

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

537.311.33(023)

**ШИРОКОЗОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ $A^{III}B^{VI}$
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ*****А. Н. Георгобиани***

1. ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие электроники, связанной с применением кристаллических полупроводников и изоляторов, способствовало значительному расширению и углублению наших знаний о строении твердых тел и позволило получить ценнейшие сведения о протекающих в них физических процессах.

В свою очередь успехи в создании электронных полупроводниковых приборов в значительной степени обязаны достижениям в технологии получения чистых и специально легированных материалов, что дало возможность изменять в нужном направлении свойства кристаллов. Первыми в этом отношении были «освоены» элементарные полупроводники: германий и кремний. В особо чистых образцах этих материалов содержится менее одного примесного атома на 10^{12} атомов основного вещества. На основе германия и кремния были созданы главные элементы полупроводниковой радиоэлектроники: диоды и транзисторы. В последующие годы широкое применение нашли полупроводники $A^{III}B^{VI}$ (соединения элементов третьей и пятой групп периодической системы элементов), в частности, в полупроводниковых лазерах, туннельных диодах и диодах Ганна.

Развитие науки и техники непрерывно расширяет диапазон требований, предъявляемых к полупроводникам, и нуждается в новых материалах; тем не менее число «освоенных» полупроводниковых материалов пока невелико.

В последние годы в связи с новыми задачами полупроводниковой техники, главным образом в связи с проблемой создания элементов опто- и акустоэлектроники, сильно возрос интерес специалистов по полупроводникам к традиционным люминесцентным материалам — соединениям $A^{III}B^{VI}$ с широкой запрещенной зоной. На основе этих соединений уже давно получают лучшие (для целого ряда применений) порошковые люминофоры, но для решения большинства задач полупроводниковой техники необходимы крупные кристаллы и монокристаллические пленки с заданными электрическими и оптическими свойствами, а также $p-n$ -переходы. Приготовление таких образцов в сильной степени затруднено тенденцией этих соединений к образованию различного рода собственных дефектов, одностороннему отклонению от стехиометрии, а также высокой температурой плавления в сравнении с температурой возгонки. Тем не менее разработка современных технологических методов уже привела к некоторым успехам в приготовлении полупроводниковых материалов на основе этих соединений и обещает еще большие достижения в будущем. К числу этих методов следует отнести газотранспортные методы роста

кристаллов, рост кристаллов из расплава при высоком давлении инертного газа, приготовление пленок путем ионного распыления пихты в вакууме и ионное легирование.

Очевидно, что возможности использования целого класса соединений очень обширны и не могут быть изложены в сравнительно коротком обзоре, поэтому внимание в данной статье сконцентрировано главным образом на тех проблемах, для разрешения которых применение других соединений невозможно либо менее эффективно.

В наше рассмотрение входят соединения ZnS , ZnO , ZnSe , ZnTe , CdS , CdSe , CdTe , а также их твердые растворы.

2. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ ИХ ТЕХНИЧЕСКУЮ ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ

Характерной особенностью соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ является возможность образования в кристаллах на их основе различного рода точечных дефектов, примесных и собственных, при большом разнообразии различных дефектных комплексов, а также дефектов упаковки. Эти дефекты во многих случаях играют положительную роль: так, точечные дефекты могут быть центрами люминесценции и фотопроводимости, они играют роль доноров и акцепторов, а дефекты упаковки обуславливают аномально высокий фотовольтаический эффект в ZnS , достигающий сотен вольт.

Однако во многих случаях наличие тех или иных дефектов крайне нежелательно. На этом мы остановимся более подробно при рассмотрении конкретных примеров. Здесь лишь необходимо подчеркнуть, что задачи технологии соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ в основном связаны с управлением дефектной структурой получаемых материалов.

Таблица I

Значения ширины запрещенной зоны E_g , эффективных масс и подвижностей электронов (n) и дырок (p) в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Соединение	E_g , эв ($T \approx 300^\circ \text{K}$)	Эффективные массы ^б		Подвижности, см ² /в·сек ($T \approx 300^\circ \text{K}$)	
		m_n	m_p	μ_n	μ_p
ZnS гексагональный	3,74 ¹	0,28 $\perp$ с *) ⁴ 0,39 $\parallel$ в	0,49 $\perp$ с ⁴ 1,4 $\parallel$ с ⁴	140 ¹⁶	5 ¹⁶
ZnS кубический	3,66 ¹	0,39 $\parallel$ в			
ZnO	3,25 ^{2 а}	0,28 ⁶	1,8 $\perp$ с ¹²	110 ¹⁷	
ZnSe	2,73 ^{2 а}	0,17 ⁷	0,6 $\parallel$ с ¹³		
ZnTe	2,23 ³	0,09 ⁸	0,6 ¹⁴	530 ¹⁸	28 ²³
CdS	2,53 ¹	0,205 ⁹	0,7 $\perp$ с ⁹ 5,0 $\parallel$ с ⁹	340 ¹⁹ 350 ²⁰	110 ¹⁸ 15 ²⁴
CdSe	1,85 ¹	0,13 ¹⁰	0,45 $\perp$ с ¹⁵ $\geq 1 \parallel$ с ¹⁵	720 ²¹	75 ²¹
CdTe	1,50 ²	0,096 ¹¹	0,41 ¹⁶	1000 ²²	70 ²⁵

^а Значения, вычисленные по данным работы 2. ^б Значения в единицах массы электрона. ^в Теоретическое значение.

*) Символы $\parallel$ с и $\perp$ с указывают, что значения эффективной массы связаны с направлением, параллельным или перпендикулярным оси с кристалла гексагональной структуры.

Ширины запрещенных зон рассматриваемых нами соединений и их твердых растворов соответствуют полному спектру видимого света и частично — ультрафиолетового (табл. I). Это принципиально позволяет исполь-

зовать их в качестве основы полупроводниковых источников и приемников видимого и ультрафиолетового света. Не менее важно и то, что в кристаллофосфорах, приготовленных из этих соединений, велика вероятность излучательных электронных переходов; благодаря этому они давно используются как эффективные фото-, катодо- и электролюминофоры (например, квантовый выход фотолюминесценции хороших люминофоров на основе ZnS близок к 100%). Это вызвано большой глубиной уровней центров люминесценции и связанной с этим малой вероятностью размена энергии возбуждения на тепловые колебания кристаллической решетки, так как такой размен соответствует одновременному образованию десятков фононов.

Пожалуй, ни один другой класс полупроводниковых материалов не проявляет такой широкой спектральной способности люминесцентных центров, простирающейся от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра, как соединения $A^{II}B^{VI}$.

То же самое можно сказать и о центрах фоточувствительности. Это обстоятельство, в сочетании с большой подвижностью электронов и дырок в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ (см. табл. I *) в сравнении с их подвижностями в других соединениях со столь же широкой запрещенной зоной, позволяет создавать на их основе лучшие фотосопротивления для коротковолнового света.

Однако еще большие возможности для создания источников и приемников видимого и ультрафиолетового света открывает наиболее важное собственное свойство широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$, а именно, наличие у них «прямых» зон, т. е. совпадение в пространстве квазиимпульсов максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости. Это обуславливает высокую эффективность межзонной излучательной рекомбинации электронов и дырок, а также генерации электронно-дырочных пар при поглощении коротковолнового света. В полупроводниковых лазерах наличие таких «прямых» зон, как известно, необходимо принципиально.

Благодаря способности к образованию твердых растворов соединений $A^{II}B^{VI}$ возможно изменять в больших пределах ширину запрещенной зоны, меняя тем самым спектр рекомбинационного излучения и фоточувствительность.

Кристаллическая структура соединений $A^{II}B^{VI}$, как гексагональная, так и кубическая без центра симметрии, обуславливает наличие в них сильного пьезоэффекта (например, в этом отношении CdS примерно в 10 раз эффективнее кварца). Это используется в различных акустоэлектрических приборах: усилителях ультразвука, активных линиях задержки, детекторах, тензодатчиках и т. д. Кроме того, в этих кристаллах имеется оптическая нелинейность, что может быть использовано для получения как лазерных гармоник (увеличение частоты лазера), так и разностных частот при смешивании мод различных лазеров (уменьшение частоты лазера) для получения субмиллиметровых волн.

3. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ПРИМЕНЕНИИ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{II}B^{VI}$

а) Э л е м е н т ы о п т о э л е к т р о н и к и. В последние годы интенсивно развивается новая отрасль науки и техники — оптоэлектроника, где, в отличие от обычной электроники, функциональные связи осуществляются не электрическими, а световыми сигналами. Такая

*) В таблице приведены наилучшие значения подвижностей из имеющихся в литературе.

замена в ряде случаев расширяет частотный диапазон, дает возможность использовать преимущества когерентного излучения, уменьшает габариты приборов, улучшает их помехоустойчивость и т. д.

Оптоэлектронная техника — очень широкое понятие, включающее в себя целый ряд различных приборов и прежде всего люминесцентные и лазерные источники света и спектрально-сопряженные с ними приемники света. Некоторые из этих источников и приемников обладают эффектом памяти из-за особенностей кинетики протекающих в них процессов либо благодаря специальному усложнению их структуры путем добавления разного рода запоминающих элементов, электрических, магнитных или оптических. Сочетание этих приборов позволяет создавать сложные конструкции, такие, как приборы вычислительной техники, приборы отображения информации, приборы автоматики (оптроны), усилители и преобразователи света и изображения, преобразователи различного рода излучений и т. д.

Оптоэлектроника как отрасль науки связана с обнаружением и исследованием явлений, которые могут быть положены в основу элементов оптоэлектронной техники, а также с изучением функциональной связи с помощью светового сигнала: формированием сигнала, распространением его в активных и пассивных средах, вводом в элементы, выводом из них и т. д.

Этот раздел мы начнем с рассмотрения проблем создания различных источников света на основе соединений $A^{II}B^{VI}$.

1) *Лазеры с электронным возбуждением.* Впервые лазерный эффект при возбуждении электронным лучом был получен Басовым, Богданкевичем и Десяткиным в CdS ²⁶. Позднее была получена генерация также в $CdTe$ ²⁷, $CdSe$ ²⁸, ZnS ²⁹, $ZnSe$ ³⁰ и в кристаллах твердых растворов CdS_xSe_{1-x} ³¹.

Специфика таких лазеров, связанная главным образом с особенностями возбуждения, позволяет использовать их для решения целого ряда проблем.

К числу этих особенностей следует отнести прежде всего то, что в качестве образцов используются однородные, нелегированные кристаллы. Технология приготовления таких образцов довольно проста в сравнении, например, с технологией инжекционных лазеров и даже электролюминесцентных светодиодов (см. следующий раздел). Не менее важно, что в таких лазерах легко осуществляется управление световым лучом, поскольку для этого могут быть использованы хорошо отработанные системы управления электронным лучом (фокусировка, модуляция, сканирование). Далее, при электронном возбуждении соединений $A^{II}B^{VI}$ можно получить импульсы света мощностью порядка мегаватта при высокой частоте следования и при расходимости излучения всего в несколько минут ³². Кроме того, применение соединений $A^{II}B^{VI}$ и их твердых растворов позволяет, как уже отмечалось, перекрыть всю видимую и ближнюю ультрафиолетовую области спектра.

Такие лазеры необходимы для спектроскопии, биологических исследований, а также для решения ряда технических задач.

В частности, для подводных исследований нужны мощные зеленые лазеры. Морская вода, как известно, имеет так называемое «окно прозрачности» в зеленой области спектра. Для этой цели по оптическим характеристикам, по-видимому, наилучшим материалом является CdS .

Нужны ультрафиолетовые лазеры, в том числе мощные лазеры, для записи информации в ЭВМ. В основе этой записи лежит окрашивание пленки из смеси спиропина и трибромфанола при облучении ее ультрафиолетовым светом. Чувствительность пленки $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ Дж/см². Система для такой записи разрабатывается фирмой «Телефункен» (ФРГ). Уже

достигнута плотность записи $\sim 10^7$ бит/см² *). Это в 10^3 раз больше, чем при магнитной записи. При этом для генерации ультрафиолетового света используется удвоение частоты аргонового лазера с помощью нелинейного элемента. Задача может упроститься при использовании твердотельного ультрафиолетового лазера. Для этой цели, по-видимому, наилучшим материалом является ZnS.

Сравнительная простота управления электронным лучом используется в настоящее время для разработки систем со сканированием лазерных лучей в пространстве (сканирующие лазеры). Эти системы основаны на двух типах лазеров, различающихся видом образцов и взаимным направлением электронных и лазерных лучей.

В первом случае ³³ (рис. 1) образец представляет собой стержень прямоугольного сечения, две противоположные грани которого образуют зеркала резонатора, а через одну из других осуществляется возбуждение. Электронный луч, интенсивность которого модулируется управляющим сигналом, перемещается вдоль стержня. В той части стержня, в которую луч направлен в данный момент, возникает генерация. Лазерный луч выходит через частично прозрачное зеркало резонатора, при этом его направление перпендикулярно к направлению электронного луча.

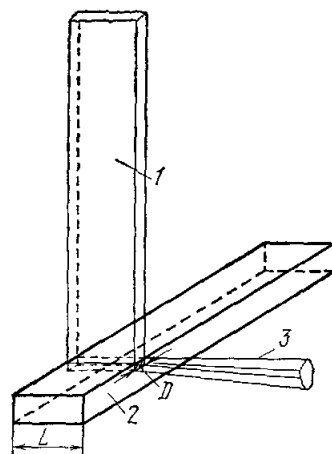


Рис. 1. Схема полупроводникового лазера с поперечной накачкой электронным лучом.

1 — электронный луч; 2 — полупроводниковый кристалл; 3 — лазерный луч.

Такой лазер называется лазером с поперечной накачкой. Сам по себе он обеспечивает лишь одномерное сканирование светового луча. Однако, дополнив систему вращающейся призмой или зеркалом, можно получить двумерное сканирование.

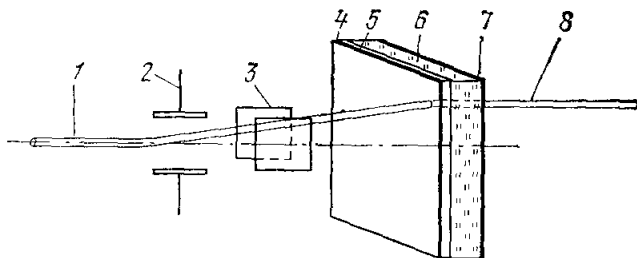


Рис. 2. Схема полупроводникового лазера с продольной накачкой электронным лучом. 1 — электронный луч; 2, 3 — электроды отклоняющей системы; 4 — непрозрачное зеркало; 5 — полупроводниковый монокристаллический слой; 6 — подложка; 7 — частично прозрачное зеркало; 8 — лазерный луч.

Во втором случае ³⁴ (рис. 2) образец представляет собой плоскопараллельную пластинку, поверхности которой служат зеркалами резонатора. Электронный луч, управляемый двухкоординатной отклоняющей системой, перемещается по поверхности образца, пронизывая зеркальное покрытие и возбуждая генерацию в соответствующей части полупроводниковой пластины. Свет выходит через второе, частично прозрачное зеркало резо-

*) Частное сообщение.

натора. Двумерное сканирование световым лучом в этом случае получается непосредственно. Поскольку лазерный луч ориентирован продольно электронному, этот тип лазера называют лазером с продольной накачкой. Длина активной зоны в таком лазере определяется глубиной проникновения электронов, поэтому для их ускорения требуется сравнительно большое напряжение ≥ 50 кВ. Для лазера с поперечной накачкой оказывается достаточным 15–20 кВ.

В сканирующих лазерах можно осуществить быструю перестройку частоты генерации, если в качестве образцов использовать кристаллы твердых растворов соединений $A^{II}B^{VI}$, состав которых меняется по длине образца³¹.

Сканирующие лазеры, вероятно, найдут применение в проекционном телевидении³⁵, в том числе цветном, и в системах отображения информации на экраны больших размеров (в несколько квадратных метров). Дело в том, что яркость свечения электронно-лучевых трубок с лазерным экраном на 2–3 порядка превышает яркость современных телевизионных проекционных трубок с люминофорами.

Для цветного проекционного телевидения необходим трехкомпонентный кинескоп с лазерами красного, зеленого и голубого света. Материалом красного лазера может быть CdSe, а зеленого — CdS. Основная проблема в разработке такого кинескопа — это создание голубого лазера; по нашему мнению, для этой цели наилучшие материалы могут быть получены на основе $ZnSe$, ZnS_xSe_{1-x} и $Zn_xCd_{1-x}S$.

Не менее важное направление использования сканирующих лазеров — это применение их в качестве адресных коммутаторов в оптических запоминающих устройствах большой емкости. Принцип работы такого коммутатора³⁶ состоит в том, что электронный луч направляется на ту часть экрана, от которой лазерный луч попадает на голограмму, выбранную из матрицы многих голограмм, и позволяет «прочитать» ее с помощью матрицы фотоприемников или ЭОПа.

Современные светочувствительные материалы позволяют записывать голограммы, содержащие 10^6 – 10^7 бит/см². Создание адресной трубки на 10^5 – 10^6 дискретных положений оптического луча даст возможность хранить информацию $\sim 10^9$ бит на фотопластинке размером ~ 100 см². Свечение экрана должно соответствовать максимальной чувствительности фотоприемников. Для ФЭУ это зеленый и голубой свет. Наиболее перспективные материалы в этом случае — CdS, CdS_xSe_{1-x} , $Zn_xCd_{1-x}S$, $ZnSe$, ZnS_xSe_{1-x} .

Для разрешения большинства перечисленных проблем необходимы крупные, с линейными размерами в несколько сантиметров, структурно совершенные монокристаллы без блочности, с минимальным числом дефектов упаковки и дислокаций ($< 10^3$ см² *)), а также монокристаллические пластинки или эпитаксиальные пленки площадью в несколько квадратных сантиметров и толщиной ≥ 10 –50 мкм. Предварительные результаты исследований показывают, что кристаллы, выращенные из расплава, для этих целей непригодны.

2) *Электролюминесцентные источники света.* Широкие спектральные возможности, большая вероятность излучательных переходов и относительно хорошая подвижность носителей тока широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$, естественно, привлекли к ним внимание исследователей, желавших реализовать эффективный перевод электрической энергии в видимый и ультрафиолетовый свет.

*) Имеется в виду выход дислокаций на поверхность кристалла при его травлении.

С начала пятидесятих годов в этом плане интенсивно исследуются порошковые электролюминофоры на основе ZnS . Явление электролюминесценции порошкового люминофора $ZnS - Cu$ при подключении переменного напряжения к конденсатору, в котором он находится в смеси с диэлектриком, было открыто в 1936 г. (эффект Дестрио)³⁷. Одна из обкладок конденсатора прозрачна, и через нее проходит свет. Достоинство порошковых электролюминофоров состоит в том, что с их помощью легко готовятся плоские безвакуумные источники света сравнительно большой площади, которые нашли применение в светящихся панелях, табло, управляемых шкалах, мнемонических схемах, твердотельных экранах и т. д. Благодаря согласованию по спектральным характеристикам электролюминофоров с фотосопротивлениями (тоже на основе соединений $A^{II}B^{VI}$) создаются различные оптоэлектронные системы: приборы автоматики — оптроны, усилители и преобразователи изображения, например, для рентгеноскопии.

Энергетическая эффективность лучших лабораторных образцов электролюминесцентных конденсаторов составляет $\approx 2\%$, т. е. достигает светоотдачи ламп накаливания; расход энергии $\approx 1 \text{ мвт/см}^2$ экрана; яркость $\approx 300 \text{ нит}$ (напряжение 220 в при частоте 400 гц). По нашему мнению, прогресс оптоэлектронной техники, основанной на применении порошковых электролюминофоров, уже не определяется развитием технологии их приготовления. В результатах этой технологии достигнуто насыщение примерно десять лет назад *). К тому же времени были опубликованы основные работы, посвященные изучению механизма эффекта Дестрио^{38-44 **}.

В настоящее время необходимо развитие промышленной технологии электролюминесцентных конденсаторов, включающей отбор granulометрического состава люминофоров, применение прозрачных, изолирующих биндеров с большой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \geq 10$), способных защитить люминофор от воздействия атмосферной влаги и кислорода.

*) Это замечание относится как к эффективности, так и к яркости электролюминесценции.

**) Наша модель этого механизма кратко сводится к следующему.

В кристаллах электролюминофора имеются микрогетеропереходы $(p)Cu_2S - (n)ZnS$. При некотором напряжении (обратное включение) электроны валентной зоны Cu_2S приобретают возможность проникнуть туннельно в зону проводимости ZnS (см. рис. 3), эффективно ускориться и ударно ионизовать кристаллическую решетку и дефекты, вызывая лавинный процесс. Высокая эффективность ускорения связана с тем, что время туннелирования мало в сравнении с временем поляризации кристаллической решетки; в результате электроны оказываются свободными от «тяжелой полярной рубашки». Первичные и вторичные электроны при выходе из барьера захватываются ловушками. Возвращение их к ионизованным центрам люминесценции и излучательная рекомбинация происходят во время изменения полярности напряжения; при этом высвобождение из ловушек осуществляется путем туннельной или ударной ионизации в зависимости от температуры. Такая электролюминесценция названа предпробойной, так как ее возбуждение происходит в результате процессов электрического пробоя, протекающих при напряжении, недостаточном для пробоя конденсатора в целом.

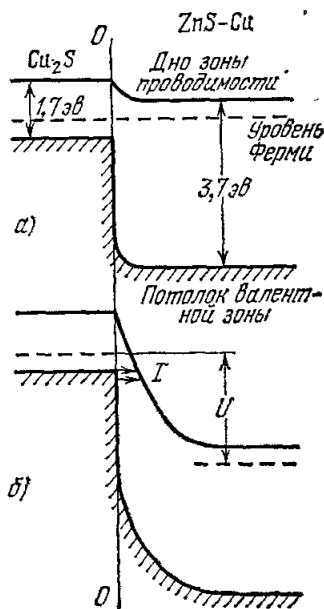


Рис. 3. Идеализированная зонная схема гетероперехода $Cu_2S - ZnS$.

а) В равновесии; б) при включении напряжения U в обратном направлении. I — туннельный переход электронов.

Многие задачи техники, связанной с применением электролюминофоров, требуют разработки оптоэлектронных приборов, систем электрической коммуникации и других элементов оптоэлектроники, в особенности малоинерционных фотосопротивлений. Специалисты концерна «Сименс» (ФРГ) исследуют с этой целью ZnO *), который в данном отношении лучше применяемых в настоящее время CdS и CdSe .

Очень важная проблема — это создание электролюминесцентных осциллографических и телевизионных экранов. Сканирование в таких экранах производится электрическим напряжением. Они будут иметь ряд преимуществ перед электронно-лучевыми трубками. Во-первых, отпадет надобность в вакуумном баллоне, во-вторых, окажется достаточным напряжение, по крайней мере на порядок меньше, нежели ускоряющее напряжение современного телевизионного кинескопа, и, в-третьих, толщина экрана станет много меньше его ширины и высоты.

Первые действующие модели электролюминесцентных телевизионных экранов создали специалисты японских концернов Мацусита⁴⁵ и Мицубиши⁴⁶. В основе первой модели лежит электролюминофор $\text{ZnS}-\text{Cu}, \text{Al}$. Сканирование в ней осуществляется через 230 вертикальных и столько же горизонтальных электродов (52900 элементов изображения). Яркость модулируется напряжением.

В модели Мицубиши число элементов изображения равно 80×80 , люминофор — $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}-\text{Cu}, \text{Br}$, при $x = 0,7$. Этот люминофор дает больший контраст изображения, чем $\text{ZnS}-\text{Cu}, \text{Al}$. Яркость модулируется количеством импульсов напряжения.

Возбуждающее напряжение в первой модели 300—400 в, а во второй — 450 в. Источники их питания относительно велики.

Электролюминесценция источников света, не имеющих диэлектрического биндера, происходит обычно при меньших напряжениях. Это электролюминесценция сублимированных пленок, «доменная» электролюминесценция **) и, особенно, рекомбинационное излучение полупроводников, возникающее при инжекции в них неосновных носителей тока (инжекционная электролюминесценция). Сюда относится, в частности, свечение $p-n$ -переходов, включенных в прямом направлении; при этом напряжение питания может соответствовать примерно ширине запрещенной зоны, т. е. составлять всего несколько вольт. Это очень важно, так как в таком случае могут быть использованы малогабаритные источники питания на интегральных схемах. В отношении эффективности также наиболее перспективна инжекционная электролюминесценция. Как известно, в этом случае теория предвещает энергетический выход $\sim 100\%$ ⁴⁷. Однако фактические результаты по эффективности инжекционных источников света на основе соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ пока близки к эффективности электролюминесцентных конденсаторов.

Дело в том, что на пути решения проблемы создания эффективных инжекционных источников света на основе полупроводников $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ имеются большие трудности, связанные с тенденцией этих полупроводников к взаимной компенсации дефектов (доноров — акцепторами), что ведет к низкой электропроводности, и с тенденцией к одному типу проводимости, что затрудняет приготовление $p-n$ -переходов **). Так, например, кристаллы ZnS , ZnO , ZnSe , CdS , CdSe получаются только n -типа, а ZnTe —

*) Частное сообщение.

**) О доменной электролюминесценции будет рассказано в конце этого раздела.

***) Исключение составляет CdTe . На его основе приготовлены $p-n$ -переходы с эффективностью инжекционной электролюминесценции, равной 12% (77° К). Максимум излучения — при 865 нм ⁴⁸.

p -типа. Это связано с тем, что обычно рост этих кристаллов и легирование происходят при высоких температурах, при которых электронейтральность в процессе легирования обеспечивается не свободными носителями, а образующимися при этих температурах заряженными вакансиями^{49, 50}.

Кроме того, во всех соединениях $A^{II}B^{VI}$ и особенно в сульфидах и селенидах могут действовать дополнительные факторы, мешая их синтезу в форме n - или p -типа с низким сопротивлением. Во-первых, растворимость подходящих акцепторных примесей может быть слишком низкой (т. е. меньше, чем достигнутая в настоящее время в процессах очистки минимальная концентрация донорных примесей) и, во-вторых, примеси могут входить не в той форме, которая требуется. Например, металлы первой группы (акцепторная примесь), внедренный в междоузлие, образует донор.

Остановимся подробнее на современном состоянии и перспективах решения проблемы создания инжекционных источников света на основе широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$.

В работе⁵¹ был изготовлен $p-n$ -переход с помощью диффузии донорных примесей Al и Cd в ZnTe p -типа. В нем наблюдалась инжекционная электролюминесценция, начиная с 2,5 эв. Максимум излучения расположен при 575 нм. Квантовый выход — около 1% при 77 °K.

В ZnS $p-n$ -переходы были получены путем диффузии акцепторных примесей Cu и Ag в высокоомный кристалл n -типа ($\sim 10^8$ ом·см)⁵²⁻⁵⁴. Инжекционная электролюминесценция наблюдалась примерно с 2 эв. Спектр свечения содержит голубую и ультрафиолетовую полосы с максимумами, соответственно при 450 и 360 нм. Внешний квантовый выход — $\sim 0,1\%$ при комнатной температуре.

Однако лучшие светодиоды были изготовлены на основе твердых растворов. Это, во-первых, $ZnSe_xTe_{1-x}$, при $0,4 \leq x \leq 0,5$ (p -тип). $p-n$ -переходы получали при диффузии Al. Свечение диода — красное с максимумом около 625 нм. Внешняя квантовая эффективность $\approx 18\%$ при 70 °K⁵⁵. Во-вторых, это — $Cd_xMg_{1-x}Te$ ($x=0,65$). Светодиоды изготавливались путем диффузии P и Cd. Максимум излучения расположен при 680 нм⁵⁶⁻⁵⁸. Эффективность достигает $\approx 1\%$ при комнатной температуре *).

Для сравнения укажем, что такой эффективностью обладают лучшие образцы светодиодов на основе соединений $A^{III}B^V$, используемые в настоящее время в оптоэлектронике для видимой области спектра. Так, «красные» светодиоды из GaP западногерманского концерна «Сименс» и японских концернов Мацushита и Тошиба имеют эффективность 1—2%, а «желтые» и «зеленые» — 0,2%). Следует при этом отметить, что стоимость диодов на основе соединений галлия примерно на порядок выше. Специалисты концерна Мацushита, разрабатывающие диод из $Cd_xMg_{1-x}Te$, утверждают, что применение его в цифровых индикаторах портативных ЭВМ вместо диодов из GaP может понизить стоимость этих ЭВМ в 2—3 раза **).

Однако полученные путем термодиффузии светодиоды на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ обычно сильно уступают по яркости светодиодам на основе соединений $A^{III}B^V$. Это связано с высокоомностью как исходных кристаллов, так и областей, в которых проводимость инвертирована путем термодиффузии. Тем не менее сравнительно высокая эффективность инжекционной электролюминесценции далеких от совершенства светодиодов укрепляет надежду на реализацию эффективного инжекционного

*) Частное сообщение.

**) Частное сообщение.

источника света на основе широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$, возвращая нас к проблеме преодоления их тенденции к взаимной компенсации дефектов и получения низкоомных материалов n - и p -типа.

Принципиальную возможность преодоления этих тенденций и управления электрическими свойствами широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$ открывает метод ионного легирования *). Это связано с тем, что ионное легирование можно проводить при сравнительно низкой температуре, при которой термически равновесная концентрация вакансий мала и они не способны к конкуренции со свободными носителями в поддержании электронейтральности. Дело в том, что в интересующих нас случаях энтальпия образования вакансии больше энергии, высвобождающейся при электронном переходе между вакансией и вводимой примесью (процесс компенсации), т. е. самой этой энергии недостаточно для образования вакансии. Для ее образования требуется значительная добавка тепловой энергии, поэтому процесс компенсации при низкой температуре не играет заметной роли. При высоких же температурах, когда проводится легирование обычными методами, свободная энергия кристалла $G = H - TS$ **) становится минимальной благодаря энтропийному члену, именно в случае образования большого числа вакансий с переходом электронов между ними и примесными центрами. Поэтому и происходит сильная компенсация этих центров.

Однако во время ионного легирования образуются нежелательные радиационные дефекты, связанные с переводом части атомов кристаллической решетки из узлов в междоузлия. В связи с этим необходим последующий отжиг. При нем радиационные дефекты устраняются, а атомы внедренной примеси занимают в кристаллической решетке положение, в котором они приобретают требуемую электрическую активность. Опыт показывает, что во многих случаях можно подобрать такие режимы отжига, когда компенсация оказывается незначительной.

В работе ⁵⁹⁻⁶¹ путем бомбардировки изолирующих кристаллов ZnS ионами серебра и последующего отжига при температуре $\approx 450^\circ\text{C}$ в парах серы и ZnS получен слой p -типа (удельное сопротивление $\sim 10^4 \text{ ом}\cdot\text{см}$). Серебро было выбрано потому, что образуемые им акцепторные центры в ZnS стабильны ⁵⁴ и имеют сравнительно малую энергию ионизации и хорошие люминесцентные свойства.

Примерно такая же температура отжига потребовалась в случае CdS при легировании ионами фосфора ^{62, 63}, азота ⁶⁴ и висмута ⁶⁵. При этом были получены p — n -переходы. Выбор акцепторных примесей в случае CdS, как нам кажется, определился возможностями серийных установок для ионного легирования, рассчитанных для кремния. По акцепторным свойствам в соединениях $A^{II}B^{VI}$ эти примеси далеко не лучшие. Глубина акцепторных уровней, образуемых фосфором и азотом в CdS, довольно велика ($\approx 1 \text{ эв}$), что не позволяет получить низкоомную область p -типа. Тем не менее полученные p — n -переходы давали желтую и даже зеленую электролюминесценцию при прямом токе $\approx 10 \text{ ма}$.

Первое сообщение об успешном изменении типа проводимости в хорошо проводящем ZnSe (n -тип) дано в работе ⁶⁶. Изменение типа проводимости было получено внедрением ионов лития (акцепторная примесь) с последующим отжигом при температуре $300\text{--}400^\circ\text{C}$. У диодов, полученных из этих образцов, наблюдалась зеленая электролюминесценция при токе $0,07 \text{ ма}$.

*) Введение примесей путем бомбардировки ускоренными ионами.

**) Здесь H — энтальпия, а S — энтропия.

Заканчивая обсуждение вопроса о перспективности метода ионного легирования в применении к соединениям $A^{II}B^{VI}$, отметим, что препятствием для термодиффузионного или любого другого высокотемпературного метода легирования является в ряде случаев сравнительно малая объемная растворимость акцепторных и донорных примесей. В результате вводимая примесь выпадает на поверхность или декорирует дислокации, образуя вторую фазу. Метод ионного легирования, при котором диффузионные процессы, определяющие выпадение второй фазы, заметной роли не играют (так как мала температура), позволяет существенно превысить предел растворимости. Это особенно важно из-за сравнительно большой энергии ионизации примесных центров, особенно акцепторных, в соединениях $A^{II}B^{VI}$.

Другой путь создания инжекционных источников света — приготовление гетероструктур и, в частности, гетеропереходов *). В принципе это позволяет избежать трудностей, связанных с тенденцией широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ к одному типу проводимости. Как видно из табл. II, в большинстве случаев в нашем распоряжении имеется материал n -типа. Поэтому необходимо обеспечить инжекцию в него дырок. Это означает, что для приготовления гетероперехода необходим полупроводниковый материал p -типа. При этом он должен быть кристаллографически совместим с люминесцентным материалом, т. е. иметь близкую с ним структуру и примерно равные постоянные решетки. Кроме того, он должен обладать большей работой выхода и большей или по крайней мере близкой шириной запрещенной зоны (табл. II).

Таблица II

Полупроводник	Тип кристаллической решетки	Постоянные кристаллической решетки	Тип проводимости	Работа выхода Φ , эв	Θ *), эв
ZnS	Кубическая	$a = 5,41$ ⁶⁷	n -тип	5,4	7,5
ZnO	Гексагональная	$a = 3,81, c = 6,23$ ⁶⁸	»	4,68	7,82
ZnSe	»	$a = 3,24, c = 5,19$ ⁶⁸	»	4,84	6,82
ZnTe	Кубическая	5,65 ⁶⁷	»	5,43	5,76
CdS	»	6,07 ⁶⁷	p -тип	5,01	7,26
CdSe	Гексагональная	$a = 4,13, c = 6,69$ ⁶⁸	n -тип	5,22	6,62
CdTe	»	$a = 4,30, c = 7,02$ ⁶⁸	»	4,67	5,78
	Кубическая	6,41 ⁶⁷	n -, p -тип		

*) Энергетическое расстояние от потолка валентной зоны до уровня вакуума.

Кристаллографическая совместимость необходима для срачивания решеток и для уменьшения числа межфазных электронных состояний. Эти состояния соответствуют центрам быстрой безызлучательной рекомбинации, участвующим в так называемом туннельно-рекомбинационном механизме протекания тока через гетеропереход ^{69, 70}.

Большая работа выхода и широкая запрещенная зона нужны для того, чтобы экстракция электронов из люминесцентного полупроводника не преобладала над инжекцией в него дырок (рис. 4).

Делалось много попыток создания гетеропереходов на основе широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$. Однако до сих пор не найден материал, обладающий всеми перечисленными свойствами. В результате терялось

*) p — n -переходы, в которых p - и n -области различаются основой полупроводникового материала.

одно из главных достоинств полупроводников $A^{II}B^{VI}$ — большая вероятность излучательной рекомбинации. Это происходило из-за образования центров быстрой безызлучательной рекомбинации на границе двух фаз. Кроме того, эффективность гетеропереходов сильно снижалась из-за преобладания экстракции основных носителей из люминесцирующего полупроводника над инжекцией в него неосновных носителей. Возможно, удастся найти выход из этого положения путем плавного изменения твердого раствора полупроводника n -типа с полупроводником p -типа и получения таким образом плавного $p-n$ -гетероперехода без фазовой границы с безызлучательными центрами. Для этого необходимо, чтобы оба полупроводниковых соединения давали широкий ряд твердых растворов.

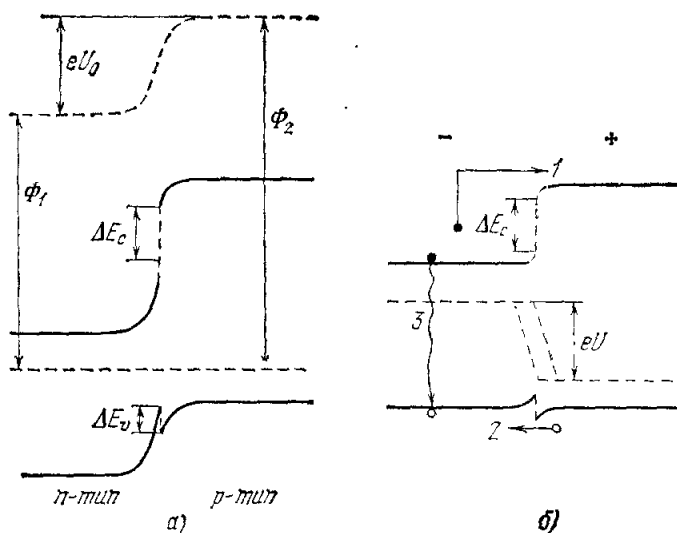


Рис. 4. Идеализированная зонная схема гетероперехода.

а) В равновесии; б) при прямом включении напряжения U . Φ_1 и Φ_2 — работы выхода полупроводников n - и p -типа соответственно; ΔE_c — энергетический разрыв в зоне проводимости; ΔE_v — энергетический разрыв в валентной зоне; 1 — экстракция электронов; 2 — инжекция дырок; 3 — излучательная электронно-дырочная рекомбинация.

По-видимому, плавные гетеропереходы образовались в твердом растворе $Zn_xCd_{1-x}Te$ около $x = 0,4$ ¹¹. Внешний квантовый выход электролюминесценции составляет 6% при 77 °К. Максимум излучения расположен вблизи 720 нм.

Инжекция в полупроводник неосновных носителей тока может происходить и из металлического контакта. Для этого металл должен иметь соответствующую работу выхода (большую, чем у полупроводника n -типа, и меньшую, чем у полупроводника p -типа). Конкурирующим процессом и в этом случае является экстракция основных носителей тока.

Несколько лучшие условия для излучательной рекомбинации в ущерб экстракции реализуются при образовании в приконтактной области полупроводника инверсного слоя, т. е. слоя с измененным типом проводимости. Такой слой образуется в том случае, когда искривление зон полупроводника около контакта столь велико, что уровень Ферми оказывается в другой половине запрещенной зоны.

На рис. 5 изображена зонная схема полупроводника n -типа, находящегося в контакте с металлом, у которого большая работа выхода. Как видно из рисунка, центры люминесценции в инверсном слое частично

ионизованы (заполнено дырками) *) уже при возникновении барьера. Необходимым условием образования инверсного слоя в случае полупроводника n -типа (см. рис. 5) является выполнение соотношения: $\Phi_m \geq \Theta - (E_g/2)$; здесь Φ_m — работа выхода металла, а Θ — энергетическое расстояние от потолка валентной зоны до уровня вакуума. Для полупроводника p -типа имеем место, обратное неравенство $\Phi_m \leq \Theta - (E_g/2)$.

Фактически условия эффективной инжекции еще более жесткие, а именно, $\Phi_m \geq \Theta$ (n -тип) и $\Phi_m \leq \Theta - E_g$ (p -тип). При этих условиях края соответствующих зон (потолок валентной зоны в полупроводнике n -типа и дно зоны проводимости в полупроводнике p -типа) изгибаются у контакта так, что достигают или пересекают уровень Ферми. Это означает, что в инверсном слое возникает состояние вырождения.

К сожалению, реализовать эти условия в большинстве широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ n -типа оказывается невозможным**). В качестве примера рассмотрим ZnS. Используя данные, приведенные в табл. I и II, определим работу выхода металла, необходимую для образования инверсного слоя. Получается $\Phi_m \geq 5,65$ эв. Среди металлов наибольшую работу выхода имеет платина $\Phi_{Pt} \approx 4,7$ эв⁷³. Как видно, и эта величина мала для ZnS.

Однако инверсный слой может образоваться и при контакте с химическим соединением, имеющим необходимую работу выхода.

В работе⁷⁴ наблюдалась низковольтная электролюминесценция ZnS вследствие образования в нем инверсного слоя. Такой слой возникал у контакта ZnS с концентрированной серной кислотой. При прямом токе 0,27 мА (напряжение 12 в) наблюдалось голубое свечение. Квантовый выход $\sim 0,01\%$.

В ряде работ вместо структуры «металл — полупроводник» изготавливались более сложные гетероструктуры, например, «металл — изолятор — полупроводник». Введение изолятора в некоторых случаях позволяет использовать металлы, работа выхода которых не удовлетворяет условию

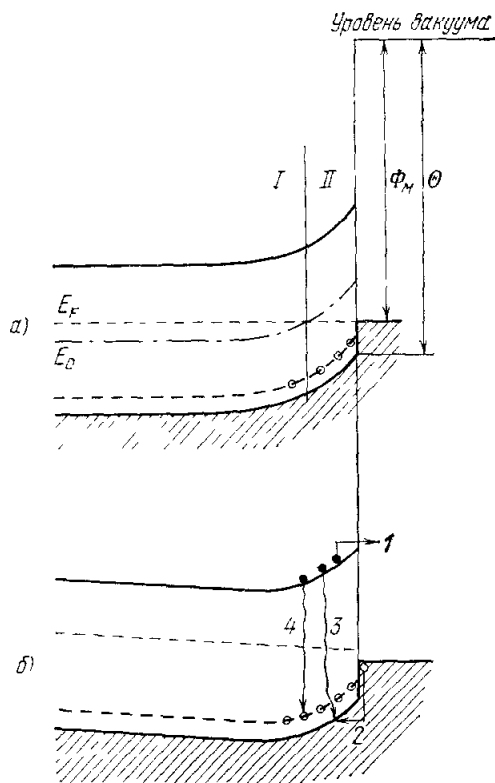


Рис. 5. Зонная схема контакта «металл — полупроводник n -типа» с инверсным слоем. а) В равновесии; б) при включении в прямом направлении. I — n -область; II — инверсный слой; E_F — уровень Ферми; E_0 — середина запрещенной зоны полупроводника; ● — свободный электрон, ○ — свободная дырка; «—» — центр люминесценции; 1 — экстракция электронов. 2 — инжекция дырок; 3 — межзонная излучательная электронно-дырочная рекомбинация; 4 — излучательная рекомбинация на центрах люминесценции.

*) Центрами люминесценции в широкозонных полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ n -типа обычно являются скомпенсированные акцепторы.

**) Для ZnTe (p -тип) подходящим металлом для образования инверсного слоя является индий⁷².

образования инверсного слоя. Запрещенная зона изолятора, применяемого в такой структуре, должна быть так расположена по отношению к уровню вакуума, чтобы возникал дополнительный потенциальный барьер, затрудняющий экстракцию основных носителей полупроводника, и не образовывался барьер, мешающий инжекции неосновных носителей. Обычно для этой цели используются широкозонные окислы. Впервые такое электролюминесцирующее устройство было сконструировано в работе ⁷⁵.

Однако эффективность электролюминесценции сложных гетероструктур невысока. Это связано, вероятно, с тем, что трудно избежать безызлучательной рекомбинации через межфазные состояния на границе «полупроводник — изолятор».

Итак, при создании инжекционных источников света на основе широкозонных полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ наиболее перспективны $p-n$ -переходы, получаемые методом ионного легирования, и плавные гетеропереходы на основе твердых растворов с переменным составом.

В заключение этого раздела рассмотрим «низковольтную» предпробойную электролюминесценцию. Она возникает тогда, когда сравнительно небольшое напряжение, приложенное к образцу, сосредотачивается в столь тонком слое полупроводника, что величина поля в этом слое становится близкой к пробойному полю. При этом в результате процессов электрического пробоя происходит ионизация кристаллической решетки и центров люминесценции. Такая электролюминесценция может возникать, например, в барьере $p-n$ -перехода, включенного в обратном направлении, в подвижном электронном домене *) и, очевидно, в тонком монокристаллическом слое.

В работе ⁵⁴ наблюдалась предпробойная электролюминесценция $p-n$ -переходов в ZnS . При напряжении 25 в большая доля свечения соответствовала межзонной рекомбинации электронно-дырочных пар (≈ 335 нм).

Подвижные электронные домены возникают в сравнительно низкоомных кристаллах. В работах ⁷⁷⁻⁸¹ наблюдалась низковольтная люминесценция кристаллов ZnS с удельным сопротивлением $\sim 10^4$ ом·см, вызванная концентрацией электрического напряжения в акустоэлектрическом домене **). При этом область свечения перемещается по кристаллу вместе с доменом, со звуковой скоростью. Свечение, в том числе голубое и ультрафиолетовое, наблюдается в образце толщиной ≈ 1 мм, при напряжении ≈ 20 в. Энергетическая эффективность $\sim 10^{-3}\%$. Инерционность $\leq 2 \cdot 10^{-7}$ сек, что на 3—4 порядка меньше, чем у порошковых электролюминофоров на основе ZnS . «Доменная» электролюминесценция, по-видимому, может найти применение в приборах со световым сканированием, а также в импульсных источниках света.

Что же касается тонких монокристаллических слоев, то недавно на сублимированных пленках ZnS был получен замечательный результат — переход от предпробойной электролюминесценции к режиму вынужденного излучения, т. е. достигнут лазерный эффект при электрическом пробое полупроводника ⁸².

3) *Приемники света.* Приготовление $p-n$ -переходов и гетеропереходов в широкозонных полупроводниках группы $A^{IV}B^{VI}$ важно для конструирования не только источников, но также и приемников коротковолнового света, основанных на фотовольтаическом эффекте в потенциальном

*) О природе электронных доменов см., например, ⁷⁶.

**) Об акустоэлектрических доменах будет рассказано также в разделе б) этой главы, посвященном элементам акустоэлектроники.

барьере $p-n$ -перехода. При этом величины генерируемых э. д. с. могут достигать значений, соответствующих величинам этих барьеров. Так, например, на $p-n$ -переходах в ZnS реализовано фото-э. д. с. $\approx 2,5$ в⁸⁴. Высшая эффективность преобразования световой энергии в электрическую, достигнутая в солнечных батареях, в основе которых лежит гетеропереход $\text{CdTe} - \text{Cu}_2\text{Te}$, составляет $\approx 7,5\%$ (300 °K)⁸³⁻⁸⁵. На некоторых кристаллах ZnS ⁸⁶⁻⁸⁸ обнаружены аномально высокие фото-э. д. с., достигающие сотен вольт. Это обусловлено суммированием э. д. с. на большом числе барьеров, связанных с дефектами упаковки. Однако генерируемые мощности при этом ничтожно малы.

Вернемся снова к «плохим» $p-n$ -переходам, полученным обычными методами, например, термодиффузией примеси, но уже в связи с проблемой так называемого фото- $p-n$ -перехода. Как n -, так и p -области в этих $p-n$ -переходах сильно скомпенсированы. Это означает, что в p -области электроны с компенсирующих доноров ушли на акцепторы, превратив тем самым эти доноры в ловушки электронов, а в n -области электроны с большинства доноров перешли на компенсирующие акцепторы, превратив последние в дырочные ловушки. При освещении таких $p-n$ -переходов светом, соответствующим собственному поглощению полупроводника, генерируются свободные электроны и дырки в n - и p -области. При подходящих свойствах ловушек и скомпенсированных доноров и акцепторов может возникнуть ситуация, когда электроны в p -области захватываются на ловушки, а дырки остаются свободными и, наоборот, в n -области дырки захватываются на ловушки, а электроны остаются свободными. Сопротивление как n -, так и p -области сильно понижается за счет возрастания концентрации основных носителей, и $p-n$ -переход приходит к состоянию хорошего $p-n$ -перехода. $p-n$ -переход с таким свойством называется фото- $p-n$ -переходом. В нем при освещении, очевидно, может возрасти не только прямой ток, но и инжекционная люминесценция. И то и другое может быть использовано для регистрации иницирующего света. Такое же явление может наблюдаться и в «замороженных» $p-n$ -переходах, в которых доноры и акцепторы глубокие (порядка нескольких десятых электрон-вольта), так что требуется подсветка соответствующим инфракрасным светом для освобождения электронов в n -области и дырок в p -области. $p-n$ -переход, имеющий такие свойства, был реализован на основе $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ⁸⁹. Квантовый выход инжекционной электролюминесценции при 70 °K достигает $\approx 20\%$.

Мы не будем подробно останавливаться на фотопроводимости. Этой теме было посвящено много статей и монографий (см., например,⁹⁰⁻⁹⁷). Электрические и оптические свойства фотополупроводников на основе соединений АПВ^{VI} и в настоящее время являются объектом интенсивных исследований. Внимание к ним специалистов объясняется не только богатством возникающих при этом физических эффектов, но и перспективой их практического использования. Оказалось возможным получить высокую фоточувствительность во всех соединениях этой группы; область значений ширины запрещенной зоны, как уже отмечалось, позволяет иметь максимальную фоточувствительность начиная от близкой ультрафиолетовой до близкой инфракрасной области спектра. В последнее время интерес к этим фотополупроводникам возрос в связи с рядом проблем оптоэлектроники: создание приемников света высокой эффективности, ячеек оперативной памяти, модулирующих и сканирующих устройств, активных элементов усилителей и преобразователей света и изображения, преобразователей излучения и управляемых транспарантов и т. д. Область наблюдения явлений фотопроводимости необычайно велика — фототоки наблюдаются в материалах, обладающих сопротивлением от 1 до 10^{18} ом·см.

Время жизни свободных носителей, определяющее фоточувствительность вещества, меняется от десятков минут до 10^{-12} сек.

Как известно, в настоящее время из полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ наибольшее применение находят фотопроводники на основе CdS и $CdSe$. Имеются большие достижения как в понимании протекающих в них процессов, главным образом благодаря работам Бьюба и Шейнкмана (см., например, ^{90, 93-97}), так и в технологии приемников, — здесь большая заслуга Коломийца (см., например, ⁹⁸). Установлено, что фоточувствительность в материалах с соответствующей зонной структурой определяется в основном так называемыми r -центрами ^{93, 96}. В полупроводниках n -типа это скомпенсированные однозарядные акцепторы, дырочные ловушки *), являющиеся во многих случаях и центрами люминесценции. Обычно они представляют собой собственные дефекты кристаллической решетки или

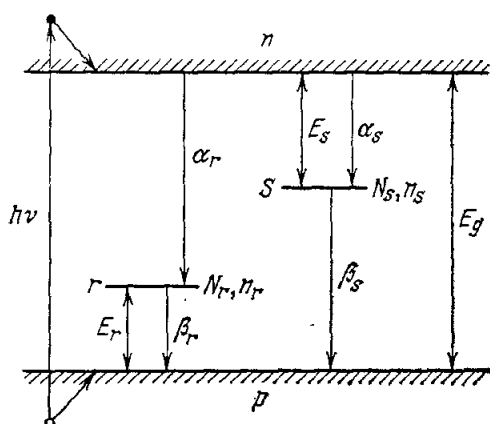


Рис. 6. Схема энергетических уровней фотополупроводника с двумя типами центров — r и S .

E_r , E_s — положение энергетических уровней центров; N_r , N_s — их концентрации; n_r , n_s — концентрации находящихся на них электронов; α_r , α_s — вероятности захвата электронов и β_r , β_s — дырок на соответствующие центры. Направления прямых стрелок соответствуют электронным переходам. ● — свободные электроны, ○ — свободные дырки (волнистой стрелкой указаны процессы термоионизации).

полупроводниках, в том числе в CdS , $CdSe$ ^{90, 93-97}, $ZnSe$ ^{99, 100}, ZnS ¹⁰¹. Теоретически оно наиболее полно исследовано в работах Калашникова, Маева, Пустовойта (см., например, ¹⁰²). Сущность этого явления состоит в том, что в фотополупроводниковом кристалле при освещении его инфракрасным светом определенной длины волны фототок или, что то же самое, концентрация неравновесных носителей может резко упасть на четыре-пять порядков, что, по существу, может перевести такой кристалл из состояния нормального полупроводника в состояние хорошего изолятора. Сущность происходящего можно пояснить, рассмотрев зонную схему фотопроводника n -типа с двумя типами центров (рис. 6). Это, во-первых, r -центры и, во-вторых, так называемые S -центры, которые представляют собой центры быстрой и, как правило, безызлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар. Природа этих центров еще окончательно не выяснена, регистрируются же они путем исследования кинетики фото-

же комплексы «собственный дефект — примесь». Основным параметр, ограничивающий применение таких приемников, — их большая инерционность при малых освещенностях. Так, например, наименьшая инерционность фотоприемников в усилителях изображения в случае CdS составляет ≈ 20 мсек, а в случае $CdSe$ — 1 мсек. Следует еще раз отметить, что по утверждению сотрудников концерна «Сименс» (ФРГ) инерционность фотоприемников на основе ZnO существенно меньше, чем в случае CdS и $CdSe$.

Одно из интересных явлений, наблюдаемых во многих фотополупроводниках, — инфракрасное гашение фотопроводимости. Это одно из важнейших явлений, с помощью которого широкозонные полупроводники могут быть использованы для регистрации инфракрасного света. Оно наблюдалось рядом авторов в различных фото-

*) В фотополупроводниках p -типа — это скомпенсированные доноры.

проводимости. Уровни, соответствующие этим центрам, расположены ближе к середине запрещенной зоны, а вероятности захвата электронов и дырок на эти центры α_S и β_S примерно одного порядка и в зависимости от конкретных свойств материала лежат в интервале $\sim 10^{-8} - 10^{-10} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$. Для r -центров $\beta_r/\alpha_r \sim 10^4 - 10^6$, $\alpha_r \sim 10^{-10} - 10^{-13} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$ ^{95, 96}. При освещении такого полупроводника светом с энергией кванта $\hbar\omega \geq E_g$ в зоне проводимости и в валентной зоне генерируются соответственно электроны и дырки. При наличии r -центров дырки из валентной зоны захватываются в основном на них и канал рекомбинации через S -центры малоэффективен, и тогда наблюдается обычная фотопроводимость. С включением инфракрасной подсветки с энергией кванта порядка глубины залегания дырочной ловушки (r -центр) происходит опустошение дырок с этих центров. Рост дырочной концентрации в валентной зоне приводит к возрастанию канала рекомбинации электронов через S -центры, а следовательно, и к резкому падению электропроводимости образца. Опыт показывает, что такое падение может достигать пяти-шести порядков ^{96, 99}. Это явление, по-видимому, близко по эффективности к собственной фотопроводимости, но менее инерционно. Как показывают теоретические оценки ¹⁰³, время релаксации может быть $\sim 10^{-6} - 10^{-8} \text{ сек}$. Анализ кинетики процессов, происходящих в рамках такой двухуровневой модели (см. зонную схему на рис. 6), позволяет сформулировать необходимые условия на параметры центров, при которых эффективно проявляется инфракрасное гашение фотопроводимости ¹⁰². Во-первых, концентрация свободных носителей в зоне проводимости должна быть меньше концентрации r -центров. Это соотношение позволяет с помощью r -центров существенно изменить концентрацию свободных электронов в зоне проводимости. Во-вторых, $\alpha_r/\alpha_S \ll \beta_r/\beta_S$. Выполнение этого условия обеспечивает существенное различие r - и S -центров и позволяет накапливать дырки на r -центрах (т. е. очувствлять кристалл). В-третьих, $n_r\beta_r > n_S\beta_S$. Такое условие обеспечивает большую, подавляющую активность r -центров по захвату дырок. Следует подчеркнуть, что явление инфракрасного гашения фотопроводимости наблюдается чаще всего в кристаллах с высокой фоточувствительностью, поэтому можно ориентироваться в процессе приготовления соответствующих материалов на сопутствие этих явлений.

4) *Приборы управления световым лучом и лазерная техника.* Полупроводниковые материалы группы А^{III}В^{VI} широко используют в приборах, связанных с управлением световым сигналом.

Известен целый ряд процессов изменения поглощения, преломления и дифракционного рассеяния света, приводящих к модуляции и отклонению (сканированию) лазерного луча ¹⁰⁴⁻¹⁰⁷. Тем не менее ведутся обширные исследования новых материалов и физических явлений, которые позволили бы повысить эффективность и расширить спектральный диапазон управления световым сигналом. Теперь становится очевидным, что применение полупроводниковых материалов особенно перспективно для световых частот, близких к краю фундаментального поглощения. Для модуляции такого света широко используется эффект Франца — Келдыша (смещение края собственного поглощения за счет электрического поля); см., например, ¹⁰⁴.

Для задач оптоэлектроники в области тех же частот представляет интерес явление инфракрасного гашения фотопроводимости. Дело в том, что диэлектрическая проницаемость, а следовательно, и коэффициент преломления существенно зависят от концентрации электронов в зоне проводимости. Инфракрасное гашение фотопроводимости дает возможность изменять число электронов в зоне проводимости и позволяет осуществлять управление показателем преломления полупроводника. Теорети-

ческое рассмотрение этого эффекта¹⁰⁸ показало, что возможно изменение диэлектрической проницаемости, в частности, в CdS, до десятых долей процента.

Для модуляции светового потока успешно применяется вращение плоскости поляризации в результате электрооптического эффекта. Линейный электрооптический коэффициент (коэффициент Поггеля) ZnTe и CdTe в несколько раз превышает соответствующий коэффициент GaAs. Его величина мало меняется в широкой области спектра¹⁰⁷.

Для модуляции и сканирования света может быть использована дифракция света на ультразвуковых волнах в кристаллах. Для световых частот, близких к краю собственного поглощения, становятся существенными специфические механизмы упругого оптического взаимодействия. В этом случае распространение акустической волны в кристалле приводит к периодической модуляции как ширины запрещенной зоны (посредством деформационного потенциала), так и концентрации электронов в зоне проводимости¹⁰⁹. Последний механизм существует для пьезополупроводников. По всей вероятности, именно этими двумя процессами обусловлена эффективная модуляция светового потока подвижными акустоэлектрическими доменами в кристаллах CdS¹¹⁰⁻¹¹² при частотах, соответствующих краю собственного поглощения.

Естественно, что для практической реализации всех этих эффектов нужны кристаллы, в которых примесное поглощение не «размывает» край собственного поглощения. Для расширения спектрального диапазона приборов управления световым сигналом необходим еще и широкий набор смешанных кристаллов.

Полупроводниковые материалы группы $A^{II}B^{VI}$ находят широкое применение и в лазерной технике.

Они успешно используются в качестве активных сред лазеров видимого и ультрафиолетового диапазонов с двухфотонной оптической накачкой (см. монографию Бродина¹¹³ *).

Кристаллы со структурой, не имеющей центра инверсии, используются в качестве нелинейных оптических элементов для генерации лазерных гармоник (увеличение частоты лазера), а также для получения разностных частот (генерация субмиллиметровых волн), например, ZnTe¹¹⁴.

С помощью широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ можно в больших пределах изменять параметры лазеров.

В работе¹¹⁵ предлагается использовать нелинейное поглощение кристаллов, например, двухфотонное поглощение для изменения длительности лазеров от 20 нсек до 1 мсек. Для этого кристалл с двухфотонным поглощением должен быть помещен внутрь резонатора лазера, работающего в режиме модуляции добротности. Это приводит к безынерционной отрицательной обратной связи. За счет ограничения светового потока в кристаллах с двухфотонным поглощением не только изменяется длительность светового импульса, но и улучшается пространственная структура потока¹¹⁶.

Лазеры с перестраиваемой длительностью импульса уже созданы на рубине с нелинейным элементом CdS¹¹⁵⁻¹¹⁷ и на неодимовом стекле с CdSe^{116, 118}.

Такие лазеры могут применяться как лазеры-гетеродины. Их можно использовать для накачки параметрических генераторов света (в этом случае возможен стационарный режим работы)¹¹⁹, а также для изучения кинетики химических, биологических и физических процессов.

* Об использовании соединений $A^{II}B^{VI}$ в лазерах с электронной накачкой подробно говорилось в соответствующем разделе.

Двухфотонное поглощение CdS , $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, CdSe и ZnS применяется для ограничения интенсивности лазерных лучей^{120, 121}.

Перспективно применение кристаллов с двухфотонным поглощением: CdS , ZnS , $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, и для измерения некоторых параметров сверхкоротких импульсов света. Так, например, в работах^{122, 123} были измерены абсолютные значения первых моментов излучения лазера с синхронизированными модами на неодимовом стекле. Для этого было использовано нелинейное поглощение света при двухфотонных межзонных переходах в монокристаллах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, приводящее к неэкспоненциальному спаду интенсивности излучения накачки. С помощью кристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ и ZnS была определена длительность импульса основной и удвоенной частоты ($\sim 10^{-12}$ сек) лазера с синхронизированными модами. В основе этого метода лежит измерение области свечения, возникающего в результате двухфотонного поглощения кристаллом при перекрытии импульсных световых лучей¹²⁴. Применение для этой цели полупроводников вместо жидких красителей имеет ряд преимуществ, связанных с большей вероятностью двухфотонного поглощения и более высоким квантовым выходом люминесценции, вызванной таким поглощением. Это позволяет измерять длительность импульсов света при сравнительно малой интенсивности светового потока. В связи с этим же удается повысить и временное разрешение метода, так как можно употребить объективы с меньшей светосилой¹²⁵. Существенна также возможность подбора двухфотонно поглощающего полупроводника с подходящей шириной запрещенной зоны для исследования лазеров с различной длиной волны излучения. Благодаря использованию смешанных кристаллов этот подбор более прост, чем подбор подходящего красителя.

К кристаллам, используемым в лазерной технике, очевидно, предъявляются требования высокой однородности и чистоты, которые обычно предъявляют к лазерным материалам.

б) Э л е м е н т ы а к у с т о э л е к т р о н и к и. В последние 10 лет бурно развивается другая новая отрасль науки и техники — акустоэлектроника. В основе этого направления лежит следующее явление, обнаруженное впервые в CdS . Если к полупроводнику приложить такое электрическое поле, чтобы электрон или дырка двигались в нем со скоростью большей, чем фазовая скорость звуковых волн v_s , то в кристалле возникает усиление и генерация звуковых волн^{126, 127}.

Физический процесс, происходящий при усилении и генерации акустических волн дрейфующим потоком электронов в твердом теле, состоит в следующем. Проходящая упругая волна приводит к перераспределению электронов в пространстве так, что образуется область повышенной концентрации электронов, т. е. пространственный объемный заряд. Если теперь заставить дрейфовать объемный заряд с помощью внешнего электрического поля в направлении волны со сверхзвуковой скоростью, то подобно свободным электронам объемный заряд будет излучать фононы.

Такова природа эффекта усиления в области малых частот, когда усиление или генерация упругих волн обусловлены черенковским излучением объемного заряда, созданного самой волной. На больших частотах, когда за время, равное периоду волны, объемный заряд не успевает образоваться, усиление акустических волн обязано черенковскому излучению отдельных электронов, аналогично пучковой неустойчивости в газоразрядной плазме.

Существенно, что получаемые на опыте коэффициенты усиления сигнала достаточно велики (10^2 — 10^3 дБ/см), и явление это может широко использоваться в технике (см., например, обзоры^{128, 129}).

Функциональная связь между отдельными элементами в акустоэлектронных приборах осуществляется с помощью акустических волн.

В настоящее время предложено много различных моделей приборов, основанных на этом явлении. Описать в коротком обзоре их невозможно, поэтому мы остановимся на основных элементах приборов акустоэлектроники, усложнением и комбинированием которых могут быть получены все эти модели.

1) *Усилители акустических и СВЧ колебаний, активные линии задержки.* Принципиальная схема обычного акустоэлектрического усилителя представлена на рис. 7^{126, 128}. Электрический СВЧ сигнал от генератора подается на преобразователь, который СВЧ электрический сигнал преобразует в акустический, т. е. в распространяющуюся акустическую

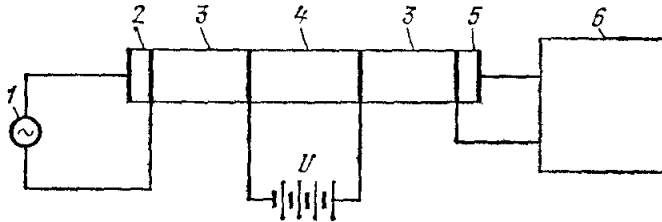


Рис. 7. Принципиальная схема акустоэлектрического усилителя.

1 — генератор электрических СВЧ колебаний; 2, 5 — пьезоэлектрические преобразователи сигнала; 3 — буфер; 4 — пьезополупроводниковый кристалл (активная среда); 6 — приемник СВЧ сигнала; U — источник питания.

волну. Далее звуковая волна попадает через первый буфер в активную среду усилителя — пьезополупроводниковый кристалл, — усиливается в нем и, пройдя через второй буфер, попадает на второй преобразователь, в котором акустический сигнал преобразуется в электрический СВЧ сигнал, регистрируемый приемником. В качестве преобразователей могут быть использованы пьезоэлектрические кристаллы или пленки из CdS, CdSe или ZnO¹³⁰. Буферы — это просто пассивные среды для акустической волны, изолирующие электрически источник питания активного элемента от генератора и приемника. Существенно, что все элементы акустоэлектрического усилителя могут быть изготовлены на основе соединений A^{III}B^{VI}. В качестве активной среды наиболее широко используются кристаллы CdS, CdSe и ZnO (последний наиболее перспективен). В этих кристаллах с помощью источника напряжения создается электрическое поле, вызывающее направленный дрейф электронов со скоростью, большей, чем фазовая скорость звуковой волны. Коэффициент усиления в кристалле $K = \exp(\gamma L)$, где L — длина кристалла, а γ — инкремент усиления на единицу длины кристалла. В CdS, CdSe достигнуты значения $K \sim 10^3 - 10^6$.

В наиболее простом случае¹²⁸

$$\gamma = -\frac{1}{2} \xi^2 \frac{4\pi\sigma_0}{v_s \varepsilon_0} \frac{1 - (v_d/v_s)}{[1 - (v_d/v_s)]^2 + (4\pi\sigma_0/\varepsilon_0\omega)^2 (1 + q^2 r_D^2)^2},$$

где ξ — константа электромеханической связи, или константа взаимодействия электронов с фононами. Ее величина определяется величиной пьезоэффекта в кристалле: $\xi^2 = 4\pi\eta^2/\rho v_s^2 \varepsilon_0$, где η — пьезоконстанта (для звуковых волн с данной поляризацией и вдоль данного направления распространения), ρ — плотность кристалла, ε_0 — диэлектрическая проницаемость кристалла (решеточная), σ_0 — проводимость. q — волновое число акустической волны, r_D — дебаевский радиус, а v_d/v_s — отношение скорости

дрейфа к скорости звука. Как видно, усиление будет иметь место лишь при выполнении условия $v_d > v_s$. Это необходимое и в то же время наиболее трудно выполнимое условие. Действительно, поскольку $v_d = \mu \mathcal{E}$, где μ — подвижность, а $\mathcal{E}$ — электрическое поле, то в конечном счете это условие приводит к противоречивым требованиям получения кристалла с максимально возможным значением подвижности при достаточно большой константе взаимодействия электронов с фононами ξ . Напомним, что чем больше ξ , тем сильнее происходит рассеяние электронов на фононах и тем меньше величина подвижности μ .

Акустоэлектронные усилители сигналов обычно несколько уступают транзисторным по коэффициенту усиления и более сложны в технологии. Однако акустоэлектронный усилитель обладает одним очень важным для практики отличием: помимо усиления СВЧ сигнала в нем происходит большая задержка сигнала во времени, поскольку скорость звука много меньше скорости электромагнитных волн. Удаётся получить время задержки $\sim 10\text{--}100$ мксек. Такие линии задержки очень важны для практических применений в локации, вычислительной технике, в системах навигации и телеуправлении, бортовой аппаратуре и т. д.¹³¹

Исследования, проведенные главным образом на CdS и CdSe, показали, что одним из основных препятствий в получении больших коэффициентов усиления является неоднородность образцов. Причиной ее может быть как технологическая неоднородность кристалла, так и специфическая, а именно, неоднородность распределения электрического поля в режиме усиления, обусловленная обратным воздействием нарастающих акустических колебаний на стационарное состояние полупроводниковой плазмы. Это приводит к тому, что лишь небольшая часть образца эффективно усиливает акустические колебания.

Для приготовления активных линий задержки необходимы однородные кристаллы с линейным размером $\sim 1\text{--}10$ см.

2) *Генераторы акустических и СВЧ колебаний и другие устройства, основанные на эффекте генерации фононов.* Если к пьезоэлектрическому полупроводниковому кристаллу приложить только одно электрическое поле, то в нем возникает спонтанная генерация фононов. Когда размеры кристалла ограничены и соизмеримы с длиной волны генерируемого акустического шума (сублимированная пленка или тонкая пластинка), то в нем возникают акустические и СВЧ колебания с узкой полосой генерации. Такие устройства (рис. 8) могут быть использованы как малогабаритные акустические или СВЧ генераторы с весьма узкой полосой генерации. Например, при частоте $f = 600\text{--}700$ Мгц ширина линии $\Delta f \sim 10$ кГц. Такая узость линии обусловлена тем, что эта система является, по существу, активным акустическим резонатором¹³².

Если размеры кристалла много больше длины волны генерируемого акустического шума, то нарастающий фонный поток приводит к резкому изменению поведения кристалла во внешнем электрическом поле. Здесь возможны два случая — стационарного и нестационарного во времени фононного потока.

Для первого характерно стационарное распределение фононов. При этом с повышением напряжения около анода возникает статический аку-

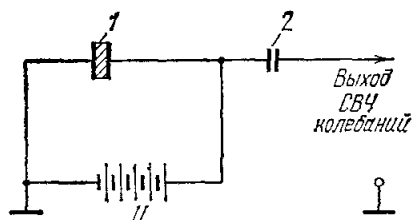


Рис. 8. Принципиальная схема акустоэлектрического генератора СВЧ колебаний.

1 — пьезополупроводниковый кристалл или монокристаллическая пленка; 2 — разделительный конденсатор; U — источник питания.

стоэлектрический домен и омический участок на вольт-амперной характеристике резко переходит в участок насыщения тока (рис. 9). Обычно это насыщение тока называют смитовским насыщением¹³³. Это явление находит применение в полупроводниковых стабилизаторах тока.

Что же касается нестационарного фононного потока, то именно он приводит к тому, что в кристалле возникает уже упоминавшийся нами подвижный акустоэлектрический домен. Скорость движения домена по кристаллу равна скорости звука. В момент выхода домена из кристалла в электрической цепи возникает всплеск тока. Обычно плотность тока

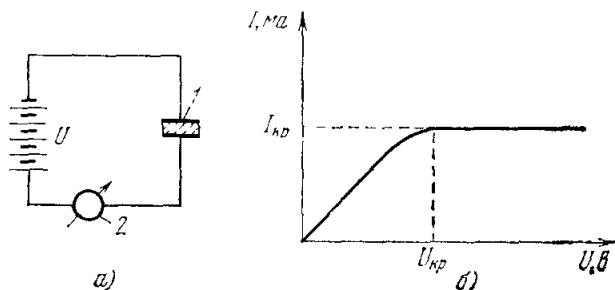


Рис. 9. Принципиальная схема акустоэлектрического устройства со стационарным фононным потоком (а) и его вольт-амперная характеристика (б). 1 — пьезополупроводниковый кристалл; 2 — измеритель тока; U — источник питания; $U_{кр}$ и $I_{кр}$ — соответственно пороговое напряжение и ток насыщения.

в образце с доменом удовлетворяет соотношению $j = env_s$, где e — электронный заряд, а n — концентрация свободных электронов. Это связано с тем, что внутри домена электроны захвачены в потенциальные ямы звуковой волной и поэтому скорость их дрейфа равна скорости волны.

Пусть теперь концентрация электронов меняется вдоль образца (координата x), например, из-за изменения освещенности. Другими словами, распределение концентрации электронов $n = n(x)$. Тогда очевидно, что ток I в цепи будет зависеть от времени t по закону $I(t) = en(x)v_s$, где $x = v_s t$, т. е. рельеф концентрации в зависимости от координаты x будет повторен в зависимости тока от времени t . На этом принципе может быть основано формирование импульсов тока произвольной формы и, кроме того, «считывание» оптического изображения, т. е. перевод оптического изображения в электрические импульсы¹³⁴. В этом случае к материалам предъявляются требования высокой фоточувствительности и однородности. Самые подходящие материалы — CdS, CdSe и ZnO, как наиболее фоточувствительные.

в) Детекторы ионизирующего излучения. В последние годы начали существенно изменяться методы регистрации и спектрометрии заряженных частиц благодаря применению полупроводниковых детекторов на основе германия и кремния.

Регистрация заряженных частиц такими детекторами происходит в результате увеличения их проводимости при облучении.

Полупроводниковые детекторы (счетчики) ядерных частиц представляют собой твердотельные ионизационные камеры, в которых носители заряда, образовавшиеся при поглощении излучения, собираются на электродах. Полупроводниковые детекторы регистрируют любое излучение, производящее достаточную ионизацию в чувствительном слое. Чем выше сопротивление чувствительного слоя, тем меньшая ионизация может

быть зарегистрирована, поэтому для детектирования излучения используются высокоомные однородные кристаллы и $p-n$ -переходы, включенные в обратном направлении.

Особенно хорошие результаты были получены при регистрации и спектрометрии ионизирующих частиц с небольшой длиной свободного пробега (α - и β -частицы, ионы и осколки деления).

Германиевые детекторы нашли применение и в γ -спектрометрии благодаря сравнительно высокому энергетическому разрешению. В этом случае готовились образцы с большой чувствительной областью, ~ 10 см², которые обычно получают путем введения ионов лития под действием электрического поля. Недостатком таких детекторов является то, что они должны работать и даже храниться при низких температурах. Малая ширина запрещенной зоны германия исключает их работу при комнатной температуре, а высокая подвижность ионов лития требует хранения образцов при температуре жидкого азота.

Дальнейшие успехи были достигнуты благодаря использованию широкозонных полупроводниковых материалов. Были созданы детекторы на основе CdTe, которые могли работать при температурах вплоть до $+100^\circ\text{C}$ ¹³⁵.

Элементы CdTe имеют сравнительно большой атомный номер Z^*), что важно для эффективной регистрации γ -излучения. Особенно эффективно поглощаются в нем γ -кванты средних энергий, когда коэффициент поглощения определяется фотоэффектом ($\kappa \sim Z^5$). Фотопоглощение для γ -квантов, приходящееся на единичный объем детектора из CdTe, соответственно в 4 и 50 раз выше, чем в германиевых и кремниевых детекторах.

Счетчики на основе CdTe могут использоваться и для регистрации тепловых нейтронов, частиц, не вызывающих ионизацию непосредственно. Дело в том, что при захвате тепловых нейтронов кадмием возникает γ -излучение; при этом наиболее интенсивна в спектре линия с энергией 560 кэв. Регистрация этого излучения и дает возможность детектировать тепловые нейтроны. Как показывают расчеты ¹³⁶, эффективность регистрации тепловых нейтронов с помощью детекторов из CdTe достигает $\approx 0,5\%$ при толщине чувствительного слоя ≈ 1 мм.

Следует еще раз отметить, что кристаллы CdTe¹ выращиваются как n -, так и p -типа, и на их основе легко изготавливаются $p-n$ -переходы. Это в некоторых случаях важно при конструировании детекторов.

Счетчики из CdTe не достигли по некоторым параметрам детекторов из Ge и Si, но уже значительно приблизились к ним. Так, например, энергетическое разрешение α -частиц с энергией 5,5 Мэв достигло 32 кэв ¹³⁷, а γ -квантов с энергией 122 и 622 кэв — соответственно 6 и 30 кэв ¹³⁸.

Для регистрации γ -излучения, в тех случаях, когда не требуется высокое энергетическое разрешение и быстроедействие, можно использовать полупроводниковые детекторы на основе CdS и CdSe. Существенно то, что вследствие захвата дырок ловушками время жизни неравновесных электронов может стать много больше времени их пролета между электронами. В результате возникает внутреннее усиление сигнала, достигающее $\sim 10^3$ — 10^4 . Благодаря этому в высокоомных монокристаллах CdS, облучаемых излучением от источника Co ⁶⁰ при интенсивности 1 рентген/час, ток в рабочих условиях возрастает до нескольких микроампер ¹³⁹.

Работы по совершенствованию детекторов на основе полупроводников А^{II}В^{VI} должны развиваться по пути увеличения их объема. Так, например, измерения времени жизни неравновесных носителей в CdTe показывают,

*) $Z_{\text{Cd}} = 48$, $Z_{\text{Te}} = 52$, $Z_{\text{Ge}} = 32$, $Z_{\text{Si}} = 14$.

что оно может достигать $\sim 10^{-6}$ сек¹³⁸; в таком случае толщина рабочего слоя детектора может быть доведена до нескольких м.м.

Для решения этой задачи необходимо получение крупных однородных и высокоомных кристаллов с большой подвижностью свободных носителей и с малой концентрацией центров прилипания.

Большой практический интерес представляет разработка промышленной технологии детекторов на основе CdTe.

* * *

Итак, полупроводниковые материалы на основе широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$ уже нашли применение в приборах оптоэлектроники, акустоэлектроники и в детекторах ионизирующего излучения.

Нет сомнений в том, что развитие технологии позволит не только улучшить характеристики приборов, но и выявить новые свойства этих материалов, интересные для практического использования.

Сейчас необходима организация централизованного промышленного производства монокристаллов и пленочных структур соединений $A^{II}B^{VI}$, основанного на современных методах синтеза, очистки, легирования и контроля полупроводниковых материалов. Это приведет к значительной экономии сил и средств исследовательских центров, сделает более сопоставимыми результаты их исследований и облегчит им задачу создания технологии приборов высокого качества с хорошей воспроизводимостью характеристик.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Cardona, G. Harbeke, Phys. Rev. A137, 1467 (1965).
2. R. K. Swank, *ibid.* 153, 844 (1967).
3. R. E. Nahory, H. Y. Fan, *ibid.* 156, 825.
4. J. C. Miklosz, R. G. Wheeler, *ibid.* 153, 913.
5. M. Cardona, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1543 (1963).
6. E. Mollwo, R. Till, Zs. Phys. 216, 315 (1968).
7. D. T. F. Marple, J. Appl. Phys. 35, 1879 (1964).
8. R. E. Nahory, H. Y. Fan, Phys. Rev. Lett. 17, 251 (1966).
9. J. J. Hopfield, D. G. Thomas, Phys. Rev. 122, 35 (1961).
10. R. G. Wheeler, J. O. Dimmock, Bull. Am. Phys. Soc. 6, 146 (1961).
11. K. K. Kanazawa, F. C. Brown, Phys. Rev. A135, 1757 (1964).
12. R. E. Dietz, J. J. Hopfield, D. G. Thomas, J. Appl. Phys. Suppl. 32, 2282 (1961).
13. M. Aven, D. T. F. Marple, B. Segall, *ibid.*, p. 2261.
14. M. Aven, J. Appl. Phys. 38, 4421 (1967).
15. R. G. Wheeler, J. O. Dimmock, Phys. Rev. 125, 1805 (1962).
16. F. Matossi, K. Lentwein, G. Schmid, Zs. Naturforsch. 21a, 461 (1966).
17. M. Aven, W. Garwacki, Appl. Phys. Lett. 5, 160 (1964).
18. M. Aven, B. Segall, Phys. Rev. 130, 81 (1963).
19. A. G. Fischer, J. N. Carides, J. Drescher, Sol. State Comm. 2, 157 (1964).
20. W. W. Piper, R. E. Halstead, Proc. of the Intern. Conference on Semiconductors, Prague, 1960, p. 1046.
21. C. Cahali, F. Nava, G. Ottaviani, C. Paorici, Sol. State Comm. 11, 105 (1972).
22. C. Cahali, M. Martini, G. Ottaviani, K. Zanio, Phys. Lett. A33, 241 (1970).
23. J. A. Haanstra, J. Dielmann, Ext. Abstr. Meet. Electrochem. Soc. 14, 2 (1965).
24. W. E. Spear, J. Mort, Proc. Phys. Soc. (Lnd.) 81, 130 (1963).
25. C. Cahali, G. Ottaviani, M. Martini, Appl. Phys. Lett. 19, 51 (1971).

26. Н. Г. Басов, О. В. Богданкевич, А. Г. Девятков, ЖЭТФ 47, 1588 (1964).
27. В. С. Вавилов, Е. Л. Нолле, В. Д. Егоров, ФТТ 7, 749 (1965).
28. Е. Л. Нолле, В. С. Вавилов, Г. П. Голубев, В. С. Маштаков, ФТТ 8, 286 (1966).
29. С. Е. Hurwitz, Appl. Phys. Lett. 9, 116 (1966).
30. O. V. Bogdankevich, M. M. Zverev, A. I. Krasilnikov, A. N. Peshchenov, Phys. Stat. Sol. 19, K5 (1967).
31. J. Bille, B. M. Kramer, P. Reimers, W. Ruppel, R. Stille, ibid. 36, K71 (1969).
32. Н. Г. Басов, О. В. Богданкевич, В. М. Каменев, В. П. Папуша, И. М. Почерняев, А. С. Насибов, А. Н. Печенов, П. В. Шапкин, В. И. Козловский, ДАН СССР 205, 72 (1972).
33. Л. Н. Курбатов, Г. С. Козина, Т. А. Костинская, В. Н. Фаворин, В. И. Богатырев, Радиотехн. и электрон. 16, 637 (1971).
34. Н. Г. Басов, О. В. Богданкевич, А. С. Насибов, Авторское свидетельство № 270100, 1967. Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки, № 16, 57 (1970).
35. А. С. Насибов, В. И. Козловский, В. П. Папуша, Радиотехн. и электрон. 18, 2151 (1973).
36. О. В. Богданкевич, А. С. Насибов, А. А. Новиков, А. Н. Печенов, В. Б. Федоров, В. В. Цветков, Радиотехн. и электрон. 16, 824 (1971).
37. G. Destriau, J. Chem. Phys. 33, 620 (1936).
38. W. W. Piper, F. E. Williams, Sol. State Phys. 6, 96 (1958).
39. P. Zalm, Philips Res. Rept. 11, 353, 417 (1956).
40. А. Н. Георгобини, М. В. Фок, Опт. и спектр. 9, 775 (1960).
41. А. Н. Георгобини, М. В. Фок, ibid. 10, 188 (1961).
42. А. Н. Георгобини, Тр. ФИАН СССР 23, 3 (1963).
43. A. G. Fischer, J. Electrochem. Soc. 110, 733 (1963).
44. И. Р. Верещагин, Опт. и спектр. 16, 290, 651 (1964).
45. M. Yoshiyama, J. Kawarada, T. Sato, Proc. of the 1970 IEEE Intern. Computer Group Conference, Washington, 1970, p. 261.
46. H. Arai, T. Yoshizawa, K. Awazu, K. Kurahashi, S. Ibuki, 1970 IEEE Conference on Display Devices, New York, 1970, p. 52.
47. M. A. Weinstein, J. Opt. Soc. Am. 50, 597 (1960).
48. G. Mandel, F. F. Morehead, Appl. Phys. Lett. 4, 143 (1964).
49. Ф. Крёгер, Химия несовершенных кристаллов, М., «Мир», 1969.
50. А. М. Гурвич, Введение в физическую химию кристаллофосфоров, М., «Высшая школа», 1971.
51. F. F. Morehead, B. L. Crowder, IBM J. Res. and Develop. 12, 458 (1968).
52. А. Н. Георгобини, В. И. Стеблин, ФТП 1, 934 (1967).
53. А. Н. Георгобини, В. И. Стеблин, ЖНС 7, 584 (1967).
54. А. Н. Георгобини, В. И. Стеблин, Тр. ФИАН СССР 50, 27 (1970).
55. M. Aven, Appl. Phys. Lett. 7, 146 (1965).
56. R. Yamamoto, M. Inoue, K. Itoh, T. Shitaya, Japan J. Appl. Phys. 6, 537 (1967).
57. R. Yamamoto, K. Itoh, ibid. 8, 341 (1969).
58. R. Yamamoto, ibid., p. 890.
59. А. Н. Георгобини, М. Б. Котляревский, Проблемы физики соединений $A^{IV}B^{VI}$, т. 1, Вильнюс, Изд-во ВГУ, 1972, стр. 321.
60. А. Н. Георгобини, М. Б. Котляревский, Ю. П. Генералов, Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), № 3, 17 (1972).
61. A. N. Georgobiani, M. B. Kotljarevsky, V. N. Zlobin, P. A. Todua, Yu. P. Generalov, B. P. Dement'ev, Mat. Res. Bull. 8, 893 (1973).
62. W. W. Anderson, J. T. Mitchell, Appl. Phys. Lett. 12, 10 (1968).
63. S. L. Hou, J. A. Marley, Appl. Phys. Lett. 16, 467 (1970).
64. Y. Shiraki, T. Shimada, K. Kamatsubara, J. Appl. Phys. 43, 710 (1972).
65. F. Chernow, G. Eldridge, G. Ruse, L. Wahlin, Appl. Phys. Lett. 12, 339 (1968).
66. Y. S. Park, C. H. Chung, ibid. 18, 99 (1971).
67. M. L. Cohen, T. Begstresser, Phys. Rev. 141, 789 (1966).
68. Г. Б. Бок ий, Введение в кристаллохимию, М., Изд-во Моск. ун-та, 1954.
69. A. R. Riben, D. L. Teucht, Sol. State Electron. 9, 1055 (1966).
70. A. R. Riben, D. L. Teucht, Intern. J. Electron. 20, 583 (1966).
71. F. Morehead, G. Mandel, Appl. Phys. Lett. 5, 53 (1964).

72. M. B. Miksic, G. Mandel, F. F. Morehead, A. A. Onton, E. S. Schlig, *Phys. Lett.* **11**, 202 (1964).
73. Е. В. Куликова, И. В. Рыжиков, Ю. И. Сидоров, *Электронная техника*, сер. 2 (Полупроводниковые приборы), вып. 3 (60), 3 (1971).
74. L. J. Van-Ruyven, F. E. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 889 (1966).
75. D. D. O'Sullivan, F. C. Malarkey, *Appl. Phys. Lett.* **6**, 5 (1965).
76. В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, А. Г. Миронов, *Доменная электрическая неустойчивость*, М., «Наука», 1972.
77. А. Н. Георгобини, А. В. Лавров, П. А. Тодуа, В. А. Чихачева, сборник «Электролюминесценция твердых тел», Киев, «Наукова думка», 1971, стр. 58.
78. А. Н. Георгобини, П. А. Тодуа, *Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР)*, № 5, 26 (1970).
79. А. Н. Георгобини, П. А. Тодуа, *ibid.*, № 6, 28 (1971).
80. А. Н. Георгобини, А. В. Лавров, П. А. Тодуа, В. А. Чихачева, *ibid.*, стр. 31.
81. A. N. Georgobiani, P. A. Todua, *J. Luminescence* **5**, 14 (1972).
82. Н. А. Власенко, Ж. А. Пухлий, *Письма ЖЭТФ* **14**, 449 (1971).
83. R. W. Aldrich, D. A. Cusano, *Research on Thin Film Polycrystalline Solar Cells*, Techn. Rept. AFAPL-TR-65-8 (U.S. Air Force Aero Propulsion Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base), Ohio, 1965.
84. D. A. Cusano, *Sol. State Electron.* **6**, 217 (1963).
85. D. A. Cusano, M. R. Lorenz, *Sol. State Comm.* **2**, 125 (1964).
86. S. G. Ellis, F. Herman, E. E. Loebner, W. J. Merz, C. W. Struck, J. G. White, *Phys. Rev.* **109**, 1860 (1958).
87. G. Cheroft, S. P. Keller, *ibid.* **111**, 98.
88. W. J. Merz, *Helv. Phys. Acta* **31**, 625 (1958).
89. M. Aven, W. Garwaski, *J. Appl. Phys.* **36**, 3202 (1967).
90. Р. Бьюб, *Фотопроводимость твердых тел*, М., ИЛ, 1962.
91. H. Levinstein, *Photoconductivity*, N.Y., Pergamon Press, 1962.
92. С. М. Рынкин, *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*, М., Физматгиз, 1963.
93. V. E. Lashkarev, M. K. Sheinkman, *Phys. Stat. Sol.* **11**, 429 (1965).
94. V. E. Lashkarev, M. K. Sheinkman, I. B. Ermolovitch, II-VI Semiconductor Compounds Intern. Conference, New York, 1967.
95. А. В. Любченко, М. К. Шейнкман, *цит. в* ⁵⁹ *сборник*, т. 2, стр. 34.
96. A. Rose, *Phys. Rev.* **97**, 322 (1955).
97. A. Rose, *Progr. Semicond.* **2**, 109 (1957).
98. В. Т. Коломиец, А. О. Олеск, *Электричество*, № 10, 71 (1962).
99. A. Reinberg, W. Holton, M. de Wit, R. Watts, *Phys. Rev.* **B3**, 410, 1971.
100. H. Gobrecht, G. Gschwind, D. H. Haberland, H. Nelkowski, A. Stais, *Phys. Stat. Sol.* **a4**, K19 (1971).
101. C. Burget, C. Lin, *J. Phys. Chem. Sol.* **31**, 1353 (1970).
102. С. Г. Калашников, Р. Г. Маев, В. И. Пустовойт, *ФТП* **5**, 522 (1971).
103. Р. Г. Маев, И. А. Полуэктов, В. И. Пустовойт, *ФТТ* **14**, 2012 (1972).
104. Е. Мустель, В. Парыгин, *Методы модуляции и сканирования света*, М., «Наука», 1970.
105. D. Pinnow, *IEEE Trans. Quantum Electron.* **QE-6**, 223 (1970).
106. R. Dixon, *IEEE Trans. Electron. Dev.* **ED-17**, 229 (1970).
107. K. Tada, M. Aoki, *Japan J. Appl. Phys.* **10**, 998 (1971).
108. Р. Г. Маев, И. А. Полуэктов, В. И. Пустовойт, *ФТТ* **15**, 18 (1973).
109. В. М. Левин, Р. Г. Маев, *Письма ЖЭТФ* **17**, 127 (1973).
110. E. Kohn, M. Lampert, *Phys. Rev.* **B4**, 4479 (1971).
111. К. Уатомото, М. Уамада, К. Абе, *J. Appl. Phys.* **41**, 450 (1970).
112. В. М. Левин, В. Г. Маев, *Труды 8-й Всесоюзной акустической конференции*, Москва, 1973.
113. М. С. Бродин, *сборник «Квантовая электроника»*, вып. 5, Киев, «Наукова думка», 1971, стр. 33.
114. T. Yajima, K. Inoue, *Phys. Lett.* **A26**, 281 (1968).
115. J. Schwartz, C. S. Naiman, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 242 (1967).
116. В. В. Арсеньев, В. С. Днепровский, Д. Н. Клышко, *Квант. электрон.*, № 1 (7), 33 (1972).
117. J. Schwartz, W. Weiler, R. K. Chang, *IEEE J. Quantum Electron* **QE-6**, 442 (1969).
118. В. А. Алешкевич, В. В. Арсеньев, В. С. Днепровский, Д. Н. Клышко, Л. А. Сысоев, *Письма ЖЭТФ* **9**, 209 (1969).

119. С. А. А х м а н о в, Р. В. Х о х л о в, Проблемы нелинейной оптики, М., Изд-во ВИНТИ, 1964.
 120. В. С. Д н е п р о в с к и й, Д. Н. К л ы ш к о, А. Н. П е н и н, сборник «Нелинейная оптика», Новосибирск, «Наука», СО, 1968, стр. 83.
 121. В. В. А р с е н ь е в, В. С. Д н е п р о в с к и й, Д. Н. К л ы ш к о, А. Н. П е н и н, ЖЭТФ 56, 760 (1969).
 122. В. В. А р с е н ь е в, В. С. Д н е п р о в с к и й, Д. Н. К л ы ш к о, В. С. Ф о к и н, В. У. Х а т т а т о в, ЖЭТФ 63, 776 (1972).
 123. В. В. А р с е н ь е в, В. С. Д н е п р о в с к и й, Д. Н. К л ы ш к о, В. У. Х а т т а т о в, Квант. электрон., № 1 (7), 82 (1972).
 124. В. В. А р с е н ь е в, В. С. Д н е п р о в с к и й, Д. Н. К л ы ш к о, Л. А. С ы с о е в, ЖЭТФ 60, 114 (1971).
 125. В. В. К о р о б к и н, А. А. М а л ь т и н, Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), № 8, 53 (1970).
 126. A. R. H u t s o n, D. L. W h i t e, J. H. M c F e e, Phys. Rev. Lett 7, 237 (1961).
 127. М. Е. Г е р ц е н ш т е й н, В. И. П у с т о в о й т, Радиотехн. и электрон. 7, 1009 (1962).
 128. В. И. П у с т о в о й т, УФН 97, 257 (1969).
 129. A. R o s e, RCA Rev. 27, 98 (1966); 28, 634 (1967); 32, 463 (1971).
 130. А. И. М о р о з о в, В. В. П р о к о л о в, Б. А. С т а н к о в с к и й, А. Д. Г и н г и с, Пьезополупроводниковые преобразователи и их применение, М., «Энергия», 1973.
 131. G. S k i n o, T. M. R e e d e r, Microwave J. 13 (3), 79 (1970).
 132. Дж. Д. М е й н з, Э. Г. С. П е й д ж, Труды 9-й Международной конференции по физике полупроводников, (Москва, 1968), Л., «Наука», 1969, стр. 983.
 133. R. W. S m i t h, Phys. Rev. Lett. 9, 87 (1962).
 134. А. З. Д у н, И. И. Т р о ш к о в а, Обзоры по электронной технике, сер. «Электронно-лучевые и фотоэлектрические приборы», вып. 4 (27), М., Изд. НИИ «Электроника», 1972.
 135. R. C. B e a v i n, Proc. of the Intern. Conference on CdTe, Strasbourg, 1971, Rept. 24.
 136. В. С. В а в и л о в, Р. Х. В а г а н о в, В. А. Ч а п и н, М. В. Ч у к и ч е в, АЭ 28, 505 (1970).
 137. A. C o r n e t, M. H a g e - A c t, P. S i f f e r t, цит. в ¹³⁵ сборник, Rept. 26.
 138. K. Z a n i o, ibid., Rept. 21.
 139. J. F. F o w l e r, Phys. Med. and Biol. 8, 1 (1963).
-