием освещения. Разделить фотогальванический и внутренний фотоэффект нелегко, но такую попытку предпринял Гибсон³³ в своём подробном исследовании фотопроедающих свойств контактов между металлами и монокристаллами РbТе и PbS. Для РbТе отчётливое выпрямительное действие обнаруживается только в случае кристаллов *p*-типа и то лишь при температурах не выше приблизительно 190° К. При 90° К такие контакты обнаруживают заметный внутренний

*) Впервые, повидимому, эти факты были установлены около 193) г. советским учёным О. В. Лосевым. (Прим. перев.)

фотоэффект, а также фотогальванический эффект. Внутренний фотоэффект наблюдается только для направления запириания. В случае кристаллов *n*-типа эффект весьма мал и притом появляется только после обработки, которая вполне может создать поверхностный слой *p*-типа. Сходные результаты получаются для кристаллов естественного свинцового блеска, а также для искусственных монокристаллов PbS. И в этом случае опять лишь кристаллы *p*-типа дают заметный внутренний фотоэффект, но он легко наблюдается уже при комнатной температуре (что находится в соответствии с результатами опытов с фотопроводящими слоями). Спектральные характеристики для обоих материалов оказываются почти идентичными со спектральными характеристиками хорошо очувствлённых фотоспротивлений из тех же веществ.

Гибсон объяснил свои наблюдения, исходя из представления о барьере типа Шоттки, возникающем на поверхности полупроводника, находящегося в контакте с металлической точкой. Наблюдаемые изменения сопротивления приписываются изменению эффективной высоты барьера под действием падающего излучения. Эти представления приводят к удовлетворительному объяснению изменений фототока в зависимости от приложенного напряжения. Для PbTe эффективная высота барьера при 90° К оказывается порядка 0,1 эв; она снижается до весьма малого значения при комнатной температуре. В случае PbS высота барьера составляет около 0,2 и 0,1 эв при 90° К и при комнатной температуре соответственно.

Методом светового зонда был определён эффективный пробег носителей заряда, создающих фотоэффект. Пробег изменялся от образца к образцу, но расстояние, при котором сигнал спадает наполовину, оказалось в среднем порядка 50 м.

Подобные же результаты были получены позже для PbSe, и, как мы видели (2.6.3), именно измерения фотопроводимости в точечном контакте с кристаллом PbSe впервые позволили установить для этого вещества соответствие между длинноволновой границей фотопроводимости и краем полосы поглощения, а также показали, что длинноволновая граница для PbSe лежит значительно дальше таковой для PbTe (Гибсон, Лоусон и Мосс⁴⁹)*).

3.5. Выпрямление и транзисторное действие в монокристаллах

Общеизвестно, что некоторые кристаллы свинцового блеска обладают сильным выпрямляющим действием. Такие кристаллы широко применялись в детекторах первых радиоприёмников. Недавние исследования показали, что заметным выпрямлением обладают только кри-

*) С тех пор, как это было написано, Мосс наблюдал фотопроводимость в монокристаллах PbS.

сталлы *p*-типа (Легран⁵⁹, Арианова и Сокольская⁶⁰), что было также подтверждено на синтетических кристаллах PbS, PbSe и PbTe (Гибсон³⁵). Характеристики ток — напряжение для PbS были исследованы Хенишем и Гренвилем⁶¹. Изменения выпрямительных свойств в зависимости от обработки поверхности были рассмотрены Хогартом и Гренвилем⁶², а влияние введения различных компонент в массивный кристалл (включая избыточную серу) — Рейманом и Селливерном⁶³.

Исходя из сходства рассматриваемой группы веществ в отношении их полупроводниковых свойств с германием, естественно ожидать, что они могут обнаружить транзисторное действие, т. е. воздействие тока в контакте со смещением одного знака, на ток в близлежащем контакте, смещение на котором имеет обратный знак (см., например, Шокли⁶⁴). Впервые такое явление наблюдали для образцов PbS *p*-типа Джебби, Бэнбери и Хогарт^{65, 65а}. Усиления по напряжению порядка 25 являются обычными; иногда наблюдаются даже более высокие значения, но об усилении по току больше единицы до сих пор не сообщалось. Частотные характеристики таких транзисторов были исследованы Бэнбери и Хенишем⁶⁶, показавшими, что быстрое спадание отдачи имеет место при частотах свыше примерно 200 *кГц*. Расположив «эмиттер» и «коллектор» на противоположных сторонах тонкого кристалла, Бэнбери⁶⁷ показал, что транзисторный эффект является не только поверхностным явлением. Он измерил также средний пробег ионизированных носителей заряда, оказавшийся для применённых материалов порядка 50 μ , что совпадает с величиной, найденной Гибсоном³⁵ для оптически введённых носителей в кристаллах PbS (см. выше).

Транзисторное действие было обнаружено также Хогартом⁶⁸ на искусственных кристаллах PbSe. Явления в этом случае выражены менее отчётливо, чем у лучших образцов PbS, но это почти несомненно обусловлено тем, что синтетические кристаллы PbSe менее свободны от примесей, чем лучшие образцы естественного свинцового блеска. Хогарт⁶⁸ обнаружил транзисторное действие и для PbTe (но только при низких температурах: 90° K). Это находится в согласии с наблюдениями Гибсона⁵⁵ над фотопроводимостью точечных контактов металлов с PbTe. Указанные эффекты отчётливо выражены только для тех образцов всех трёх веществ, которые обладают проводимостью *p*-типа.

3. 6. Другие свойства полупроводников группы сернистого свинца

В этом разделе мы будем обсуждать другие свойства полупроводников, относящихся к рассматриваемой группе. Все они имеют кристаллическую структуру хлористого натрия с длиной ребра

элементарного куба, равной соответственно

PbS	5,97 Å
PbSe	6,14 Å
PbTe	6,45 Å

Недавно были произведены точные определения молекулярной теплоёмкости для всех трёх веществ этой группы в области температур от 14 до 300° К (Паркинсон, НИИР), показавшие, что в этом температурном интервале отсутствуют какие-либо аномалии в ходе удельной теплоёмкости и что молекулярная теплоёмкость плавно растёт с температурой, причём значения этой величины для PbSe всюду лежат между значениями для PbS и PbTe. Это в высшей степени интересно с точки зрения рассмотренных выше электронных свойств материалов данной группы. К этому следует добавить, что из недавних измерений теплот образования рассматриваемых соединений видно, что и в этом отношении они также следуют положению металлоида в периодической системе (Национальное бюро стандартов⁶⁹).

В течение некоторого времени считалось, что сернистый свинец становится сверхпроводящим при низких температурах, что как будто подтверждали для всех трёх веществ более поздние измерения Дерби, Хаттона и Роллина⁷⁰. Это представляется несколько удивительным, имея в виду другие свойства этих полупроводников. Пользуясь умеренно чистыми образцами естественного свинцового блеска *p*-типа ($7 \cdot 10^{17}$ и $2 \cdot 10^{16}$ носителей на 1 см^3 при комнатной температуре), в последующих измерениях Хаттон, Роллин и Сеймур⁷¹ не обнаружили сверхпроводимости вплоть до температуры в 1° К. Эти авторы приходят к выводу, что прежние наблюдения сверхпроводимости могли быть обусловлены образованием нитей свинца на границах между зёрнами. К такому же заключению пришёл Гудсон⁷², не нашедший признаков сверхпроводимости за исключением образцов, для которых рентгеновское исследование показало наличие металлического свинца. В частности, никаких признаков сверхпроводимости не было обнаружено для синтетического кристалла PbTe при охлаждении до 1,3° К. Поэтому можно сделать вывод, что эти вещества в чистой кристаллической форме не являются сверхпроводящими, по крайней мере в области «гелиевых» температур.

Гренвиль и Хогарт⁷³ измеряли термоэлектродвижущую силу на монокристаллах, а также пытались установить связь между направлением выпрямления, знаком фотогальванического эффекта и знаком термо-эдс. Оказалось, что связь существует только для свежерасколотых поверхностей, тщательно протравленных после полировки. Из этого ясно, что необходима большая осторожность в интерпретации результатов измерений термо-эдс, если иметь в виду определение по этим данным типа проводимости образца.

§ 4. ДРУГИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Большое число соединений и один или два элемента являются фотопроводящими в близкой инфракрасной области — от 1 до 2 μ . Однако лишь очень немногие из них имеют $\lambda_{1/2}$ (см. 2. 6. 1), большее, чем 2 μ .

4.1. Соединения, содержащие серу, селен или теллур

Ряд таких соединений был исследован Моссом^{74, 75}. Ни одно из них не имеет $\lambda_{1/2}$ более 2 μ , хотя некоторые, в особенности MoS_2 , для которого $\lambda_{1/2} = 2 \mu$, могут обнаруживать фотопроводимость при длинах волн, больших 2 μ . Фотопроводимость ряда таких соединений исследовал также Брейтуэйт⁷⁶, применявший слои, полученные возгонкой. Найденные им значения $\lambda_{1/2}$ и λ_m (наибольшее значение длины волны, при которой наблюдалась фотопроводимость) приводятся в таблице (для случаев, когда λ_m превышает 2 μ).

Следует отметить, что указанные выше значения $\lambda_{1/2}$ и λ_m были измерены при 90° К. Как легко видеть, из всех этих веществ только HgTe вообще сравнимо с веществами группы PbS .

Фотопроводимость ряда соединений висмута (что соответствует группе PbS) исследовали Гибсон и Мосс⁷⁷ с применением возогнанных слоёв. Эти соединения ведут себя во многих отношениях подобно материалам группы PbS , и значение $\lambda_{1/2}$ для них сдвигается в сторону длинных волн по мере охлаждения слоя. Их чувствительность сильно повышается при обработке кислородом, но она не достигает столь высоких значений, как обнаруживаемые рядом $\text{PbS} - \text{PbSe} - \text{PbTe}$. Сернистый висмут имеет очень малую чувствительность при длинах волн, больших 2 μ , но значения $\lambda_{1/2}$ и λ_m для теллурида висмута при 90° К составляют соответственно около 2,8 и 4 μ . Как и в случае ряда свинца, теллурид висмута не обнаруживает чувствительности при комнатной температуре, в то время как сульфид её имеет.

Большое количество соединений как возможных материалов для фотоэлементов было исследовано Шварцем²⁰. Из них только InTe обнаруживает чувствительность за пределами 2 μ и то лишь до 2,2 μ . Следует, однако, отметить, что CdSe имеет весьма высокую чувствительность, сравнимую с чувствительностью группы PbS , но лишь в области длин волн, меньших 2 μ .

Соединение	$\lambda_{1/2}$ (μ)	λ_m (μ)
CuTe	1,3	2,2
AgTe	1,3	3,0
ZnTe	1,4	3,5
HgTe	3,1	3,9
TlTe	1,6	2,6
SbTe_3	1,6	2,6
MoTe_2	1,6	2,6
UTe_2	1,35	2,5

4.2. Интерметаллические соединения

Жузе, Мочан и Рывкин⁷⁸, а также Мосс⁷⁴ показали, что интерметаллическое соединение Mg_3Sb_2 является фотопроводящим в инфракрасной области. Мосс нашёл, что слои, возогнанные в чистом состоянии, не проявляют фотопроводимости при длинах волн, больших $2,8 \mu$, но если они возгоняются в воздухе при низком давлении, то значение $\lambda_{1/2}$ смещается до $3,5 \mu$.

Ни одно из этих веществ не исследовалось столь подробно, как группа PbS. В частности, не велась работа с монокристаллами. Было бы очень интересно произвести столь же детальные исследования некоторых из этих веществ, особенно $HgTe$, Bi_2Te_3 и интерметаллических соединений, подобных Mg_3Sb_2 , которые обнаруживают фотопроводимость в области длин волн за 2μ .

4.3. Фотопроводимость элементов

Ряд элементов, являющихся полупроводниками или изоляторами, обнаруживает фотопроводимость, причём некоторые из них имеют значения $\lambda_{1/2}$ в близкой инфракрасной области спектра. Эти элементы были подробно описаны Моссом^{75, 79}. Из полупроводниковых элементов наиболее тщательно изучены кремний и германий, имеющие $\lambda_{1/2}$, равные $1,1$ и $1,7 \mu$ соответственно. Германий может быть получен в виде монокристаллов чрезвычайно высокой чистоты. Представляющее интерес сравнение свойств этого элемента со свойствами соединений группы PbS мы проведём в следующем разделе.

Единственным элементом, который проявляет фотопроводимость при обычных температурах и при длинах волн, значительно больших 2μ , является теллур. Свойства этого вещества, которое в чистом виде ведёт себя, как полупроводник, были весьма широко исследованы, а Мосс^{41, 75} наблюдал его фотопроводимость, используя возогнанные слои. Для слоёв, охлаждённых жидким воздухом, $\lambda_{1/2}$ составляет около $3,7 \mu$, а λ_m — около $4,3 \mu$. При комнатной температуре фотопроводимость весьма мала. По мере понижения температуры значение $\lambda_{1/2}$ сдвигается в сторону длинных волн (Мосс⁸⁰), причём сдвиг соответствует приблизительно $2 \cdot 10^{-4} \text{ эв}/^\circ\text{C}$.

Теллур был изучен как полупроводник многими авторами, но, как это обычно бывало до самого последнего времени, на недостаточно чистых образцах. Боттом⁸¹ установил, что в чистом состоянии теллур является собственным полупроводником при комнатной температуре. Полученное им значение ширины запрещённой зоны ΔE равно $0,38 \text{ эв}$. Джонсон⁸² нашёл близкое значение для ΔE и установил, что подвижности при комнатной температуре (выведенные из измерений постоянной Холла) составляют около 550 см/сек на в/см как для дырок, так и для электронов. Многочисленные измерения с использованием высокоочищенного материала в форме мо-

нокристаллов, произведённые Фукурои, Танума и Тобисава⁸³, привели к значениям 0,34 эв для ΔE и подвижностям при комнатной температуре: для электронов $\mu_e = 1600$ см/сек на в/см и для дырок $\mu_h = 1100$ см/сек на в/см. Изменение подвижности с температурой оказывается у Те сложным вследствие неізотропного характера его структуры, и для некоторых интервалов температур μ_h оказывается больше μ_e . Это приводит к двойной перемене знака постоянной Холла.

Измерения Мосса^{75, 84} показали, что увеличение поглощения имеет место при длинах волн, меньших 3,5 μ . В области более длинных волн коэффициент поглощения постоянен и имеет порядок 180 см⁻¹. Лоферский и Миллер⁸⁵ дают значение 4,3 μ для положения границы поглощения у своих образцов (высокой степени чистоты). На длинноволновой стороне границы поглощения ими были найдены значения коэффициента поглощения, приблизительно в десять раз меньшие величин, приведённых Моссом. Таким образом, граница поглощения довольно точно совпадает с длинноволновой границей фотопроводимости.

Интересно отметить, что Моссом^{32, 75} у Те было найдено высокое значение коэффициента преломления: для длин волн, больших 4 μ , n равно приблизительно 5. Из этого можно видеть, что во многих отношениях теллур сходен с веществами группы PbS.

Измерения, проделанные Кендаллом⁸⁶, а также Бушем, Виландом и Цоллером⁸⁷ для серого олова, показали, что оно в чистом состоянии является полупроводником с шириной запрещённой зоны ΔE порядка 0,1 эв. Фотопроводимость для него пока не наблюдалась, но если она будет обнаружена, то можно ожидать, что она будет простираться за 10 μ . Мосс^{32, 75} получил возогнанные сурьмяные слои, имеющие свойства полупроводника с ΔE от 0,05 до 0,2 эв. Наблюдалось изменение сопротивления этих слоёв под действием инфракрасного излучения до длин волн в 16 μ . Не было, однако, установлено, что является причиной этих изменений — болометрический эффект или фотопроводимость.

4.4. Фотопроводимость при низких температурах

При очень низких температурах наблюдается весьма интересный эффект. Роллин и Симмонс⁸⁸ показали, что массивные кристаллические образцы кремния становятся фотопроводящими при длинах волн в диапазоне 2—14 μ при температурах жидкого водорода. Для больших длин волн измерения проведены не были, но имеются данные, свидетельствующие о том, что фотопроводимость существует и в области за 14 μ . Это явление было истолковано как возбуждение электронов из уровней примесей, поскольку исследованные

образцы содержали 10^{16} — 10^{17} примесных центров на энергетических уровнях, расположенных приблизительно на 0,05 эв выше заполненной зоны. Если указанное объяснение правильно, то можно ожидать, что длинноволновый предел фотопроводимости лежит около 25 м. Представляется вероятным, что подобные явления можно наблюдать и на других полупроводниках. Вероятно, они будут иметь место только при низких температурах, так как иначе такие акцепторные центры должны быть заполнены сплошь.

§ 5. СРАВНЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ГРУППЫ СЕРНИСТОГО СВИНЦА С ГЕРМАНИЕМ И КРЕМНИЕМ

Большая работа была проделана по изучению электрических и оптических свойств Ge и Si, особенно германия. В настоящее время Ge можно получать в столь чистом виде, что он является собственным полупроводником при комнатной температуре, а содержанием и характером примесей в нём можно управлять. Поэтому германий является идеальным веществом для использования в качестве стандартного полупроводника. Кроме того, поскольку Ge — элемент, можно ожидать, что его поведение будет проще, чем поведение сложных полупроводников, например PbS. Электрические и оптические свойства Ge и Si были описаны Шокли⁶⁴, а обзор работ по их фотопроводимости дан Моссом⁷⁵.

Электрические свойства Ge и Si, с одной стороны, и группы PbS — с другой, весьма сходны во многих отношениях. Значение ΔE для Ge составляет 0,74 эв, а для Si — 1,1 эв. Поэтому следует ожидать, что свойства Ge и Si должны напоминать свойства PbTe, PbSe и PbS (см. 3.2). Это действительно так, но, кроме того, имеются важные и интересные различия. PbTe и PbSe должны быть собственными полупроводниками при комнатной температуре, как Ge, но имеющиеся в настоящее время искусственные кристаллы ещё недостаточно чисты для этого.

Все эти вещества имеют высокие подвижности электронов и дырок, но для Ge продолжительность жизни неосновных носителей гораздо больше, чем для веществ группы PbS, для которой до сих пор не было найдено значений, превышающих несколько микросекунд. Это также может быть в большой мере связано со степенью чистоты образцов. Ge проявляет ярко выраженное выпрямительное и транзисторное действие, когда он имеет проводимость *n*-типа, в то время как Si и все три вещества группы PbS обнаруживают их только при проводимости *p*-типа. Однако наиболее важным различием между этими двумя группами веществ является то, что тогда как для Ge и Si длинноволновый предел сильного поглощения и граница фотопроводимости соответствуют энергиям, очень близким к ширине запрещённой зоны, определённой

по проводимости и постоянной Холла в области собственной проводимости, это не имеет места для группы PbS. Таким образом, несомненно, что для Ge и Si, а также, например, для Te предел фотопроводимости соответствует переходу электрона из верха заполненной зоны на нижние уровни полосы проводимости. Это не может иметь места в случае веществ группы PbS, если только при комнатной и низких температурах запрещенная зона не является сильно суженной. Действительно, для PbS значение ΔE в области собственной проводимости равно 1,17 эв, тогда как энергия кванта, соответствующая $\lambda_{1/2}$, составляет около 0,4 эв. Последнее значение соответствует также энергии кванта в области длинноволновой границы поглощения. Для Ge и Si, как и для большинства фотопроводников, длинноволновый предел фотопроводимости с понижением температуры сдвигается в сторону коротких волн, тогда как для веществ группы PbS наблюдается смещение в обратную сторону. В последнем отношении, однако, Te ведёт себя, как вещества группы PbS. На этих различиях мы остановимся в следующем разделе.

§ 6. ТЕОРИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ВЕЩЕСТВАХ ГРУППЫ СЕРНИСТОГО СВИНЦА

При разработке любой теории фотоэлектрических явлений в инфракрасной области, характерных для веществ группы PbS, необходимо исходить из той или иной модели основного полупроводника. Мы можем принять, что ширина запрещенной зоны определяется из измерений постоянной Холла, выполненных Путли на монокристаллах (см. 3.2), и нет почти никакого сомнения, что это верно для области температур, при которых имеет место собственная проводимость (выше 500° К). Однако многие из рассматривавших теорию фотопроводящих слоёв такого предположения не делали. Они считали, что энергия, соответствующая длинноволновой границе фотопроводимости, равна энергии, соответствующей ширине запрещенной зоны. Если только не считать, что при температурах, меньших соответствующей области собственной проводимости, не имеют места какие-либо изменения энергетической структуры PbS и других веществ этой группы, то представляется совершенно невероятным, чтобы ширина запрещенной зоны уменьшалась в такой степени, например, в случае PbS с 1,17 эв при 500° С до примерно 0,4 эв при 300° К (известно, что в кристаллической структуре при этом заметных изменений не происходит). Измерения поглощения монокристаллов, выполненные Гибсоном⁵⁵, показали, что скорость температурного сдвига границы поглощения при температурах выше комнатной скорее уменьшается, чем растёт (рис. 11). При рассмотрении некоторых теоретических работ необходимо учитывать эту трудность.

6.1. Теория фотоэлектрических явлений в тонких слоях

Первой попыткой дать теорию чрезвычайно высокой фоточувствительности возогнанных слоёв PbS была теория Сосновского, Старкевича и Симпсона¹⁹. Из своей экспериментальной работы (см. 2.4 и 2.6) они сделали вывод, что слои являются поликристаллическими и что основная часть фотоэффекта обусловлена воздействием излучения на межкристаллические барьеры. Свидетельства в пользу этой точки зрения весьма вески и уже рассмотрены в 2.4. Указанные авторы предполагали, что межкристаллические барьеры обусловлены $p-n$ -переходами между микрокристаллами, образующими слой. Такой вывод был сделан из того, что сопротивление слоя достигает максимума, когда слой n -типа только что

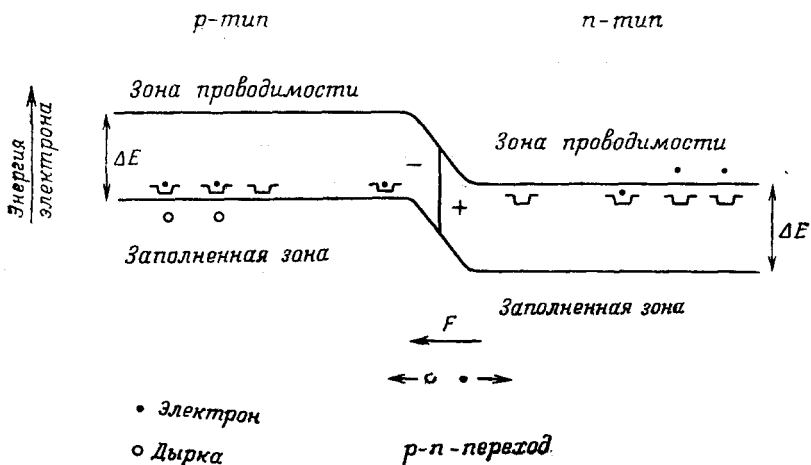


Рис. 12. $p-n$ -переход (● — электрон, ○ — дырка).

превратился в слой p -типа в результате прокаливания в кислороде. Это было истолковано в том смысле, что в указанном состоянии слоя часть микрокристаллов будет принадлежать к p -типу и часть — к n -типу. Предполагалось, что донорные центры в кристаллах n -типа обусловлены избытком свинца, а акцепторные в кристаллах p -типа — избыточным кислородом. Теория контакта между кристаллами n - и p -типов была рассмотрена Сосновским⁸⁹ и в настоящее время хорошо известна особенно применительно к германию (см. Шокли⁶⁴). Фотоэлектрические явления, возникающие при освещении такого перехода, были достаточно полно рассмотрены, в частности для германия, Беккером и Фаном⁹⁰. Рис. 12 иллюстрирует основные положения. Электроны из донорных центров близ поверхности материала n -типа переходят на акцепторные центры вблизи поверхности

материала *p*-типа. Таким образом, в материале *n*-типа возникает положительный пространственный заряд, а в материале *p*-типа — отрицательный. Это происходит до тех пор, пока разность потенциалов между обоими материалами не поднимется настолько, чтобы уровень верха заполненной полосы в материале *p*-типа достиг уровня низа полосы проводимости материала *n*-типа. При этом между обоими материалами устанавливается потенциальный барьер, высота которого приблизительно равна ширине ΔE запрещенной зоны, а в области перехода возникает сильное электрическое поле. Таким образом, пары дырок и электронов, создаваемые излучением вблизи перехода, оказываются разделенными и изменяют равновесное распределение заряда, давая начало фотоэлектродвижущей силе. Возникновение фотопроводимости при этом предполагается обусловленным изменением потенциального барьера, вызываемым свободными зарядами. Влияние барьеров, создаваемых объемными зарядами, было в дальнейшем рассмотрено Шварцем⁹¹, Джеймсом⁹² и Риттнером⁹³, распространившими описанную модель на случай изменений концентрации примесей, вызывающих переход самого основного материала из *p*-типа в *n*-тип. Эти авторы предполагали, что первичным процессом является возбуждение электронов из заполненной зоны в зону проводимости, причём считали, что в случае PbS для этого необходима энергия около 0,4 эв. Если бы требуемая энергия составляла 1,17 эв, как это следует считать на основании измерений Путли, то возникающие потенциальные барьеры оказались бы слишком высокими и нужно было бы искать иной источник первичных фотоэлектронов.

С целью обойти это затруднение Смит⁹⁴ высказал мысль, что в данном случае можно применить модель, ранее предложенную Митчеллом и Силларсом⁹⁵ для объяснения некоторых явлений в карбиде кремния. Смит вёл рассмотрение, имея в виду полупроводник *n*-типа. Теперь известно, что фотоэлектрические явления для веществ группы PbS связаны преимущественно с проводимостью *p*-типа. Тем не менее, существенные черты модели сохранили своё значение. Они состоят в следующем. Поверхностные состояния, захватывающие дырки, могут создавать в материале *p*-типа барьеры объёмного заряда, высота которых может меняться в широких пределах в зависимости от плотности поверхностных состояний и свойств материала. Это иллюстрируется рис. 13. Фотоэлектроны, возникшие вблизи от такого барьера, втягиваются в него и освобождают некоторое число захваченных дырок. Это в свою очередь понижает его высоту. Всякая асимметрия между двумя кристаллами, находящимися в контакте, будет, как и выше, создавать фото-эдс. Таким образом, предполагается, что фотопроводимость в большой степени является эффектом «захвата»: первичные электроны только понижают высоту барьеров и тем создают условия для протекания большего тока. Эта модель подробно рассмотрена Гибсоном⁴⁵, давшим основы её теории и описавшим ряд опытов, которые можно считать

подтверждением её правильности. В частности, оказывается возможным найти эффективную высоту барьеров. В среднем она не превышает $0,2 \text{ эв}$, т. е. значительно меньше того, что следует ожидать от самого $p-n$ -перехода. Барьеры такой высоты были найдены для контактов между кристаллами p -типа и металлами (см. 3.4). Поэтому представляется, что хотя $p-n$ -переходы и могут играть некоторую роль, более важными являются $p-p$ -переходы.

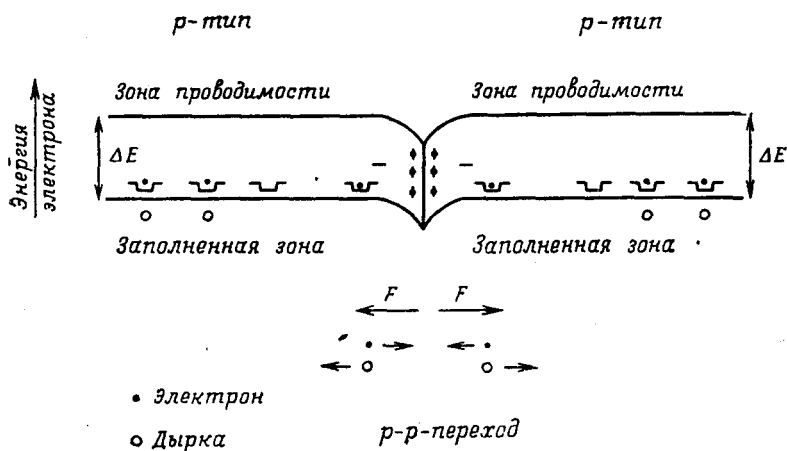


Рис. 13. $p-p$ -переход (● — электрон, ○ — дырка).

Гибсон⁴⁵ произвёл сопоставление этой теории с теорией, принимающей, что падающее излучение просто увеличивает число электронов в зоне проводимости или число дырок в заполненной зоне. Он, в частности, пришёл к выводу на основании характера изменений постоянной времени для фотопроводимости в зависимости от температуры и интенсивности освещения, что эти явления могут быть объяснены только теорией барьеров.

Однако Симпсон и Сезерленд⁴³ объяснили свои результаты для PbS с точки зрения простого процесса бимолекулярной рекомбинации и пришли к выводу, что если допустить существование «хвоста» в распределении уровней энергии в заполненной зоне или в зоне проводимости, то барьеры оказываются ненужными. Эти авторы полагают, что представление о барьерах нужно только в случае слоёв, обработанных кислородом. Они пытались по мере возможности устранить кислород из своих слоёв.

Вообще вполне может быть, что существуют как изменения объёмной проводимости, так и действие барьеров, как это было недавно предложено Эвальдом⁵⁶ для объяснения фотопроводимости Ti_2S . Однако представляется достаточно ясным, что барьеры играют преобладающую роль в случае слоёв, очувствлённых кислородом.

6.2. Источник первичных фотоэлектронов

Рассмотренные выше теоретические соображения не проливают света на вопрос об источниках первичных фотоэлектронов. Все теории фактически просто принимают допущение о возникновении пар дырок и электронов вне зависимости от того, как эти пары создаются.

Большинство авторов, не считая Гибсона⁴⁵, полагают, что первичные фотоэлектроны возникают в результате переходов из заполненной зоны в зону проводимости. Мы уже указывали затруднения, связанные с этим допущением. В качестве возможных источников первичных фотоэлектронов рассматривались также различные примесные центры. Например, Пинчерли⁹⁷ исследовал F -, F' - и F'' -центры, т. е. узлы решётки, в которых отсутствуют отрицательные ионы и где находятся один, два или три электрона соответственно. Он делает вывод, что F - и F' -центры в PbS расположены энергетически слишком глубоко, а F'' -центры неустойчивы. Он рассмотрел также вопрос о D -центрах, т. е. о парах отсутствующих смежных ионов противоположных знаков. Такие центры дают уровни энергии (около 0,25 эв) ниже полосы проводимости и могут играть важную роль в качестве электронных ловушек, но мало вероятно, чтобы они могли являться источниками первичных фотоэлектронов.

Из высоких значений коэффициента поглощения ($\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$) для монокристаллов, наблюдаемых вплоть до коротковолновой стороны длинноволнового предела фотопроводимости, следует, что примесные центры не могут являться источниками первичных фотоэлектронов. В таком случае остаются две возможности: 1) что ширина запрещённой зоны действительно имеет при комнатной температуре порядок 0,4 эв для PbS и ещё меньше для PbTe и PbSe и 2) что электроны сначала возбуждаются в состоянии с низкой энергией, характерные для основной решётки, но не дающие свободных дырок, т. е. что первоначально образуются экситоны (см. Мотт и Герни²⁷, стр. 84). Пинчерли (см. 6.6) недавно вычислил энергию, необходимую для создания такого экситона в PbS, и получил величину около 0,3 эв, что является верным по порядку величины. Приняв эту вторую возможность, необходимо объяснить, каким образом происходит разрушение экситона с образованием пары дырка — электрон, на что должно быть дополнительно затрачено 0,9 эв (если принять ширину запрещённой зоны ΔE , найденную Путли).

Таким образом, необходимо признать, что удовлетворительного ответа на вопрос о происхождении первичных фотоэлектронов не существует, и выяснение этого обстоятельства является в настоящее время наиболее важной проблемой теории фотоэлектрических явлений в веществах рассматриваемой группы.

6.3. Энергетическая структура PbS

Попытка решения сложной задачи вычисления энергетических уровней электронов для полупроводников группы PbS была предпринята Пинчерли и его сотрудниками в НИИР (Белл и др.⁹⁸). Указанные авторы пользовались так называемым «методом ячеек», состоящим в вычислении самосогласованных и удовлетворяющих граничным условиям «радиальных» волновых функций для каждой элементарной ячейки, на которые может быть разделена решётка. Вычисление этих функций проводится только для нулевого значения \mathbf{k} (вектор количества движения), и это оказывается основным недостатком данного метода. Предварительные результаты показали,

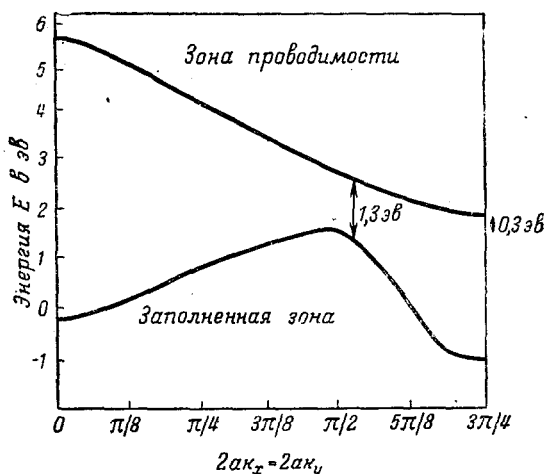


Рис. 14. Кривые E в зависимости от \mathbf{k} для направления $\mathbf{k} \parallel (1, 1, 0)$ в кристалле PbS.

что заполненная зона и зона проводимости разделены узкой полосой запрещенных энергий, расположенной, однако, не у края зоны Бриллюэна, как это ожидалось. Ширина запрещенной зоны оказалась около $0,3 \text{ эВ}$, но поскольку эти расчёты в их современном виде могут дать лишь порядок величины ΔE , то этот результат нельзя считать убедительным свидетельством против более высокого значения в $1,17 \text{ эВ}$ (см. 3.2), найденного экспериментально Путли. Форма уровней энергии как функция \mathbf{k} для одного направления в кристалле PbS показана на рис. 14. Приведённые здесь кривые относятся к зоне проводимости и к наивысшему уровню заполненной зоны, образуемой двумя перекрывающимися энергетическими полосами.

Как можно видеть из рис. 14, наивысшее значение энергии в заполненной зоне обнаруживает максимум при некотором значении \mathbf{k} . Если бы этот максимум имел характер резкого пика, то он мог бы

объяснить низкое значение энергии, связанной с длинноволновым пределом оптического поглощения по отношению к значению ΔE , определяемому из измерений постоянной Холла. Форма этого максимума чувствительна к небольшим изменениям электронных волновых функций, так что было бы весьма интересно получить результаты более точных вычислений.

Исходя из самосогласованного поля, полученного путём упомянутых выше вычислений, авторы определили энергию, необходимую для образования экситона. Она оказывается близкой к 0,3 эв. Эта величина гораздо менее чувствительна к форме волновых функций, чем ΔE , и, вероятно, она не слишком далека от истинной. Легко видеть, что указанное значение много больше того, которое получилось бы при вычислении уровней энергии в кулоновском поле с изменённой диэлектрической постоянной — метод, иногда используемый в литературе для определения энергии образования экситона. В этом случае энергия первого возбуждённого состояния равна $10 \cdot \frac{1}{n^4}$, где n — соответствующий коэффициент преломления. При $n = 4$ это даёт 0,04 эв.

6.4. Связь между длинноволновой границей фоточувствительности и диэлектрической постоянной

Мосс^{74,75} показал, что существует приблизительное соответствие между диэлектрической постоянной ϵ и значением $\lambda_{1/2}$ для длинноволновой границы фотопроводимости многих фотопроводящих соединений, в том числе и веществ группы PbS. Это соответствие выражается равенством

$$\frac{n^4}{\lambda_{1/2}} = 77, \quad (4)$$

причём $\lambda_{1/2}$ выражено в микронах. Мосс рассмотрел также возможные объяснения такого характера зависимости. Если принять, что длинноволновая граница фотопроводимости обусловлена примесными центрами и полем кулоновского типа, то зависимость, подобная изображаемой равенством (4), имела бы место, если бы во всех фотопроводниках, для которых справедлива эта зависимость, соответствующие центры имели бы одну и ту же природу. Пинчерли⁹⁷ показал, что для случая F -центров кулоновское поле является плохим приближением. Во всяком случае представляется мало вероятным, чтобы фотопроводимость вызывалась центрами одного рода в том большом разнообразии веществ, для которого эта зависимость приблизительно справедлива. Какая-то зависимость подобного рода должна иметь место вследствие связи между коэффициентами преломления и поглощения, но мало вероятно, чтобы можно было вывести столь

простую зависимость из сложного хода фактически наблюдаемого поглощения. В настоящее время правильнее всего рассматривать соотношение (4) как эмпирическую зависимость, полезную при приближённом определении положения длинноволнового предела фотопроводимости вещества, по известному значению коэффициента преломления. Следует подчеркнуть, что эта зависимость является только приближённой и в действительности даёт неверные значения в случае $PbTe$ и $PbSe$.

§ 7. ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ КАК ПРИЁМНИКИ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Свойства фотосопровитлений из PbS и их применения для обнаружения инфракрасного излучения были рассмотрены в обзорах Эллиота⁵⁸, а также Сезерленда и Ли⁶. Первый обзор охватывает главным образом работы, проводившиеся в Германии во время войны. Второй также включает эти работы, но, кроме того, рассматривает и работы, проводившиеся в Англии и Америке до 1947 г. Приёмники, описанные в этих обзорах, значительно превзойдены приёмниками, имеющимися в настоящее время. В частности, теперь получены гораздо более высокие чувствительности для слоёв, работающих без охлаждения. Это относится как к случаю возогнанных слоёв, так и к слоям, получаемым методом химического осаждения. В фотосопровитлениях, использующих возогнанные слои, светочувствительные элементы обычно помещаются в откачанную стеклянную колбу. Химически осаждённые слои предохраняются от воздействия атмосферы посредством тонкой плёнки прозрачного материала. Помещение в вакуум практикуется, однако, и для химически осаждённых слоёв. О работе чувствительных в инфракрасной области фотосопровитлений в качестве приёмников инфракрасного излучения известно весьма мало. Это относится также к подробностям способов изготовления их, которые всё ещё, видимо, в значительной мере связаны с искусством экспериментатора. Различные способы изготовления фотопроводящих слоёв уже рассматривались в 2.6, где были даны ссылки на соответствующие статьи. В недавно опубликованном обзоре Симпсон и Сезерленд⁹⁹ приводят некоторые данные о последних американских работах. Милнер и Уотс³⁶ и Мосс⁷⁵ дали обзор последних английских работ. Мы здесь рассмотрим сначала имеющиеся данные о фотосопровитлениях из PbS , $PbTe$ и $PbSe$, а затем кратко обсудим основные факторы, ограничивающие чувствительность таких фотоэлементов. При этом мы будем иметь дело только с фотосопровитлениями, поскольку до сих пор никакой другой тип фотоэлементов не может сравниться с ними в отношении пороговой чувствительности.

Прежде чем говорить о чувствительности фотосопровитлений, мы должны установить разграничение между двумя величинами, от-

носящимися к этому понятию. Эти величины: а) чувствительность как величина отдачи фотосопротивления и б) та минимальная энергия, которую фотосопротивление способно обнаружить. Первую из этих величин мы будем называть «чувствительностью», а вторую — «пороговой чувствительностью». Не следует думать, что фотоэлемент с наибольшей чувствительностью непременно имеет и лучшую пороговую чувствительность. Это не так потому, что последняя зависит от уровня его собственных шумов. Эти шумы обычно носят характер токовых шумов и обусловлены протеканием тока через светочувствительный слой фотосопротивления.

Допустим, что мы имеем фотоэлемент с сопротивлением R , соединённый со входом усилителя посредством нагрузки с тем же

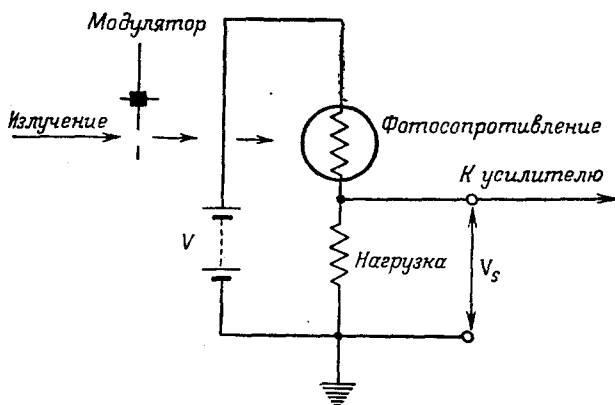


Рис. 15. Схема включения фотосопротивления.

сопротивлением и питаемый напряжением V (рис. 15). Тогда напряжение сигнала V_s , создаваемое изменением сопротивления ΔR в результате освещения, будет равно

$$V_s = \frac{V \Delta R}{4R} \quad (5)$$

при условии, что $\Delta R \ll R$. Если количество падающей энергии W вызывает изменение сопротивления R на ΔR , то для малых значений W мы можем написать $\Delta R = \alpha W$. Тогда

$$V_s = \frac{V \alpha W}{4R} = rW. \quad (6)$$

Величину r обычно называют «чувствительностью» и выражают в вольтах на ватт. Как видно из (6), она зависит от приложенного напряжения V .

Если V_n есть эффективное шумовое напряжение на нагрузке, то отношение сигнала к шуму будет $\frac{V_s}{V_n}$. В частности, когда это

отношение равно единице, то соответствующее значение падающей энергии W_m будет:

$$W_m = \frac{V_n}{r}. \quad (7)$$

Это значение W обычно принимается как минимальное обнаружимое количество лучистой энергии. Обычно токовые шумы V_n приблизительно пропорциональны V , так что в первом приближении W_m не зависит от V . Это имеет место в довольно широком интервале значений V , которые должны быть достаточно велики для того, чтобы токовые шумы преобладали, но в то же время настолько малы, чтобы не имело места заметное нагревание слоя. Для таковых шумов в слое данного типа с площадью AV_n пропорционально $A^{1/2}$ для данного значения силы тока, так что можно ожидать, что фотосоппротивления с малой площадью будут иметь меньшее значение W_m , чем такие же фотосоппротивления с большей площадью светочувствительной поверхности. Это несколько затрудняет сравнение реальных фотосоппротивлений и потому желательно приводить фактическое значение W_m к значению этой величины для стандартной площадки. В качестве такого стандарта мы примем $0,1 \text{ см}^2$, поскольку указанная величина часто используется на практике ($1 \text{ см} \times 1 \text{ мм}$).

Значение V_n , помимо свойств слоя, зависит также от ширины полосы Δf усилителя и индикаторного устройства. При значениях Δf столь малых, что можно считать спектр шумов однородным в пределах интервала Δf , V_n пропорционально $(\Delta f)^{1/2}$. Однако для токовых шумов в широком диапазоне частот (от нескольких герц до нескольких килогерц) мощность шумов на единицу ширины полосы пропорциональна $1/f$, вследствие чего пропорциональность между V_n и $(\Delta f)^{1/2}$ при реальных значениях Δf может и не иметь места. Поэтому удобно приводить значение W_m к стандартной ширине полосы (например, 1 гц), но при использовании полученных таким образом значений надо быть осторожным.

7.1. Фотосоппротивления из PbS

Некоторые авторы (например, Стронг⁴, Симпсон и Сезерленд⁹⁹) указывали, что фотосоппротивления из PbS в отношении пороговой чувствительности приблизительно в 100 раз лучше хорошей термопары. Поэтому мы могли бы ожидать, что в пределах области высокой чувствительности мы будем иметь минимальную обнаружимую энергию порядка 10^{-12} вт для монохроматического излучения при ширине полосы в 1 гц . Это даёт лишь порядок величины, поскольку площадь приёмной площадки не указана. Согласно Моссу¹⁰⁰ для фотосоппротивления из PbS при комнатной температуре только 0,7% энергии источника с температурой 200°C являются полезной энергией, так что значение W_m для излучения чёрного тела при тем-

пературе 200°C будет около 10^{-10} *вт* при ширине полосы в 1 *гц*, т. е. оказывается сравнимым с пороговой чувствительностью термопары. Милнер и Уотс³⁶ приводят значения всего в $2,5 \cdot 10^{-8}$ *вт* для излучения с температурой в 200°C и $2 \cdot 10^{-11}$ *вт* для монохроматического излучения с длиной волны 2,2 μ для некоторых типов промышленных фотоспротивлений. Таким образом, чувствительность их оказывается несколько ниже той, которую следовало ожидать на основании изложенного выше. Приведённые значения улучшаются до $5 \cdot 10^{-9}$ и $4 \cdot 10^{-12}$ *вт* соответственно при охлаждении слоя твёрдой углекислотой, что приводит их в ожидаемую область величин. Значения эти относятся к частоте 800 *гц*. После охлаждения постоянная времени фотоэлементов повышается с 40 до 200 *мксек*.

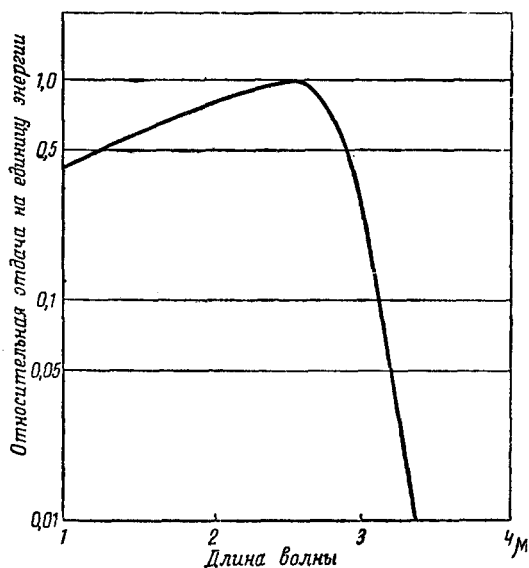


Рис. 16. Спектральная отдача сернисто-свинцового фотоспротивления при комнатной температуре.

Данные для промышленных, приготовленных химическим осаждением PbS фотоспротивлений из PbS, опубликованные Истмен Кодак Ко.³⁵, дают значения W_m для излучения с температурой 500°K порядка $3 \cdot 10^{-8}$ *вт* при комнатной температуре (при пересчёте к площади 0,1 *см*²). Однако ширина полосы не указана. Постоянная времени этих фотоэлементов довольно велика (порядка 200—300 *мксек*), а значения W_m относятся к частоте 90 *гц*.

Из опыта спектроскопистов, применявших PbS-фотоспротивления, следует, что с фотоэлементами, изготовленными в лабораторных

условиях, получаются значения W_m , меньшие указанных выше. Например, Фелджет¹⁰¹ приводит значение W_m в области максимальной чувствительности, равное $8 \cdot 10^{-13}$ *вт/гц* (приведено к площади $0,1$ *см²*); это значение было получено при охлаждении твёрдой углекислотой. Его фотоспротивление имело возогнанный светочувствительный слой, и, видимо, с фотоэлементами этого типа можно получить несколько более низкие значения W_m , особенно при комнатной температуре, чем в случае химически осаждённых слоёв. Повидимому, опыт в отношении таких изготовленных в лаборатории фотоспротивлений указывает на то, что для лучших фотоэлементов в результате охлаждения получается лишь весьма малое увеличение отдачи (не говоря о сдвиге длинноволновой границы). Эти фотоэлементы обычно имеют постоянные времени порядка $20-100$ *мксек* при комнатной температуре. Спектральная чувствительность современного PbS-фотоспротивления показана на рис. 16. Изменения спектральной характеристики с температурой подобны указанным Моссом (см. рис. 5). Эти фотоспротивления имеют замечательное постоянство отдачи на квант в области длин волн приблизительно от 1 до $2,5$ μ (при комнатной температуре), затем отдача падает, достигая половинного значения ($\lambda_{1/2}$) около $2,9$ μ , и спадает до 1% своего максимального значения около $3,35$ μ .

7.2. Фотоспротивления из РbТе

Главное преимущество РbТе-фотоспротивлений перед фотоспротивлениями из PbS состоит в том, что с ними можно работать в области значительно бóльших длин волн. Есть также указания на то, что с фотоспротивлениями из РbТе могут быть получены несколько бóльшие значения максимальной чувствительности. Различные авторы (например, Смит⁹⁴, Симпсон и Сезерленд⁹⁹) приводят пороговые чувствительности, превышающие в $100-1000$ раз чувствительность хорошей термопары. Таким образом, следует ожидать значения минимальной обнаружимой энергии для монохроматического излучения порядка $10^{-12} - 10^{-13}$ *вт* при ширине полосы в 1 *гц*. Симпсон, Сезерленд и Блэквелл⁴² приводили цифру $2 \cdot 10^{-14}$, но это относится к фотоспротивлению, максимум чувствительности которого лежит около 2 μ , причём Фелджет выразил сомнение относительно надёжности этой цифры. Фелджет¹⁰¹ указывает значение W_m (приведённое к площади $0,1$ *см²*), равное $4 \cdot 10^{-13}$ *вт*.

Методы изготовления фотопроводящих слоёв из РbТе, применявшиеся различными авторами, уже были описаны в 2.6. Некоторое количество РbТе-фотоспротивлений, изготовленных в НИИР, было передано ряду исследователей в области инфракрасной спектроскопии. Хотя никто из них не сообщил цифровых данных о пороговой чувствительности, но из опубликованных спектров (например, Томпсон и Вильямс², Бойд и Томпсон³), полученных с помощью этих

фотоспротивлений, ясно, что минимальные энергии, обнаруживаемые ими, должны иметь порядок 10^{-13} *вт* при ширине полосы в 1 *гц*. В недавно опубликованном обзоре по фотоспротивлениям из PbTe и PbSe Мосс¹⁰⁰ сообщает, что Томпсон получил разрешение $0,15 \text{ см}^{-1}$ (при 100-миллиметровой решётке) у 3 μ , используя PbTe -фотоспротивления НИИР. Это указывает на то, что пороговая чувствительность приблизительно в 500 раз выше, чем у термопары. Кроме того, эти фотоспротивления могут иметь очень малую постоянную времени (порядка нескольких микросекунд) и, таким образом, могут применяться для записи спектров на гораздо больших скоростях, чем достижимые с термопарой.

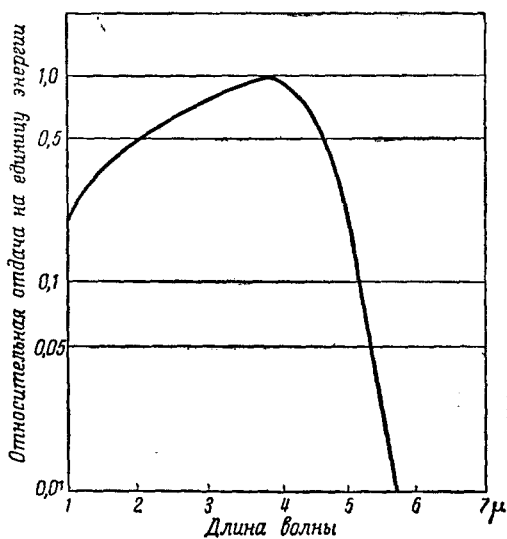


Рис. 17. Спектральная отдача фотоспротивления из теллуристого свинца при 90° К .

Фотоэлементы НИИР изготавливаются возгонкой слоя PbTe в кислороде при низком давлении (несколько вариантов этого метода описаны Моссом¹⁰⁰). Слои получают в стеклянном сосуде, подобном сосуду Дьюара, снабженном для доступа излучения на чувствительный слой сапфировым окном, приваренным к стеклу через переходные спаи. Фотоспротивления имеют очень малую чувствительность при комнатной температуре, так что с ними всегда работают при температуре жидкого воздуха. Спектральная характеристика современного PbTe -фотоспротивления (НИИР) при температуре жидкого воздуха показана на рис. 17. Значение $\lambda_{1/2}$ равно примерно 4,75 μ , чувствительность падает до 1% максимального значения при $\sim 5,75 \mu$.

7.3. Фотосопротивления из PbSe

Открытие Гибсона, Лоусона и Мосса⁴⁹, показавших, что фотоэлементы из PbSe могут иметь длинноволновую границу при значительно больших длинах волн, чем в случае PbTe, привело к неожиданному шагу вперёд и открыло возможность применения фотоэлектрических методов в новых областях спектра. Разные авторы и до этого описывали фотосопротивления из PbSe, но не превосходившие по длинноволновой чувствительности PbTe-фотосопротивлений и, кроме того, казавшиеся худшими по пороговой чувствительности (за исключением области комнатных температур, для которой PbSe имеет значительно большую чувствительность, чем PbTe). Методы изготовления PbSe-слоёв, применявшиеся различными авторами, были описаны в 2.6.

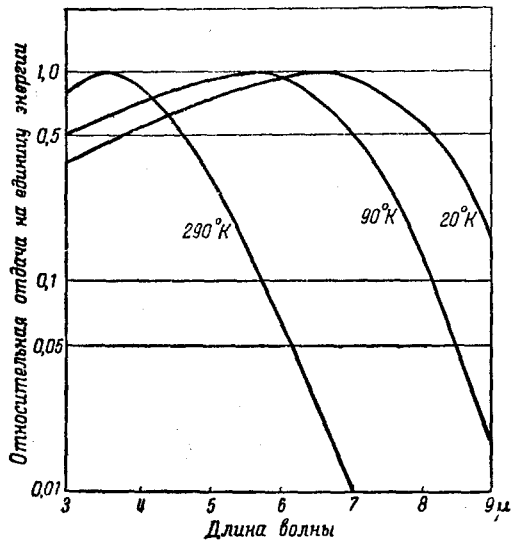


Рис. 18. Спектральная отдача селенисто-свинцового фотосопротивления при 290, 90 и 20° K.

В своём последнем обзоре Мосс¹⁰⁰ приводит дальнейшие сведения о фотосопротивлениях из PbSe (изготовленных в НИИР), чувствительных за пределами 9 μ при температуре жидкого воздуха. Метод изготовления — почти тот же, что и для фотоэлементов из PbTe. В случае PbSe используются входные окна из периклаза (MgO), так как пропускание сапфира в области длинных волн недостаточно для полного использования длинноволновой чувствительности слоёв PbSe. Кривые спектральной чувствительности типичных PbSe-фотоэлементов НИИР (приведённых к одному значению в максимуме кривой для трёх температур) показаны на рис. 18. При тем-

пературе жидкого воздуха максимальная чувствительность современных PbSe-фотоспротивлений ниже, чем у лучших образцов из PbTe. В то же время она значительно выше, чем у термопар, и, кроме того, постоянная времени для них значительно меньше — порядка 10 мксек. С помощью такого фотоспротивления Робертс и Юнг¹⁰² наблюдали середину полосы поглощения водяного пара в области 6 м со скоростью 50 спектров в секунду. Эти авторы получили также фотоэлектрическую запись всего спектра поглощения паров воды в интервале от 5 до 7 м при нормальной скорости записи с разрешением порядка 1 см⁻¹. Разрешение, однако, определялось скорее спектрометром, чем фотоспротивлением.

Интересно отметить, что из PbSe могут быть изготовлены фотоспротивления, способные работать при комнатной температуре, подобно фотоспротивлениям из PbS. Однако пока их чувствительность при комнатной температуре значительно ниже. Старкевич⁴⁷ приводит значение W_m , равное $2 \cdot 10^{-9}$ вт для ширины полосы в 1 цц. Это — весьма старая цифра, и разумно полагать, что, как и для всех других типов фотоэлементов, более поздние работы привели к большим значениям чувствительности. При охлаждении PbSe-слоёв жидким водородом вместо жидкого воздуха дальнейшего повышения пороговой чувствительности не наблюдается, но длинноволновая чувствительность растёт и оказывается заметной около 10 м. Значения $\lambda_{1/2}$ для 290, 90 и 20° К составляют соответственно 4,7, 7,1 и 8,2 м, спадание чувствительности до 1% имеет место соответственно около 7,0, 9,3 и 10,2 м (экстраполировано).

7.4. Предел чувствительности фотоспротивлений

Если бы шумы, создаваемые чувствительным слоем фотоспротивления, были достаточно малы, то его пороговая чувствительность определялась бы флуктуациями лучистого потока, падающего на фотоэлемент. Этот вопрос был рассмотрен Фелджетом¹⁰¹ и Моссом¹⁰³, вычислившими пороговую чувствительность для ряда фотоэлементов. Эти авторы показали, что если энергия кванта, соответствующая длинноволновой границе, меньше $5 kT$ (что справедливо для рассматриваемых фотоэлементов), то влияние флуктуаций излучения можно просто вычислить из флуктуации ΔN числа действующих квантов N_e , падающих на слой в секунду, посредством простой «классической» формулы для среднего квадратичного значения

$$\overline{\Delta N^2} = N_e, \quad (8)$$

причём N_e даётся выражением $q_m n_e$, где

$$n_e = \frac{1}{h\nu_m} \int_0^{\infty} s(\nu) W(\nu) d\nu, \quad (9)$$

а q_m — квантовый выход при частоте света ν_m , соответствующей максимальной чувствительности, $s(\nu)$ — равноэнергетическая спектральная отдача фотосопротивления, приведённая к единице для частоты ν_m , а $W(\nu)$ — лучистая энергия, падающая на слой в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$. $W(\nu)$ обычно выражается просто планковским распределением падающего на слой излучения с комнатной температурой (приёмной поверхностью при этом будет одна или обе стороны слоя, смотря по тому, охлаждается он или нет).

Допустим теперь, что N_s — число действующих квантов, поглощаемых слоем, — создаёт сигнал напряжения αV_s . Тогда флуктуация напряжения ΔV , соответствующая флуктуации ΔN , будет:

$$\overline{\Delta V^2} = \alpha^2 \overline{\Delta N^2}. \quad (10)$$

При ширине полосы, равной Δf , имеем:

$$\overline{\Delta V^2} = 2\alpha^2 \overline{\Delta N^2} \Delta f. \quad (11)$$

Напряжение сигнала V_m , когда на слой падает энергия W_m частоты ν_m , равно

$$V_m = \alpha q_m \frac{W_m}{h\nu_m}. \quad (12)$$

Значение W_m , которое обычно принимается за минимальную обнаружимую энергию, мы получим, положив $V_m^2 = \overline{\Delta V^2}$, откуда

$$W_m = \left(\frac{2\Delta f}{q_m} \right)^{1/2} h\nu_m n_e^{1/2}. \quad (13)$$

Фелджет¹⁰¹ и Мосс^{103, 104} вычислили указанным путём W_m для ряда фотоэлементов, принимая $q_m = 1$. Например, Фелджет нашёл $W_m = 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ вт}$ для PbS-фотосопротивления, о котором шла речь в 7.1, тогда как измеренное значение (приведённое к площади $0,1 \text{ см}^2$) оказалось $8 \cdot 10^{-13} \text{ вт}$, т. е. всего в 2,8 раза больше порога чувствительности, обусловленного флуктуациями излучения. Для охлаждаемого фотосопротивления из PbTe он нашёл даже ещё меньший коэффициент, а именно 1,9. Таким образом, ясно, что лучшие фотосопротивления обладают пороговой чувствительностью, весьма близкой к конечному пределу, и, кроме того, что значение q_m — квантового выхода в максимуме кривой спектральной чувствительности — не может сильно отличаться от единицы. Как мы видели, для большинства хороших современных фотоэлементов отдача на квант практически постоянна в довольно широком интервале длин волн. Весьма заманчиво предположить, что в этом диапазоне q_m действительно равно единице. Порог в реальных фотосопротивлениях обычно определяется токовыми шумами, которые имеют спектр

типа $1/f$, тогда как следует ожидать, что спектр флуктуаций излучения является однородным, по крайней мере, при частотах, которые малы сравнительно с $1/\tau$, где τ — постоянная времени фотосопrotivления.

Исходя из рассуждений, приведённых выше, Симпсон¹⁶ и Уотс¹⁰⁵ высказали мысль, что если бы излучение комнатной температуры было полностью заэкранировано от фотопроводящего слоя, когда он охлаждён, скажем, до 90°K , то пороговая чувствительность его должна была бы повыситься вследствие снижения радиационных флуктуаций. Кроме того, они экспериментально показали, что такое повышение имеет место в действительности. Для фотосопrotivлений из PbTe, а также для некоторых PbS-фотосопrotivлений экранирование излучения комнатной температуры может приводить к повышению сопротивления слоя до 100 раз, а также ведёт к значительному понижению минимальной обнаружимой энергии. Заметное повышение чувствительности в результате устранения постороннего излучения наблюдали также Симпсон и Сезерленд⁴³. Однако понижение минимальной обнаружимой энергии не полностью обуславливается уменьшением флуктуаций излучения. Увеличение сопротивления уменьшает ток при данном напряжении на слое, что в свою очередь уменьшает токовые шумы. Поэтому указанное явление должно наблюдаться даже в фотоэлементах, пороговая чувствительность которых ограничена токовыми шумами. К сожалению, с фотоэлементами, применяемыми в спектроскопии, нельзя полностью использовать преимущество значительного понижения минимальной обнаружимой энергии, которое в некоторых случаях достигает десятикратного. В спектроскопии для попадания всего наблюдаемого излучения на приёмную поверхность обычно необходимо иметь у фотосопrotivления довольно большое входное окно, что подвергает светочувствительный слой воздействию некоторого количества излучения комнатной температуры. В том случае, когда возможно пользоваться достаточно узким входным окном, может быть получен значительный выигрыш в пороговой чувствительности. В подобных условиях использовались PbTe-фотосопrotivления. Они дали значения минимальной обнаружимой энергии меньше той, которая теоретически должна наблюдаться, если учитывать только радиационные флуктуации, считая, что чувствительный слой не заэкранирован от излучения комнатной температуры с одной стороны.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Goldberg, Reports on Progress in Physics **13**, 24 (1950).
2. H. W. Thompson and R. L. Williams, Trans. Far. Soc. **48**, 502 (1952).
3. D. R. J. Boyd and H. W. Thompson, Trans. Far. Soc. **48**, 493 (1952).
4. J. Strong, Physics Today, **4**, № 4, 14 (1951).
5. V. J. Williams, Rev. Sci. Instr. **19**, 135 (1948).

6. G. G. B. M. Sutherland and E. Lee, Reports on Progress in Physics **11**, 144 (1948).
7. K. Bauer, Ann. d. Physik **38**, 84 (1940).
8. L. Eisenmann, Ann. d. Physik **38**, 121 (1940).
9. H. Hintenberger, Zeits. f. Phys. **119**, 1 (1942).
10. R. P. Chasmar and E. H. Putley, Semi-conducting Materials, ed. H. K. Henisch (Butterworth) 208, 1951.
11. H. Wilman, Proc. Phys. Soc. **60**, 117 (1948).
12. R. P. Chasmar, Nature **161**, 281 (1948).
13. Б. Т. Коломиец, ЖТФ **18**, 1456 (1948).
14. E. S. Rittner and F. Grace, Phys. Rev. **86**, 615 (1952).
15. J. N. Humphrey, F. L. Lummis and W. W. Scanlon, Phys. Rev. **86**, 660 (1952).
16. O. Simpson, Nature **160**, 791 (1947); Proc. Phys. Soc. **61**, 486 (1948).
17. J. Starkiewicz, L. Sosnowski and O. Simpson, Nature **158**, 28 (1946).
18. L. Sosnowski, B. W. Soole and J. Starkiewicz, Nature **160**, 471 (1947).
19. L. Sosnowski, J. Starkiewicz and O. Simpson, Nature **159**, 818 (1947).
20. E. Schwarz, Nature **162**, 614 (1948); Proc. Phys. Soc. B, **63**, 624 (1950); **64**, 821 (1951).
21. W. Ehrenberg and J. Hirsch Proc. Phys. Soc. B, **64**, 700 (1951).
22. E. H. Putley, Proc. Phys. Soc. B, **65**, 388 (1952).
23. J. W. Lothrop, Thesis, Northwestern University, 1949.
24. K. G. Halvosen, Thesis, Northwestern University, 1951.
25. B. R. Russel and C. Wahlig, Rev. Sci. Inst. **21**, 1028 (1950).
26. E. H. Putley, Proc. Phys. Soc. B., **65**, 992 (1952).
27. N. F. Mott and R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals (Oxford).
28. E. H. Putley, Proc. Phys. Soc. B, **65** 736 (1952).
29. A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc. B, **63**, 756 (1950).
30. T. S. Moss, Nature **159**, 76 (1947); **161**, 776 (1948); J. Opt. Soc. Am. **40**, 603 (1950).
31. T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. B, **62**, 741 (1949).
32. T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. B, **65**, 147 (1952).
33. R. A. Smith, Semi-conducting Materials, 108, 1951.
34. M. A. Clark and R. J. Cashman, Phys. Rev. **85**, 1043 (1952).
35. Eastman Kodak Co., Data sheet for Electron detectors, 1952.
36. C. J. Milner and B. N. Watts, Research **5**, 267 (1952).
37. R. J. Cashman, J. Opt. Soc. Am. **36**, 356 (1946).
38. F. Kicinski, Chemistry and Industry **17**, 54 (1948).
39. A. F. Gibson, Nature **163**, 121 (1949).
40. R. P. Chasmar and A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc. B, **64**, 595 (1951).
41. T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. A, **62**, 264 (1949).
42. O. Simpson, G. G. B. M. Sutherland and D. E. Blackwell, Nature **161**, 281 (1948).
43. O. Simpson and G. G. B. M. Sutherland, Phil. Trans. Roy. Soc. A, **243**, 547 (1951).
44. W. W. Scanlon, R. L. Petritz and F. L. Lummis, Phys. Rev. **86**, 659 (1952).
45. A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc. B, **64**, 603 (1951).
46. D. E. Blackwell, O. Simpson and G. G. B. M. Sutherland, Nature **160**, 793 (1947).
- 46a. T. S. Moss and R. P. Chasmar, Nature **161**, 244 (1948).
47. J. Starkiewicz, J. Opt. Soc. Am. **38**, 481 (1948).

48. C. J. Millner and B. N. Watts, *Nature* **163**, 322 (1949).
49. A. F. Gibson, W. D. Lawson and T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. A*, **64**, 1054 (1951).
50. R. Wyrick and H. Levinstein, *Phys. Rev.* **78**, 304 (1950).
51. С. А. Дунаев и Ю. П. Маслаковец, *ЖЭТФ* **10**, 901 (1947).
52. E. H. Putley and J. B. Arthur, *Proc. Phys. Soc. B*, **64**, 616 (1951).
53. W. D. Lawson, *Journ. Appl. Phys.* **22**, 1444 (1951); **23**, 495 (1952).
54. W. Paul, D. A. Jones and R. V. Jones, *Proc. Phys. Soc. B*, **64**, 528 (1951).
55. A. F. Gibson, *Proc. Phys. Soc. B*, **65**, 196 (1952); **65**, 214 (1952); **65**, 378 (1952).
56. W. Paul and R. V. Jones, *Proc. Phys. Soc. B*, **66**, 528 (1951).
57. D. G. Avery, *Proc. Phys. Soc. B*, **64**, 1087 (1951); **65**, 425 (1952); **66**, 134 (1953).
58. A. Elliot, *Electronics and their Application in Science and Industry* (Pilot Press), 97, 1947.
59. K. Legrand, *Zeits. f. Phys.* **124**, 219 (1948).
60. И. И. Арианова и И. Л. Сокольская, *ЖТФ* **21**, 713 (1951).
61. H. K. Henisch and J. W. Granville, *Semi-conducting Materials*, ed. H. K. Henisch (Butterworth), 87, 1951.
62. C. A. Hogarth and J. W. Granville, *Proc. Phys. Soc. B*, **64**, 992 (1951).
63. A. L. Reimann and J. V. Sullivan, *Proc. Phys. Soc. B*, **65**, 480 (1952).
64. W. Shockley, *Electrons and Holes in Semi-conductors* (Van Nostrand).
65. H. A. Gebbie, P. C. Banbury and C. A. Hogarth, *Proc. Phys. Soc. B*, **63**, 371 (1950).
- 65a. P. C. Banbury, H. A. Gebbie and C. A. Hogarth, *Semi-conducting Materials*, ed. H. K. Henisch (Butterworth), 78, 1951.
66. P. C. Banbury and H. K. Henisch, *Proc. Phys. Soc. B*, **63**, 540 (1950).
67. P. C. Banbury, *Proc. Phys. Soc. B*, **65**, 236 (1952).
68. C. A. Hogarth, *Proc. Phys. Soc. B*, **66**, 216 (1953).
69. National Bureau of Standards, Table 27—4, 1948.
70. J. Darby, J. Hatton and B. V. Rollin, *Proc. Phys. Soc. A*, **63**, 1181 (1950).
71. J. Hatton, B. V. Rollin and E. F. W. Seymour, *Proc. Phys. Soc. A*, **64**, 667 (1951).
72. R. P. Hudson, *Proc. Phys. Soc. A*, **64**, 751 (1951).
73. J. W. Granville and C. A. Hogarth, *Proc. Phys. Soc. B*, **64**, 488 (1951).
74. T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B*, **63**, 167 (1950).
75. T. S. Moss, *Photoconductivity in elements*, 1952.
76. J. G. N. Braithwaite, *Proc. Phys. Soc. B*, **64**, 274 (1951).
77. A. F. Gibson and T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc., A*, **63**, 176 (1950).
78. В. П. Жузе, И. В. Мочани и С. М. Рывкин, *ЖТФ*, **18**, 1494 (1948).
79. T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. A*, **64**, 590 (1951).
80. T. S. Moss, *Phys. Rev.* **79**, 1011 (1950).
81. V. E. Bottom, *Phys. Rev.* **74**, 1218 (1948); **75**, 1310 (1949).
82. V. A. Johnson, *Phys. Rev.* **74**, 1255 (1948).
83. T. Fukuroi, S. Tanuma and S. Tobisawa, *Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ.* **A1**, 365 (1949 a); 375 (1949 b); **A2**, 233 (1950 a); 239 (1950 b).
84. T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. A*, **63**, 82 (1950).
85. J. J. Loferski and P. H. Miller, *Phys. Rev.* **83**, 876 (1951).
86. J. T. Kendall, *Proc. Phys. Soc. B*, **63**, 821 (1950).

87. G. Busch, J. Wieland and H. Zoller, *Semi-conducting Materials*, ed. H. K. Henisch (Butterworth), 49.
 88. B. V. Rollin and E. L. Simmons, *Proc. Phys. Soc. B*, **65**, 995 (1952); **66**, 162 (1953).
 89. L. Sosnowski, *Phys. Rev.* **72**, 641 (1947).
 90. M. Becker and H. Y. Fan, *Phys. Rev.* **78**, 301 (1950).
 91. E. Schwarz, *Proc. Phys. Soc. A*, **62**, 530 (1949).
 92. H. M. James, *Science* **110**, 254 (1949).
 93. E. S. Rittner, *Science* **111**, 685 (1950).
 94. R. A. Smith, *Science* **112**, 71 (1950).
 95. E. W. J. Mitchell and R. W. Sillars, *Proc. Phys. Soc. B*, **62**, 509 (1949).
 96. A. W. Ewald, *Phys. Rev.* **81**, 607 (1951).
 97. L. Pincherle, *Proc. Phys. Soc. A*, **64**, 648 (1951).
 98. D. G. Bell, D. M. Hum, L. Pincherle, D. W. Sciamia and P. M. Woodward, *Proc. Roy. Soc. A*, **217**, 71 (1953).
 99. O. Simpson, G. G. B. M. Sutherland, *Science* **115**, 1 (1952).
 100. T. S. Moss, *Research* **6**, 258 (1953).
 101. P. Fellgett, *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 970 (1949).
 102. V. Roberts and A. S. Young, *J. Sci. Instr.* **30**, 199 (1953).
 103. T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B*, **63**, 982 (1950).
 104. T. S. Moss, *J. Opt. Soc. Am.* **40**, 603 (1950).
 105. B. N. Watts, *Proc. Phys. Soc. A*, **62**, 456 (1949).
-