

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Ищенко Денис Вячеславович

Исследование плёнок твёрдых растворов PbTe-SnTe , легированных индием, в области составов, вблизи инверсии зон

01.04.10 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
член-корреспондент РАН
Неизвестный Игорь Георгиевич

Новосибирск 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Актуальность темы	5
Цели и задачи диссертации	7
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1. Основные свойства нелегированного $Pb_{1-x}Sn_xTe$	13
1.2. Свойства материала $PbSnTe$, легированного индием	18
1.2.1. Переход в высокоомное состояние	18
1.2.2. Модель спонтанной диссоциации нейтральной примеси	21
1.2.3. Фоточувствительность и временная релаксация фотопроводимости	23
1.2.4. Модель долговременной релаксации фототока.	27
1.2.5. Свойства $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в зависимости от содержания индия	29
1.2.6. Инжекционные токи в $PbSnTe:In$. Энергетическое распределение ловушек в запрещённой зоне.....	31
1.3. Фотоприёмники на основе $PbSnTe$ и $PbSnTe:In$	36
1.3.1. Фотоприёмники на основе $PbSnTe$	36
1.3.2. Фотоприёмники на основе $PbSnTe:In$	39
1.4. Выводы к главе 1	40
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК	42
2.1. Получение образцов.....	42
2.2. Легирование индием	43
2.3. Определение состава образцов	49
2.4. Исследуемые образцы.....	51
2.5. Методы измерений.....	53
ГЛАВА 3. МОДЕЛЬ ЛЕГИРОВАННОГО ИНДИЕМ $Pb_{1-x}Sn_xTe$. РАСЧЁТЫ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ.....	61
3.1. Модель $Pb_{1-x}Sn_xTe$	62
3.1.1. Основы предлагаемой модели $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$	62
3.1.2. $PbSnTe:In$ как неупорядоченная система.....	65

3.2. Расчёты температурной зависимости концентраций носителей заряда при легировании $Pb_{1-x}Sn_xTe$ индием	69
3.2.1. Расчёт температурной зависимости положения уровня Ферми и концентрации носителей заряда	69
3.3. Сравнение расчётов с экспериментальными данными.....	79
3.3.1. Температурные зависимости концентрации носителей заряда от содержания олова и индия	79
3.3.2. Сравнение экспериментальных данных с расчётами	83
3.3.3. Обсуждение результатов	84
3.4. Выводы к главе 3	85
ГЛАВА 4. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В $Pb_{1-x}Sn_xTe$, ЛЕГИРОВАННОМ ИНДИЕМ. РАСЧЁТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ	86
4.1. Расчёт времени жизни излучательной рекомбинации.....	86
4.2. Расчёт релаксации фототока	90
4.3. Мгновенное время жизни	93
4.4. Сравнение релаксационных характеристик с экспериментом.	96
4.5. Выводы к главе 4.	98
ГЛАВА 5. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛЕНОК $PbSnTe:In$ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ОЛОВА В КАЧЕСТВЕ ФОТОПРИЕМНИКОВ.....	99
5.1. Определение чувствительности к дальнему ИК и ТГц диапазонам спектра	99
5.2. Определение мощности эквивалентной шуму	109
5.3. Влияние материала инжектирующих контактов на ВАХ плёнок	111
5.4. Выводы к главе 5	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
БЛАГОДАРНОСТИ.....	120
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	121
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	125

Список условных обозначений и сокращений

ВАХ – вольт-амперная характеристика

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

ФП – фотоприёмник

АЧТ – абсолютно-чёрное тело

ЛСЭ – лазер на свободных электронах

ФПУ – фотоприёмное устройство

ЛФПУ – линейчатое фотоприёмное устройство

МФПУ – матричное фотоприёмное устройство

ТГц – терагерцовое излучение

ИК – инфракрасное излучение

МЭШ – мощность, эквивалентная шуму

ТОПЗ – токи, ограниченные пространственным зарядом

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Интерес к изучению соединений A^4B^6 связан с тем, что в солях свинца (в частности, в PbS) в 1930-х годах был обнаружен фотоответ в ближней инфракрасной (ИК) области вплоть до 7 мкм. В 1960-х годах было обнаружено, что соединения PbTe и SnTe образуют ряд твёрдых растворов, у которых возможно непрерывное изменение ширины запрещённой зоны [39, 3] от 0,2 эВ в PbTe до 0,3 эВ в SnTe с переходом через 0 эВ. Это приводит к сдвигу теоретической красной границы fotocувствительности материала в область дальнего ИК и терагерцового (ТГц) диапазонов спектра. С тех пор было опубликовано большое количество работ по исследованию данных растворов, в том числе и по созданию фотоприёмников (ФП) на основе данного материала, например [9, 11]. Так в Институте физики полупроводников СО РАН (ИФП СО РАН) в 1984 году были получены 8-миэлементные линейки ФП на структур свинец-олова-теллур ($Pb_{1-x}Sn_xTe$), выращенных методом молекулярной-лучевой эпитаксией (МЛЭ) на подложках BaF_2 с красной границей fotocувствительности $\lambda_{кр} = 12$ мкм. Размер элементов составлял 80×80 мкм² или 50×50 мкм² с зазором между элементами 20 или 10 мкм, соответственно, и обнаружительной способностью $D_L = (1-2) \cdot 10^{10}$ см \cdot Гц⁻² \cdot Вт⁻¹.

Позднее, при легировании $Pb_{1-x}Sn_xTe$ индием, в нем был обнаружен ряд уникальных свойств. При температурах ниже 20 К в $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с концентрацией олова $x \approx 0,22 - 0,28$ наблюдается переход в высокоомное состояние и происходит стабилизация уровня Ферми внутри запрещённой зоны, т.е. материал становится нечувствительным к дополнительному легированию посторонними примесями и собственными дефектами, если их концентрация не превышает концентрацию индия. Моделью для описания эффекта стабилизации уровня Ферми стала модель спонтанной диссоциации нейтральной примеси, предложенной в работах [14, 15].

В $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ при температурах ниже 20 К наблюдается высокая fotocувствительность к дальнему ИК диапазону при температурах ниже 20 К и долговременная релаксация фототока после выключения освещения, достигающая нескольких часов. Впервые об этом было написано в работах [16 – 18]. Для описания этих свойств была предложена «трёхуровневая модель», суть которой заключается в наличии барьера между зоной проводимости и двумя примесными зонами [19], нижняя из которых заполнена электронами, и имеет проводимость прыжкового типа. Зона, расположенная выше по энергии пуста, и имеет проводимость металлического типа. При освещении электроны из нижней примесной зоны переходят в верхнюю, а переход обратно ограничен из-за энергетического барьера между ними. При этом описанные выше модели не учитывают

конкретную роль индия в описанных свойствах и относятся только к диапазону составов $x \approx 0,22 - 0,28$.

Указанные свойства $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ позволили разработать технологию получения многоэлементных фотоприёмных устройств (ФПУ) для спектрального диапазона 5 – 20 мкм [10, 20]. Экспериментальные результаты измерения пороговой чувствительности показали, что примерно 85% элементов линейчатых фотоприёмных устройств (ЛФПУ) имеют мощность эквивалентную шуму (МЭШ) менее 10^{-18} Вт/Гц^{0,5}. Достигнутые параметры, по-видимому, не являются предельными для ФП на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$, так как отдельные элементы ЛФПУ при $T = 7$ К имеют МЭШ менее $5 \cdot 10^{-19}$ Вт/Гц^{0,5}.

В дальнейшем чувствительность твёрдых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ была обнаружена не только в ИК, но и в ТГц областях спектра [11 – 13, 21 – 29]. В [30] приведены расчёты фототока в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ в ТГц диапазоне при $T = 4,2$ К. Для расчёта был использован энергетический спектр уровней захвата в запрещённой зоне, полученный из анализа вольтамперных характеристик (ВАХ) в режиме токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). Расчётные зависимости ТГц фотосигнала от напряжения на структуре были сравнены с экспериментальными зависимостями для двух длин волн излучения лазера на свободных электронах (ЛСЭ): 130 мкм и 198 мкм, соответствующими энергия ионизации ловушек 9,5 и 6,2 мэВ. Расчёт и эксперимент для $\lambda = 130$ мкм согласовались удовлетворительно, а для $\lambda = 198$ мкм – только в области низких напряжений. Но в обоих случаях наблюдался рост тока при увеличении напряжения, ведущего к большему заполнению центров захвата электронами вследствие увеличения уровня инжекции из контактов, как это и следует из теории токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). В работе [31] было показано, что изменение заполнения центров захвата электронов при увеличении напряжения (увеличения уровня полевой инжекции) приводит к расширению области спектральной чувствительности детекторов. В работе [30] была выдвинута гипотеза о том, что $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ можно рассматривать как композиционно-неупорядоченную систему, т.е. конденсированное тело, в котором отсутствует дальний порядок, и потенциальная энергия носителей заряда не является периодической функцией координат. Это связано с тем, что в узле металлической подрешетки может с определённой вероятностью оказаться любой из трёх компонентов (олово, свинец или индий). Электронные процессы в подобных системах были рассмотрены в [32]. В соответствии с моделью [33] в запрещённой зоне неупорядоченного вещества содержатся глубокие доноры, лежащие ниже акцепторов, и эти состояния фиксируют уровень Ферми вблизи середины зоны. Однако эта гипотеза не была доведена до уровня разработки модели процессов, происходящих при легировании $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ индием, модели, которая могла бы служить для количественных расчётов.

Недостаточно исследованным вопросом для составов с $x \approx 0,30 - 0,33$ вблизи инверсии зон является возможность получения высокоомного состояния при гелиевых температурах. Имеется несколько работ [34 – 37], в которых авторы получили переход в высокоомное состояние образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с $x = 0,30 - 0,31$, при бóльших значениях олова в материале переход в высокоомное состояние достигнут не был.

Таким образом, к моменту начала работы над диссертацией существовал ряд вопросов, которые требовали дополнительного исследования:

- Отсутствовали экспериментальные данные о переходе в высокоомное состояние плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с содержанием олова $x \approx 0,30 - 0,33$, т.е. для составов вблизи инверсии зон при гелиевых температурах.

- Отсутствовали данные о функциональной связи между составом $Pb_{1-x}Sn_xTe$, концентрацией введённого индия и температурной зависимостью концентрации свободных носителей заряда после легирования.

- При анализе ВАХ использовалась теория ТОПЗ в предположении омичности контактов в материалу и не рассматривалось влияние металлических контактов с различной работой выхода на ВАХ в реальных структурах металл – $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ – металл.

- Отсутствовали экспериментальные данные о зависимости времени жизни неравновесных носителей заряда и временах релаксации фототока в $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ от состава и пороговых характеристиках таких структур.

- Отсутствовала единая модель физических процессов, происходящих при легировании $Pb_{1-x}Sn_xTe$ индием, которая могла бы служить для количественных расчётов наблюдаемых в эксперименте свойств.

Цели и задачи диссертации

Целью диссертационной работы является установление основных закономерностей легирования индием эпитаксиальных плёнок твёрдого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x \approx 0,30 - 0,33$ и возможностей их использования в качестве фотоприёмников дальнего ИК и ТГц диапазонов спектра.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить физические условия, при которых возможно легирование индием плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с содержанием олова $x \approx 0,30 - 0,33$, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

2. Установить функциональную связь между составом плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x \approx 0,30 - 0,33$, концентрацией введённого индия и температурной зависимостью концентрации свободных носителей заряда, и определить условия, необходимые для перехода в высокоомное состояние.

3. Изучить транспортные свойства носителей зарядов в зависимости от величины потенциального барьера на границах структур металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ – металл на транспорт носителей зарядов.

4. Разработать метод создания $p-i-p$ -структур ($p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} - i - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} - p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) и исследовать их электрофизические свойства.

5. Определить механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда и природу долговременных релаксаций фототока в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с $x \approx 0,30 - 0,33$.

6. Разработать модель энергетического спектра запрещённой зоны с учётом композиционной неупорядоченности структур $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$, провести на основе модели численные расчёты электрофизических и фотоэлектрических свойств и сравнить расчёт с экспериментальными данными.

7. Изготовить структуры с составом близким к инверсии зон, провести исследование их пороговых характеристик по отношению к излучению модели абсолютно чёрного тела (АЧТ) с разными температурами и определить возможности использования таких структур для создания ИК приёмников с увеличенной длинноволновой границей чувствительности.

Научная новизна работы

1. На основе предположения о композиционной неупорядоченности твёрдого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, легированного In, разработана модель энергетического спектра запрещённой зоны с учётом наличия локальных уровней и примесных зон, описывающая его переход в высокоомное состояние при низких температурах. Установлена количественная зависимость между концентрацией свободных носителей заряда и составом плёнки, концентрацией введённого индия и температурой. Определены условия возникновения перехода легированного индием твёрдого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в высокоомное состояние.

2. Определён механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с $x \approx 0,30 - 0,33$ – излучательная рекомбинация. Получены экспериментальные зависимости релаксации фототока от положения равновесного уровня Ферми и температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда, из которых определена природа долговременных релаксаций фототока – захват электронов на локализованные центры в запрещённой зоне. Полученные результаты описываются в рамках предложенной модели.

3. Исследованы ВАХ структур металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ – металл и установлен вклад величины потенциального барьера на границе раздела металл- $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ в электрофизические и фотоэлектрические свойства.

Практическая значимость

1. Изготовлены структуры $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с содержанием олова $x \approx 0,30 - 0,33$, определены их пороговые характеристики по излучению АЧТ с разными температурами и показана возможность использования таких структур для создания ФП для дальнего ИК (фундаментальное поглощение) и ТГц (примесное поглощение) диапазонов длин волн.

2. Предложен метод локального прецизионного легирования индием плёнок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с содержанием олова $x \approx 0,30 - 0,33$. Впервые получены и исследованы структуры $p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} - i - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In} - p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

Методология и методы исследования

Объектом исследования являлись структуры типа металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ – металл и $p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} - i - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In} - p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, изготовленные на основе эпитаксиальных плёнок твёрдого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, легированные индием с содержанием олова $x \approx 0,30 - 0,33$.

В качестве основных **методов исследования** использовались измерения температурной зависимости холловских параметров (концентрация носителей заряда и подвижности), фоточувствительности к излучению с различными длинами волн при гелиевых температурах, релаксации фототока при воздействии излучения.

Положения, выносимые на защиту

1. Температурная зависимость концентрации свободных носителей заряда, переход в высокоомное состояние, долговременная релаксация и фоточувствительность при гелиевой температуре твёрдого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с $x \approx 0,30 - 0,33$ описываются в рамках модели энергетического строения запрещённой зоны с учётом наличия локальных уровней и примесных зон.

2. Основным механизмом рекомбинации неосновных носителей заряда в плёнках $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ $x \approx 0,30 - 0,33$ при гелиевых температурах является излучательная рекомбинация, а время жизни неравновесных носителей заряда определяется содержанием олова в плёнке и полевой и оптической инжекцией носителей заряда.

3. Изготовленные фотоприёмники на основе плёнок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с содержанием олова $x \approx 0,30 - 0,33$ имеют обнаружительную способность по АЧТ с $T_{\text{АЧТ}} = 15 \text{ К}$ $D^* = 8,2 \cdot 10^{16} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} / \text{Вт}$ и могут быть использованы в качестве высокочувствительных приёмников дальнего инфракрасного (фундаментальное поглощение) и терагерцового (примесное поглощение) излучения.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современных методов измерений, воспроизводимостью результатов и хорошим согласованием экспериментальных данных как с расчётными, так и с литературными данными.

Основные результаты работы докладывались на 16 международных и российских конференциях:

1. Российская конференция и школа по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотозлектроники «Фотоника 2011», Новосибирск, Россия, 2011;
2. XXII Международная научно-техническая конференция по фотозлектронике и приборам ночного видения 2012, Москва, Россия, 2012;
3. Международная научно-техническая конференции INTERMATIC-2012, Москва, Россия, 2012;
4. 51-й международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс – 2013», Новосибирск, Россия, 2013,
5. XI Российская конференция по физике полупроводников 2013, Санкт-Петербург, Россия, 2013;
6. 32nd International conference on the Physics of semiconductors, Austin, Texas, USA, 2014;
7. Международный симпозиум «Нанозфизика и нанозлектроника», Нижний Новгород, Россия, 2014;
8. 15th International conference on micro/nanotechnologies and electron devices EDM 2014, Алтай, Россия, 2014;
9. XXIII Международная научно-техническая конференция, школа молодых специалистов и выставка по фотозлектронике и приборам ночного видения, Москва, Россия, 2014;
10. Российская конференция по актуальным проблемам полупроводниковой фотозлектроники «Фотоника 2015», Новосибирск, Россия, 2015;
11. XII Российская конференция по физике полупроводников 2015, Звенигород, Россия, 2015;

12. XX Международный симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника» 2016, Нижний Новгород, Россия, 2016;

13. XIII Российская конференция по физике полупроводников, РКФП-2017, Екатеринбург, Россия, 2017;

14. 18th international conference on micro/nanotechnologies and electron devices EDM 2017, Алтай, Россия, 2017.

15. The fourth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials ASCONANOMAT 2018, Russia, Vladivostok, 2018.

16. 9th International conference on materials science and condensed matter physics MSCMP 2018, Moldova, Chisinau.

По результатам данной работы опубликовано 9 работ [A1 – A9].

Личный вклад автора

Личный вклад автора в работу заключался в разработке методик локального прецизионного легирования индием плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и получения структур $p^+-Pb_{1-x}Sn_xTe-i-Pb_{1-x}Sn_xTe:In-p^+-Pb_{1-x}Sn_xTe$, проведение экспериментов при температуре жидкого гелия, анализе и интерпретации экспериментальных данных, проведении расчётов по времени жизни носителей заряда, релаксации фототока, температурной зависимости концентрации носителей заряда при различном содержании олова и индия в материале, участии в постановке целей и задач исследования, в написании научных статей и тезисов на конференции и симпозиумы, представления научных результатах на конференциях и симпозиумах.

Структура диссертации и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 131 странице текста, содержит 60 рисунков, 5 таблиц и список цитируемой литературы из 89 наименований.

В первой главе обобщаются литературные данные о текущем состоянии дел по исследованию $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$. Описаны основные свойства материала. Проанализированы основные модели, описывающие эти свойства. Указаны основные достоинства и недостатки этих моделей. На основе литературных данных сделаны выводы, указывающие на нерешённые проблемы в изучении этого материала.

Вторая глава – методическая. Описаны основные способы получения структур и используемые методы исследования.

В третьей главе описана разработанная модель энергетического строения запрещённой зоны $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ $x \approx 0,30 - 0,33$ с учётом наличия локальных уровней и примесных зон для расчёта электрофизических параметров. Модель основана на представлении $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ как неупорядоченной структуры. Производится сравнение рассчитанных на основе этой модели температурной зависимости концентрации носителей заряда с экспериментальными данными.

В четвёртой главе рассматриваются неравновесные процессы в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ $x \approx 0,30 - 0,33$. Приводится сравнение результатов расчёта времени жизни носителей заряда, релаксации фототока с экспериментальными данными.

В пятой главе приведены результаты исследования влияния освещения структур металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ – металл излучателем типа АЧТ и лазера на свободных электронах (ЛСЭ). Приводятся расчётные данные по МЭШ и обнаружительной способности D^* . Указываются различия в ВАХ и фоточувствительности для структур металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ – металл с тремя различными металлами: алюминий, индий и алюминий с подслоем никеля.

В заключении приводятся основные результаты и выводы диссертации.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

К моменту начала работы над диссертацией подавляющее большинство литературных данных, посвящённых исследованию свойств твёрдого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$, относилось к объёмным материалам с содержанием олова $x \approx 0,20 - 0,28$. В работах описывались такие свойства материала, как стабилизация концентрации носителей заряда при дополнительном легировании при данной температуре, долговременная релаксация фотопроводимости, высокая диэлектрическая проницаемость по сравнению с PbTe и др. Интересным свойством $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ является монотонность изменения ширины запрещённой зоны в зависимости от содержания олова в растворе и температуры. В данной главе будут рассмотрены различные литературные данные об этих свойствах материала, а также рассмотрены практические аспекты применения материала в качестве фотоприёмников.

1.1. Основные свойства нелегированного $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ является твёрдым раствором двух бинарных соединений PbTe и SnTe , кристаллическая решётка которого при температурах выше 20 К имеет кубическую кристаллическую структуру, ниже – ромбоэдрическую [35], т.е. при температуре около 20 К происходит фазовый переход II рода, который является сегнетоэлектрическим [38]. Класс симметрии материала – $(m\bar{3}m)$. Элементарная ячейка – гранцентрированный куб. Координационное число – 6 [38]. Постоянная решётки изменяется от 6,460 Å для PbTe до 6,327 Å для SnTe [39]. Изменение постоянной решётки в зависимости от содержания олова в материале показано на рисунке 1.1. Ширина запрещённой зоны в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ по мере добавления в него олова изменяется по линейному закону, который был выведен на основе экспериментальных данных в [3]:

$$E_g \approx 0.19 - 0.543x + \frac{4.5 \cdot 10^{-4}T^2}{T + 50}. \quad (1.1)$$

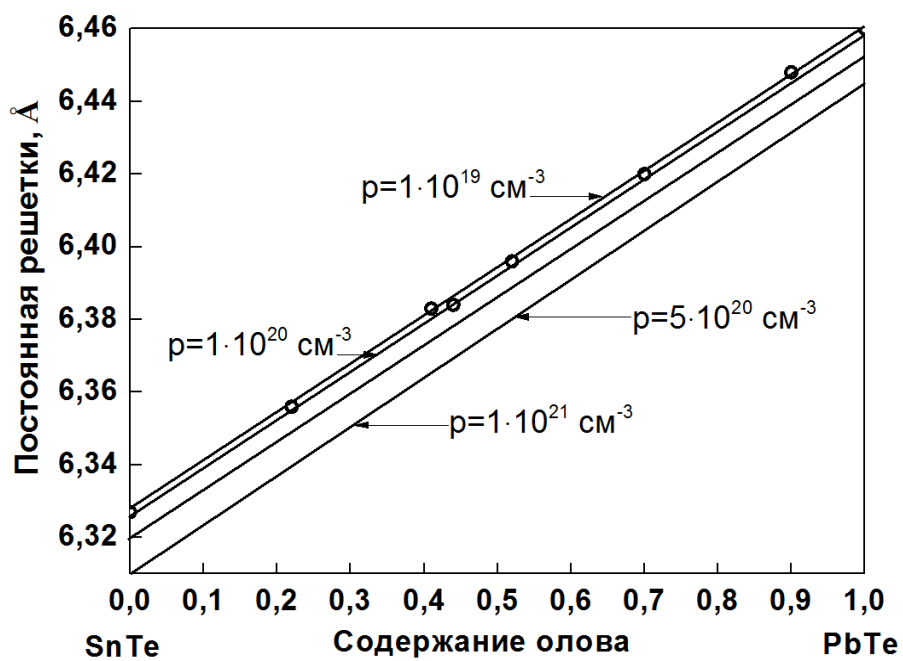


Рисунок 1.1. Зависимость постоянной решётки от состава и концентрации носителей заряда. По данным работы [39].

В работе [40] были обобщены все известные на тот момент экспериментальные данные об изменении запрещённой зоны от состава, что показано на рисунке 1.2, где: белые кружки – 300 К, чёрные кружки – 77 К, чёрные квадраты – 12 К, и чёрные треугольники – 4,2 К, заштрихованная область – область, в которой ширина запрещённой зоны равна нулю в указанном интервале температур. Видно, что по мере увеличения температуры от 4,2 К до 300 К, концентрация олова, при которой материал находится в бесщелевом состоянии, увеличивается от, примерно, 38 % до, примерно, 65%, т.е. сдвигается в область составов с большим содержанием олова.

На рисунке 1.3 приведена расчётная зависимость ширины запрещённой зоны от состава твёрдого раствора, которая иллюстрирует инверсию зон проводимости и валентной зоны, согласно данным [3]. Так, если в случае с PbTe и $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с низким (менее 0,3) содержанием олова в материале, данные на рисунке 1.2 и рисунке 1.3 согласуются, то для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с содержанием олова более 0,3 – отличаются. Так для температуры $T = 300$ К на рисунке 1.2 содержание олова, при котором ширина запрещённой зоны равна нулю, соответствует $x \approx 0,64$, то для рисунке 1.3 $x \approx 0,56$. Возможно, это связано с тем, что, во-первых, наиболее изученным является состав с $x < 0,3$, а, во-вторых, с тем, что на рисунке 1.2 приведены различных экспериментальные данные и аппроксимирующие их кривые, а на рисунке 1.3 – расчётные данные.

Для чистого SnTe температурная зависимость ширины запрещённой зоны такая же, как у большинства полупроводников (например, Si, Ge, GaAs): с уменьшением температуры ширина запрещённой зоны увеличивается. Для чистого же PbTe она имеет обратную зависимость, т.е. падает с уменьшением температуры со скоростью $\partial E_g / \partial T = -(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ эВ·К⁻¹ [41, 42]. Т.е. существует область составов, для которых с понижением температуры ширина запрещённой зоны уменьшается, и есть область, для которых ширина запрещённой зоны увеличивается с понижением температуры.

Таким образом, ширина запрещённой зоны зависит как от содержания олова в растворе, так и от температуры, причём существует область составов, в которой ширина запрещённой зоны равна нулю: от $x = 0,35$ при $T = 4,2$ К до $x = 0,65$ при $T = 300$ К. При этом говорят, что при этом «зоны меняются местами», происходит инверсия зон. Схематично этот процесс показан на рисунке 1.4.

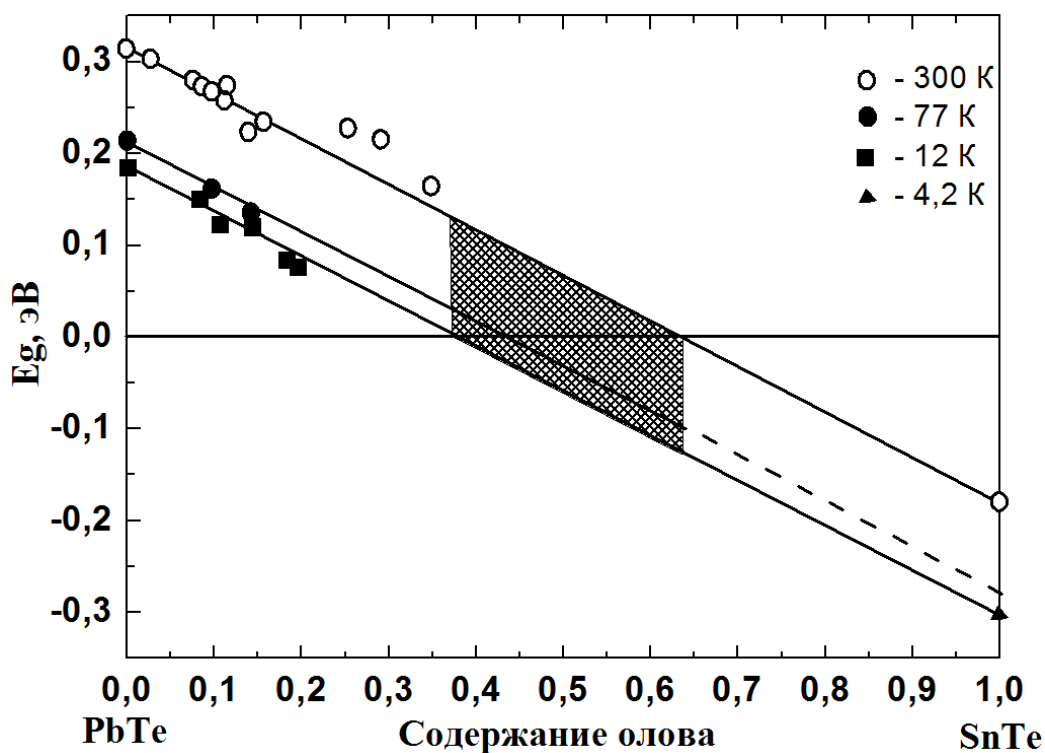


Рисунок 1.2. Зависимость ширины запрещённой зоны $PbSnTe$ от состава для 4-х различных температур. По данным работы [40].

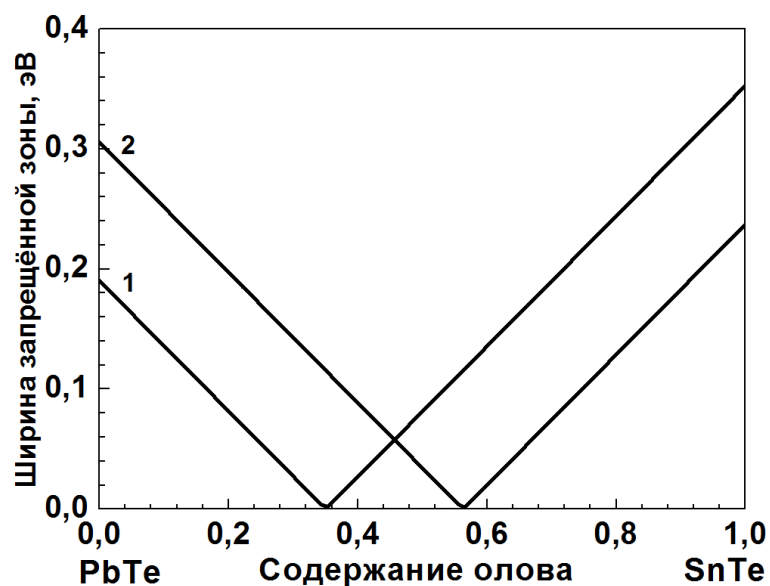


Рисунок 1.3. Зависимость ширины запрещённой зоны $Pb_{1-x}Sn_xTe$ от состава для двух разных температур. 1 – $T = 5$ К, 2 – $T = 300$ К. Расчётные кривые по данным [3].

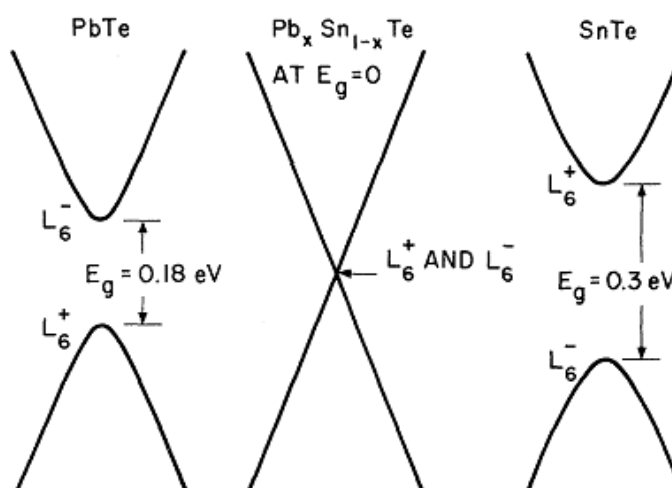


Рисунок 1.4. Схематичное изображение валентной зоны и зоны проводимости для РbTe, бесщелевого состояния и для SnTe [1].

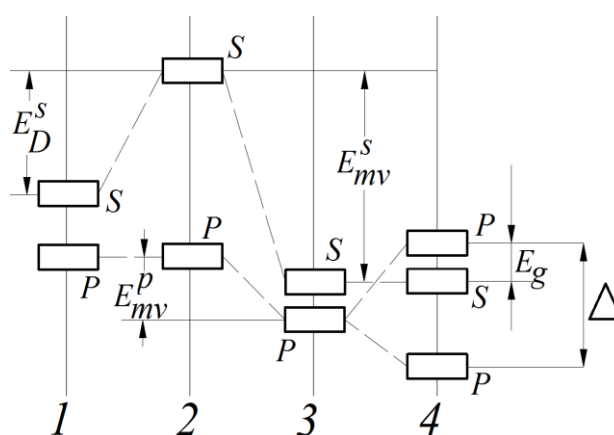


Рисунок 1.5. Схематичное изображение образования инверсии зонной структуры: 1 – расположение уровней без учёта релятивистских поправок, 2 – смещение s-уровней на E_D^s , 3 – смещение s- и p-уровней на E_D^s , E_{mv}^s , E_{mv}^p , 4 – расположение уровней с учетом поправок E_D , E_{mv} , E_{so} . По данным работы [43].

В работе [43] эффект инверсии зон был объяснён следующим образом. При решении уравнения Дирака показано, что при увеличении порядкового номера элемента в таблице Менделеева при расчёте зонной структуры возрастает роль релятивистских поправок. Таких поправок к энергии электрона, как показано в работе [43], три:

- поправка E_{mv} к кинетической энергии, обусловленная увеличением массы электрона m при скоростях электрона, сравнимых со скоростью света;
- поправка E_D к потенциальной энергии электрона, обусловленная взаимодействием электрона с ядром;
- поправка E_{so} за счёт спин-орбитального взаимодействия, т.е. взаимодействия спинового магнитного момента электрона с магнитным полем, создаваемым его орбитальным движением вокруг ядра.

Схематично, учёт каждой из поправок показан на рисунке 1.5, где s – уровни с s -симметрией, p – уровни с p -симметрией, Δ – отщеплённая спин-орбитальным взаимодействием валентная зона, E_g – запрещённая зона. На рисунке 1.5-1 показано расположение уровней с s -и p -симметрией без учёта релятивистских поправок. На рисунке 1.5-2 показывает влияние релятивистской поправки к потенциальной энергии электрона E_D^s на s -уровне. На рисунке 1.5-3 отображает смещение s - и p -уровней при учёте релятивистской поправки к кинетической энергии электрона на этих уровнях, E_{mv}^s и E_{mv}^p , соответственно, и релятивистской поправки к потенциальной энергии электрона E_D^s .

Положение уровней с учётом релятивистских поправок показано на рисунке 1.5-4, и видно, что уровни с p -симметрией расположены выше по энергии уровней с s -симметрией, и запрещённая зона E_g расположена между ними.

1.2. Свойства материала PbSnTe , легированного индием

1.2.1. Переход в высокоомное состояние

Резкое (на несколько порядков) увеличение удельного сопротивления $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ без освещения при температуре $T \leq 20$ К в литературе [16, 19] связываются со стабилизацией уровня Ферми вблизи середины запрещённой зоны $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$. Под стабилизацией понимается нечувствительность образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ к посторонним примесям и собственным дефектам. Такие представления берут начало в анализе свойств бинарного соединения PbTe:In . В работах [44, 45] было показано при легировании PbTe индием с концентрацией около 10^{20} см^{-3} , концентрация

свободных электронов составляет 10^{18} см^{-3} , т.е. примерно на два порядка ниже концентрации введённого индия. При этом, при дополнительном легировании йодом структур PbTe:In в количестве, сравнимом с концентрацией индия, концентрация носителей заряда не изменяется. Для объяснения этих экспериментальных данных авторы работы [45] провели расчёт зависимости холловской концентрации носителей заряда от концентрации дополнительной легирующей примеси – йода. Оказалось, что хорошее согласие с экспериментом достигается в предположении узкой примесной зоны, содержащей два состояния на один атом индия (рисунок 1.6). До тех пор, пока эта зона не заполнится, уровень Ферми будет находиться вблизи её середины. В дальнейшем это явление назвали стабилизацией уровня Ферми. Было также показано, что введение индия до 1 ат. не изменяет закон дисперсии в зоне проводимости PbTe .

В работе [46] были исследованы образцы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ и было показано, что по мере замены атомов свинца атомами олова происходит сдвиг уровня, соответствующий атомам индия, из зоны проводимости в запрещённую зону, и далее в валентную зону, что схематично показано на рисунке 1.7 [47]. На рисунке пунктирными линиями показана зона проводимости (L_6^-) и валентная (L_6^+) зоны, E_{In} – уровень индия. Авторы [47] связали положение уровня индия с положением уровня Ферми, как и авторы работ [45, 46].

Однако причины такого поведения уровня, соответствующего атомам индия, и стабилизации на нём уровня Ферми определены не были. Тем более не ясны причины возникновения некоторой области состава $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x = 0,22 - 0,28$, внутри которого переход в высокоомное состояние происходит, а вне этой области – нет.

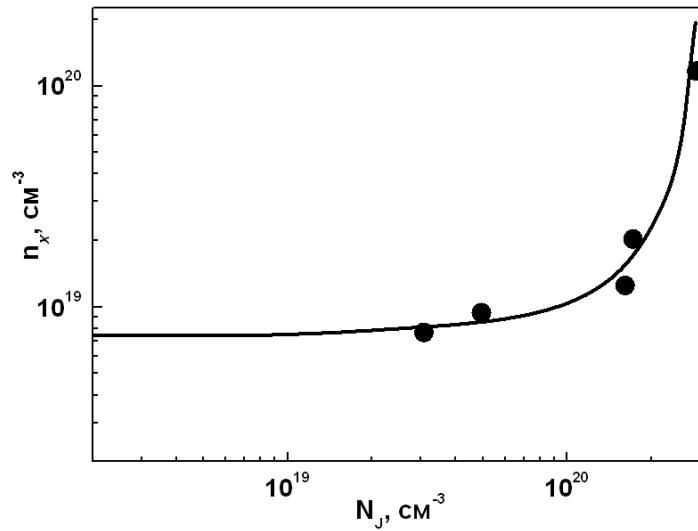


Рисунок 1.6. Изменение холловской концентрации носителей заряда в зависимости от концентрации атомов йода. Сплошная линия – расчёт в предположении, что ёмкость зоны, образованной атомами индия равна двум электронам на один атом индия. Точки – экспериментальные данные. По данным работы [45].

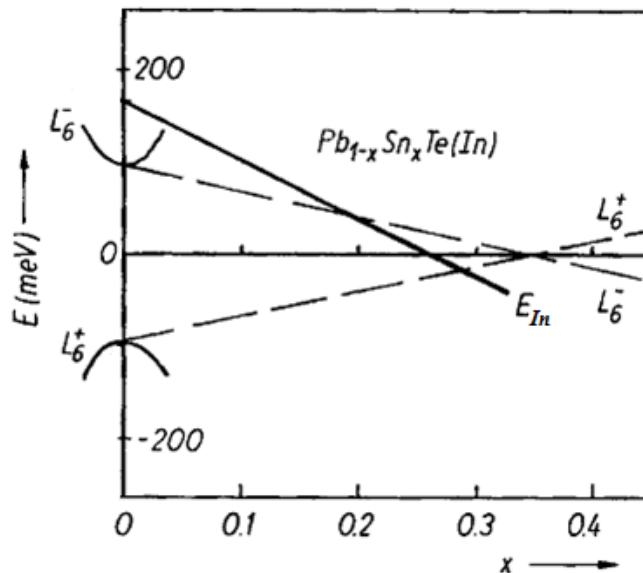


Рисунок 1.7. Изменение положения уровня индия при увеличении содержания олова в $Pb_{1-x}Sn_xTe$. По данным работы [47]. 0 – это середина запрещённой зоны.

1.2.2. Модель спонтанной диссоциации нейтральной примеси

Для описания эффекта стабилизации уровня Ферми авторами [14, 33] была предложена модель спонтанной диссоциации нейтральной примеси, уточнённая в [15]. Реакция диссоциации нейтрального состояния на заряженные в этом случае:



Тип связи в PbTe – ионно-ковалентный, причём, для заполнения валентной оболочки теллуру не хватает двух электронов, т.е. $Pb^{2+}Te^{2-}$. Атом индия, замещая ион свинца, встраивается в решётку в виде In^{2+} и выполняет роль нейтрального состояния по отношению к решётке, т.е. состояние D^0 . В состоянии In^{2+} на примеси находится один неспаренный s-электрон [14], но сигнал ЭПР не наблюдается в эксперименте [48], поэтому в [14] сделали предположение, что происходит процесс диссоциации, где роль ионов D^+ и D^- играют ионы In^{3+} и In^+ , соответственно. При этом авторы полагают, что акцепторный уровень лежит выше донорного уровня, т.е. энергия Хаббарда отрицательна. На рисунке 1.8 представлены электронные состояния для различных зарядовых состояний. В основном состоянии D^0 электрон находится на уровне E_1 . При отдаче электрона примесь переходит в состояние D^+ с пустым уровнем E_1 . При захвате второго электрона примесь переходит в состояние D^- , где возможны два случая. Случай *a* – у электронов одинаковые спины, случай *b* – разные.

Авторы [14], используя статистику Гиббса и условие электронейтральности, показали, что выражение для определения уровня Ферми можно записать в следующем виде:

$$n - p + n_a - n_d = N_d * \frac{g_0 - g_2 * \exp\left(\frac{2E_f - 2E_{cp}}{kT}\right)}{g_0 + g_1 * \exp\left(\frac{E_f - 2E_1}{kT}\right) + g_2 * \exp\left(\frac{2E_f - 2E_{cp}}{kT}\right)} \quad (1.3)$$

где n и p – концентрации электронов и дырок, соответственно, n_a и n_d – концентрации дополнительных доноров и акцепторов, которые предполагаются полностью ионизованными, N_d – концентрация основной примеси, E_1 – энергия одноэлектронного состояния, $E_{cp} = \frac{E_1 + E_2}{2}$ – средняя энергия электронов в двухэлектронном состоянии, g_0, g_1, g_2 – статические веса.

Если $E_1 > E_{cp}$. происходит спонтанная диссоциация нейтральной примеси. В таком случае выражение для определения уровня Ферми можно записать в виде:

$$E_f = E_{cp} + kT \cdot \text{arth}\left(\frac{n - p + N_A - N_D}{N_{d0}}\right) \quad (1.4)$$

где n, p, N_A, N_D, N_{d0} – концентрации электронов, дырок, дополнительных акцепторов и доноров и основной нейтральной примеси, соответственно. Если $N_{d0} \gg n, p, N_A, N_D$, то $E_f \cong E_{cp}$ – происходит стабилизация уровня Ферми.

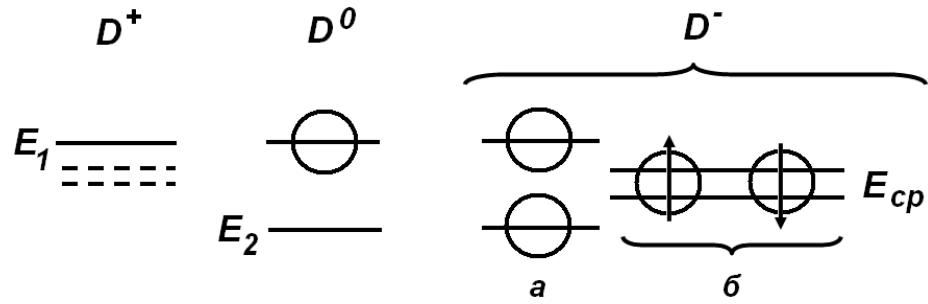


Рисунок 1.8. Энергетические уровни нейтральной примеси, спонтанно диссоциирующей на положительно и отрицательно заряженные ионы [14]. D^0 – нейтральное состояние по отношению к решётке, соответствующее In^{2+} , D^+ и D^- – ионы In^{3+} и In^+ , соответственно. E_1 – уровень, занятый электроном с состоянием D^0 . Случай a – у электронов одинаковые спины, случай b – разные.

В дальнейшем подобные представления были развиты в работе [15] Волковым и Ручайским. В полупроводниковых соединениях A^4B^6 атомы металлов (Pb или Sn) находятся в двухвалентном состоянии (конфигурация s^2p^2). Атом примеси третьей группы, который замещает двухвалентный атом металла, в основном, одновалентном, состоянии является однозарядовым акцептором; в двухвалентном состоянии (s^1p^2) примесь будет нейтральна и парамагнитна (неспаренный электрон в s -оболочке), в трехвалентном состоянии атом примеси будет являться однозарядовым донором. Авторы показали, что преобладание одного из состояний определяется положением уровня Ферми в кристалле. При совпадении энергий двух различных состояний в системе происходит перераспределение зарядов, что приводит к стабилизации уровня Ферми.

Данная модель позволяет объяснить только одно из свойств материала – стабилизацию уровня Ферми вблизи середины запрещённой зоны, но не позволяет описать явления долговременной релаксации фотосигнала [17, 49], а наличие всего двух уровней не объясняет того, что наблюдается чувствительность к излучению не только в ИК, но и в ТГц областях спектра [11, 21 – 28, 30].

1.2.3. Фоточувствительность и временная релаксация фотопроводимости

Впервые об изменении удельного сопротивления при освещении образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ на несколько порядков было указано в работе [16], где исследовались плёнки $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ с различным содержанием индия, от 0,01 до 2,7 ат. % (рисунок 1.9а). Цифрами на рисунке обозначены: 1 – $C_{In} = 0,01$ ат. % монокристалл p -типа, 2 – $C_{In} = 0,40$ ат. % плёнка n -типа, 3 – $C_{In} = 0,74$ ат. % монокристалл n -типа, 4 – $C_{In} = 0,97$ ат. % монокристалл n -типа, 5 – $C_{In} = 2,70$ ат. % плёнка n -типа. При содержании индия в материале менее 0,4 ат. %, удельное сопротивление остаётся практически неизменным во всем исследуемом диапазоне температур от комнатной до гелиевой. При высоких же содержаниях индия ($C_{In} > 0,70$ ат. %) отношение удельного сопротивления образцов при освещении и без освещения достигает 10^8 раз (рисунок 1.9б, обозначения соответствуют обозначениям на рисунке 1.9а). В дальнейшем температурные изменения удельного сопротивления при освещении при различной концентрации индия в $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ были подтверждены различными группами авторов [50, 51].

Одновременно с этим в работе [17] было показано, что при выключении освещения при температуре жидкого гелия время релаксации фототока образца $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te:In$ достигает 6 часов (рисунок 1.10а). Авторы оценили также время релаксации при длительном освещении образца, которое составило, по их оценкам, порядка 8 часов (рисунок 1.10б). Расчёт производился по формуле:

$$n = g\tau(1 - e^{-t/\tau}) \quad (1.5)$$

Долговременная релаксация фотопроводимости описывалась и в ряде работ других авторов [49, 52, 53].

Объяснению большой фоточувствительности и долговременной релаксации фототока посвящено много работ. В самой первой работе [16] высказано предположение о том, что причиной долговременной релаксации фототока является захват носителей заряда на ловушки с последующим их высвобождением. В то же время в течение долгого времени в литературе преобладала гипотеза о Ян-Теллеровской (ЯТ) неустойчивости кристаллического окружения точечных дефектов, т.е. захват электрона на центр приводит к понижению энергетического уровня захваченного электрона [54 – 57]. При этом время перехода электрона из зоны проводимости на ЯТ-центр и обратно носит термоактивационный характер с энергией активации около 0,01 эВ [57], что при гелиевых температурах ведёт к увеличению времени релаксации до 10^{12} раз по сравнению ситуацией, когда барьер отсутствует. Однако, такая гипотеза не учитывает наличия долговременных релаксаций при межзонных переходах [58], которые были обнаружены позднее.

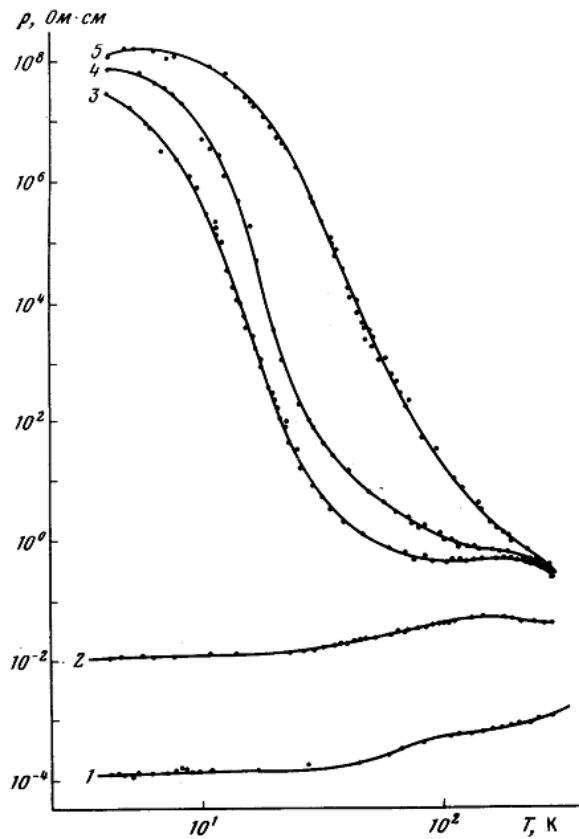


Рисунок 1.9а. Температурные зависимости удельного сопротивления для монокристаллов и плёнок $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}:\text{In}$, где 1 – $C_{\text{In}} = 0,01$ ат. % монокристалл p -типа, 2 – $C_{\text{In}} = 0,4$ ат. % плёнка n -типа, 3 – $C_{\text{In}} = 0,74$ ат. % монокристалл n -типа, 4 – $C_{\text{In}} = 0,97$ ат. % монокристалл n -типа, 5 – $C_{\text{In}} = 2,7$ ат. % плёнка n -типа. Рисунок взят из работы [16].

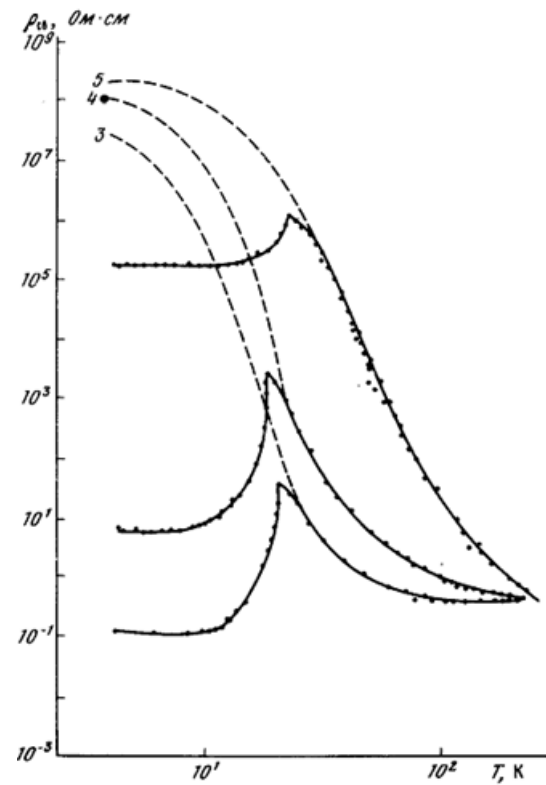


Рисунок 1.9б. Температурные зависимости удельного сопротивления при освещении белым светом для образцов 3, 4, 5. Пунктирные линии – без освещения, сплошные линии – при освещении, аппроксимация экспериментальных данных. Рисунок взят из работы [16].

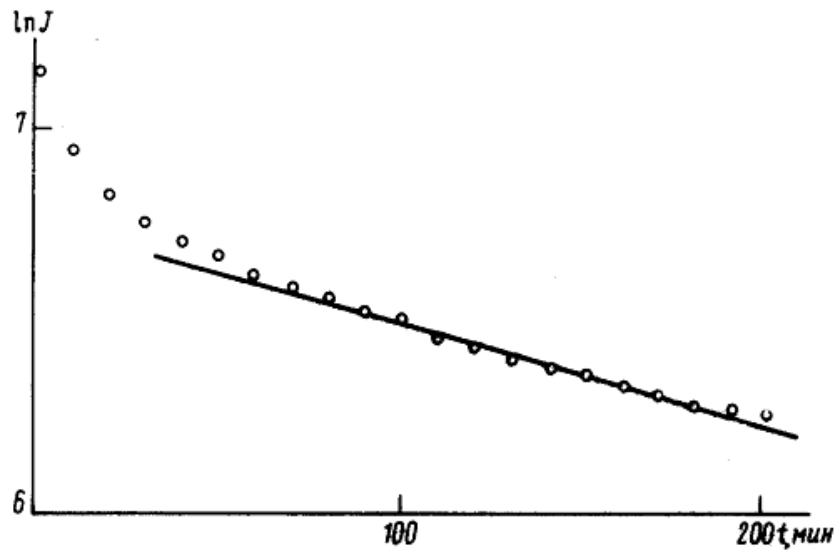


Рисунок 1.10а. Зависимость остаточного тока образца $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}:\text{In}$ от времени после выключения света (рисунок взят из работы [17]).

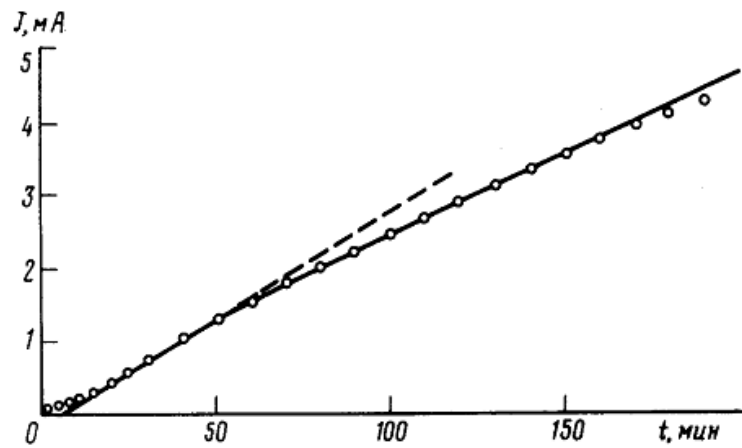


Рисунок 10б. Зависимость фототока образца $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}:\text{In}$ от длительности освещения. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчёт при $\tau \approx 8$ часов, пунктирная линия – линейный рост (рисунок взят из работы [17]).

1.2.4. Модель долговременной релаксации фототока.

В работах [19, 50] была предложена модель для описания долговременных релаксаций фототока. В модели авторы предположили, что у дна зоны проводимости существует примесная зона, в которой имеется N_1 состояний в единице объёма с энергией E_1 . Проводимость по этим состояниям осуществляется туннельно-прыжковым механизмом (очень мала). Несколько выше по энергии находятся состояния с энергией E_2 , плотность которых N_2 . Проводимость по этим состояниям металлическая. Состояния с энергиями E_1 и E_2 разделяются потенциальным барьером с энергией E_3 , причём $E_3 > E_2$. Объёмная плотность состояния равна N_3 . На рисунке 1.11 приведена схема модели, на нём: $F(0)$ – уровень Ферми при температуре абсолютного нуля, E_{np} – уровень протекания. При возбуждении излучением электроны из непроводящего состояния E_1 переходят в проводящее состояние E_2 , а рекомбинация затруднена из-за барьера E_3 . После выключения освещения электроны будут находиться в этом состоянии длительное время, которое определяется некоторой характеристической температурой и величиной барьера.

Таким образом, предложенная авторами трёхуровневая модель может объяснить долговременную релаксацию фототока. Однако в ней отсутствует какая-либо связь с уровнем легирования твёрдого раствора индием, и не говорится, почему именно индий так сильно влияет на электрофизические параметры материала, а не другая примесь.

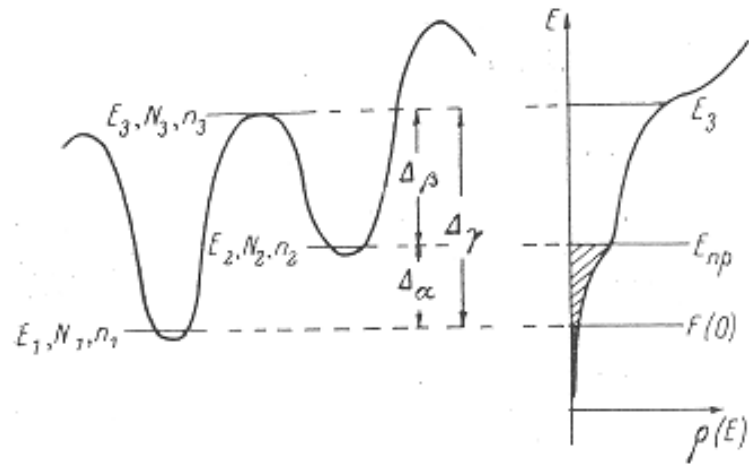


Рисунок 1.11. Схема 3-х уровневой модели и соответствующий спектр плотности состояний [19]. E_1, N_1, n_1 – энергия, плотность состояний и концентрация электронов на уровне с тунельно-прыжковой проводимостью. E_2, N_2, n_2 – энергия, плотность состояний и концентрация электронов на уровне с металлической проводимостью. E_3, N_3, n_3 – энергия, плотность состояний и концентрация электронов на уровне, соответствующему барьеру между уровнями. $F(0)$ – уровень Ферми при температуре абсолютного нуля, E_{np} – уровень протекания.

1.2.5. Свойства $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в зависимости от содержания индия

Структурные и электрофизические изменения, происходящие в твёрдом растворе по мере увеличения концентрации атомов индия в материале, были подробно описаны в работе [59]. Образцы $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$ были получены из газовой фазы при температурах 800 – 830 °С. Нелегированные объёмные образцы были p -типа проводимости. Индий вводился в виде соединения $InTe$ во время роста, его концентрация менялась в диапазоне от 0,2 до 4 ат. %. Зависимости холловской концентрации и подвижности носителей заряда от концентрации введённого индия были разделены авторами на 3 области (рисунок 1.12 и рисунок 1.13):

1 – Содержание индия увеличивается от 0 до 0,6 ат. %, при этом холловская концентрация падает от $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ до $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и подвижность растёт от $500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ до $3000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. При 0,6 ат. % In происходит инверсия типа проводимости с p на n , а концентрация дырок падает до $2,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Подвижность при инверсии возрастает до $32000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

2 – В диапазоне от 0,6 ат. % до 0,9 ат. % индия концентрация электронов увеличивается до $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвижность падает до $10000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$;

3 – Увеличение концентрации индия $N_{In} > 0,9 \text{ ат.}\%$ не приводит к изменению холловской концентрации носителей заряда и к изменению подвижности.

Авторы исследовали Оже-спектры образцов с содержанием индия 0,4, 0,7, 1,3 и 1,9 ат. %. Величины значения энергетических пиков сравнивались с известными литературными данными различных соединений индия. Данное сравнение позволило авторам предположить, что, при концентрации $N_{In} < 0,7 \text{ ат.}\%$, связи $In-Te$ преимущественно ионного характера, а атомы индия встраиваются в металлическую подрешетку $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в зарядовом состоянии In^{3+} . При $N_{In} > 1,3 \text{ ат.}\%$ – связи между атомами In и Te являются преимущественно ковалентными, причём в основном образуется соединение In_2Te_3 .

Таким образом, авторы сделали заключение, что в образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe$, имевших до легирования p -тип проводимости и при их легировании индием во время роста, атомы индия при низких концентрациях последнего (до 0,8%) встраиваются в металлическую подрешетку матрицы, что приводит к уменьшению концентрации вакансий металла и понижению изначальной концентрации носителей заряда. При дальнейшем увеличении концентрации индия образуется соединение типа In_2Te_3 , которое в конечном итоге выпадает в отдельную фазу. При этом это соединение является электрически пассивным, т.е. увеличение концентрации индия не приводит к увеличению концентрации носителей заряда, что и отображено на рисунке 1.13.

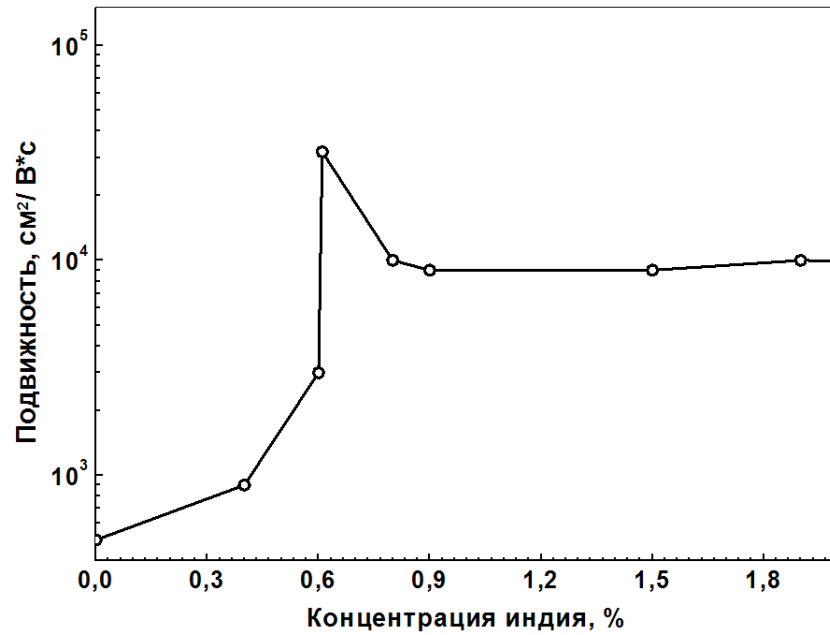


Рисунок 1.12. Зависимость подвижности носителей заряда твёрдого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ от содержания индия при $T = 77$ К. (По данным работы [59]).

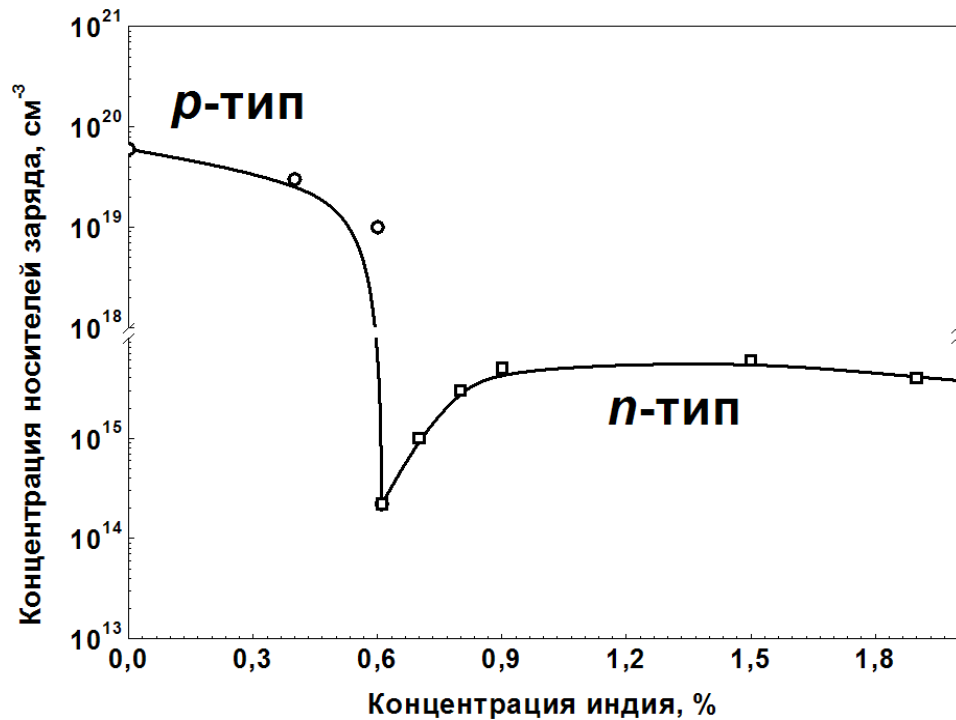


Рисунок 1.13. Зависимость концентрации свободных носителей твёрдого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ от содержания индия при $T = 77$ К. (По данным работы [59])

В этой модели принято, что влияние индия сводится к заполнению вакансий металла и уменьшению концентрации акцепторов. При этом энергетический спектр состояний в запрещённой зоне в остальном не изменяется, фактически речь идёт о компенсации, и высокая фоточувствительность, долговременная релаксация фототока и наличие чувствительности в субмиллиметровой области спектра остаются без объяснений.

1.2.6. Инжекционные токи в PbSnTe:In. Энергетическое распределение ловушек в запрещённой зоне

Из рассмотренных выше результатов следует, что ток, текущий через образец, является омическим, не смотря на наличие при гелиевых температурах перехода в высокоомное состояние. На самом деле, многочисленные экспериментальные данные указывают на неомичность контактов.

В работе [60] были исследованы ВАХ в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с содержанием олова $x = 0,25$ при гелиевых температурах, в которых наблюдается переход в высокоомное состояние. Авторы утверждали, что это возможно только для диапазона составов $0,22 \leq x \leq 0,28$. Образцы были получены тремя способами: из раствора-расплава, методом пар-кристалл, методом Чохральского, а примесь вводилась либо в жидкую зону, либо в шихту или с помощью отжига в парах InTe , соответственно. Концентрация индия в исследуемых образцах составляла 0,5 ат. %. Авторы отметили, что при определённых значениях электрического поля ток пропорционален квадрату приложенного напряжения, что характерно для зависимости ТОПЗ. Наиболее последовательно и полно анализ ВАХ проведён в работах [30, 61 – 63]. Так в работе [61] были исследованы эпитаксиальные плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ на подложках BaF_2 состава $x = 0,25 - 0,27$ в диапазоне температур 4,2 – 35 К и было показано, что вид ВАХ соответствует ТОПЗ в присутствии ловушек [64]:

$$I = \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3} \theta, \quad (1.6)$$

где $\theta = \frac{g N_C}{N_t} \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right)$ – величина, определяющая отношение токов, до и после заполнения ловушек, E_t – энергия ловушек, g – статистический вес, N_C – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, N_t – концентрация ловушек, E_C – дно зоны проводимости, E_t – энергия залегания ловушек, L – расстояние между контактами.

Так на рисунке 1.14 приведена измеренная при $T = 4,2$ К, экспериментальная ВАХ образца $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te:In}$. На рисунке β – показатель степени в зависимости тока от напряжения, т.е. $I \approx U^\beta$, цифрами 1, 2 и 3 показаны участки, которые были измерены различными способами. Условно ВАХ можно разделить на участки: а) слабый роста тока на уровне $(2-3) \cdot 10^{-13}$ А; б) с линейной и

квадратичной зависимостью тока; в) переходного участка и г) квадратичной зависимости тока от напряжения в области напряжений 20 – 60 В. Начиная с 0,2 В, ВАХ соответствует теоретическим представлениям о ТОПЗ [64].

Наличие переходного участка между двумя участками $I \approx U^2$ авторами было объяснено наличием ловушек с различной энергией активации в запрещённой зоне, которые при $U > 20$ В становятся практически полностью заполнены. Измерения ВАХ были проведены для трёх различных величин зазоров между контактами (16, 32 и 64 мкм) и было установлено, что экспериментально измеренные отношения токов пропорциональны кубу эффективной величины зазора с точностью $\pm 10\%$, что соответствует теории ТОПЗ [64].

Так же авторами было показано, что теорией ТОПЗ можно объяснить температурные зависимости тока (рисунок 1.15). Так при низких температурах энергия активации увеличивается с уменьшением напряжения смещения, т.е. при низких напряжениях смещения заполнено меньшее количество уровней ловушек, следовательно, меньший ток протекает через структуру. По мере увеличения напряжения смещения всё большее количество уровней в запрещённой зоне заполняется и увеличивается общий ток через структуру. Однако при $T > 20$ К энергия активации при различных напряжениях смещения становится одинаковой. Т.е. происходит увеличение концентрации равновесных электронов и преобладание омического тока.

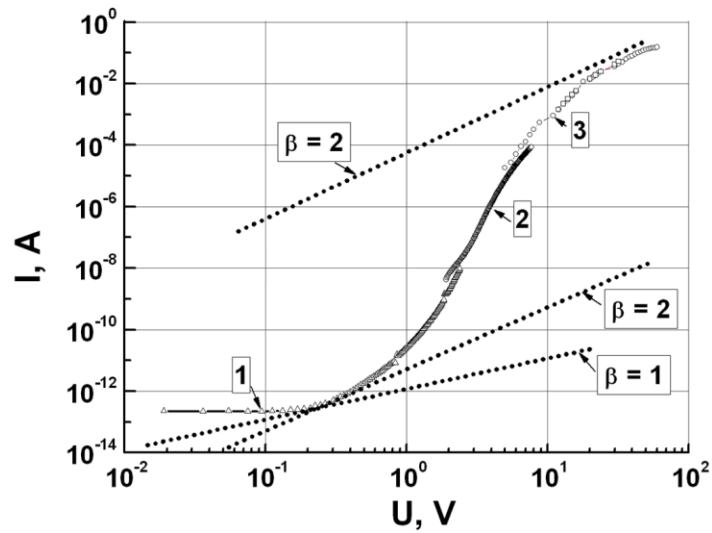


Рисунок 1.14. Экспериментальные ВАХ образца $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}:\text{In}$ при $T = 4,2$ К. По данным работы [30].

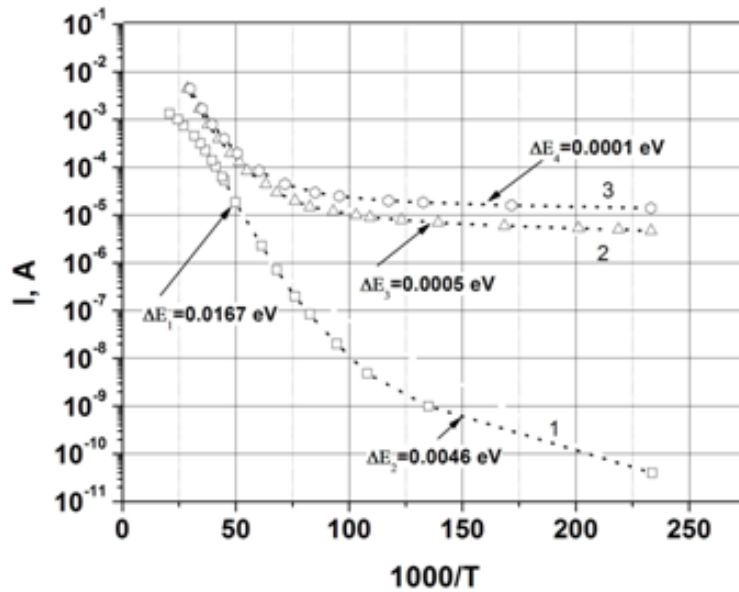


Рисунок 1.15. Температурная зависимость тока через образец с $x = 0,25$ при напряжении смещения 1,55 В (1); 4,65 В (2); 5,6 В (3). Стрелками указаны рассчитанные энергии активации. По данным работы [30].

В работе [61] были проведены теоретические расчёты ВАХ в предположении наличия уровней ловушек. На рисунке 1.16 представлены результаты данного расчёта, где: 1 – экспериментальная кривая, 2 – расчёт по модели с 1-м уровнем ловушек, 3 – расчёт по модели с 5-ю уровнями ловушек, 4 – один уровень ловушек с учётом эффекта Пула–Френкеля. Из рисунка видно, кривые 3 и 4 хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это означает, что выбор параметров для расчёта (концентрация и глубина их залегания) близки к таковым параметрам в реальной плёнке. С другой стороны, поскольку авторы задавали положение равновесного уровня Ферми при расчёте, а не определяли его из эксперимента при известных локальных уровнях, то и при других параметрах уровней равновесное значение уровня Ферми также достижимо.

В предположении о том, что ВАХ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ можно описать ТОПЗ, было рассчитано распределение ловушек в запрещённой зоне [30]. Полученная расчётная зависимость представлена на рисунке 1.17. Расчёт для случая $E - E_c < 0,01$ эВ не был произведён, поскольку для этого необходимо было измерение токов ниже 10^{-16} А. Из полученной кривой хорошо видно, что распределение ловушек в запрещённой зоне носит непрерывный характер, а не является дискретным уровнем, как предполагалось в [14, 33].

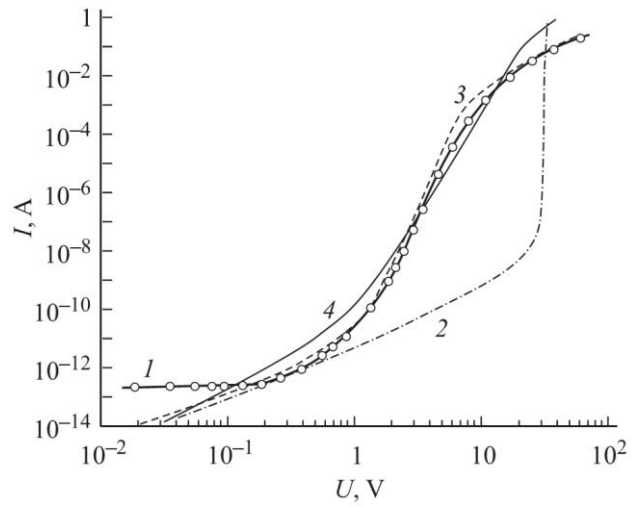


Рисунок 1.16. ВАХ PbSnTe:In ($x = 0,27$) при $T = 4,2$ К. 1 – экспериментальная кривая, 2 – расчёт по модели с 1-м уровнем ловушек, 3 – расчёт по модели с 5-ю уровнями ловушек, 4 – один уровень ловушек с учётом эффекта Пула–Френкеля. По данным работы [30].

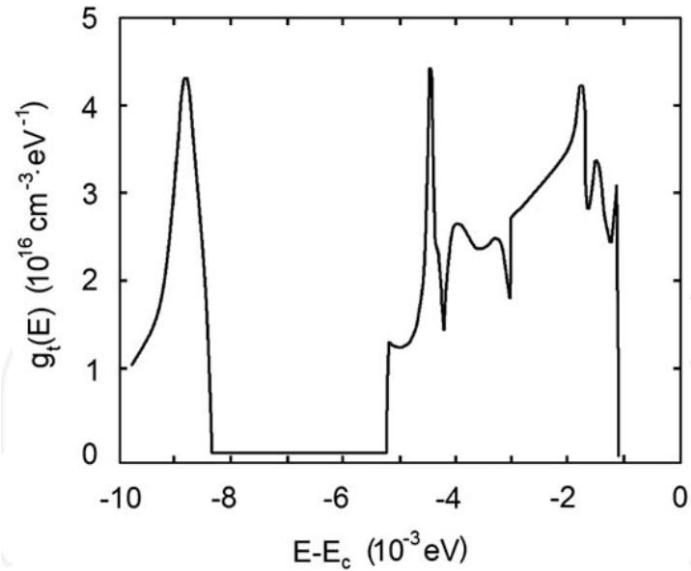


Рисунок 1.17. Рассчитанная из ВАХ плотность состояний в зависимости от энергии. По данным работы [30].

1.3. Фотоприёмники на основе PbSnTe и PbSnTe:In

1.3.1. Фотоприёмники на основе PbSnTe

Величина ширины запрещённой зоны $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и развитие технологии получения образцов, позволили исследовать материал в качестве ФП для ИК-области спектра вплоть до длин волн 10 – 13 мкм. Первые работы относятся к 70-м годам прошлого века [4 – 6]. К настоящему моменту написано большое количество работ, в которых исследована чувствительность плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в дальней ИК области спектра [7 – 9]. В обзоре [10] представлена обобщённая таблица параметров фотодиодов на основе нелегированного $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Как видно из таблицы 1.1, лучшие фотодиоды на основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x = 0,2$ работают в режиме, близком к ограничению фоном.

В [10] были представлены результаты по разработке в 1984 г. в ИФП СО РАН 8-ми элементной линейки ФП на основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$, выращенной методом МЛЭ на подложке BaF_2 с красной границей $\lambda_{кр} = 12$ мкм. Размер элементов составлял 80×80 мкм² или 50×50 мкм² с зазором между элементами 20 или 10 мкм, соответственно, $D_\lambda = (1-2) \cdot 10^{10}$ см·Гц⁻²/Вт (рисунок 1.18). Эти данные показывают, что параметры ФП на основе плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$, полученных методом МЛЭ, не уступают таковым, полученных другими способами.

В работах [8 – 9], описывается возможность технологической реализации ФП на основе соединений A^4B^6 методом МЛЭ на кремнии через буферные слои BaF_2/CaF_2 . Это вызывает интерес с практической точки зрения, поскольку позволяет совместить процесс создания ФПУ дальнего ИК и ТГц диапазонов с кремниевой технологией. Так, в [9] приводятся данные о создании методом МЛЭ ЛФПУ на основе плёнок $PbSnSe$ с количеством чувствительных элементов от 66 до 256. Шаг – 100 мкм. Размер чувствительной области 50×50 мкм². Рабочая температура элементов – 77 К, удельное сопротивление при данной температуре 1 Ом·см², красная граница – 10,5 мкм, обнаружительная способность $D_\lambda = 8 \cdot 10^{10}$ см·Гц⁻²·Вт.

Сравнение с МФПУ на основе соединения ртуть-кадмий-теллур ($HgCdTe$) показывает, что характеристики полученных МФПУ на основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ не уступают таковым на основе $HgCdTe$, обнаружительная способность которых, согласно [65], составляет $D_\lambda = 7.1 \cdot 10^{10}$ см·Гц⁻²·Вт для МФПУ 64x64 при 78 К.

Таблица 1.1. Параметры лучших фотодиодов на основе PbSnTe с $x \approx 0,2$ при угле обзора 2π .

Метод получения p - n -перехода	$\lambda_{\text{макс}}$, мкм	η	$R_0 \cdot A$, Ом·см ²	$D\lambda$, см·Гц ^{0.5} /Вт
Диффузия кадмия	10,5	0,5	5,0	$2,5 \cdot 10^{10}$
Барьер Шоттки *	10,0	0,41	0,24	$2,0 \cdot 10^{10}$
Диффузия индия	11,0	0,3	0,63	$1,8 \cdot 10^{10}$
Диффузия индия **	13,0	-	0,16	$2,7 \cdot 10^{10}$
Жидкофазная эпитаксия	11,0	0,34	3,0	$3,0 \cdot 10^{10}$

* - угол обзора - $1,1\pi$, ** - $x = 0,23$.

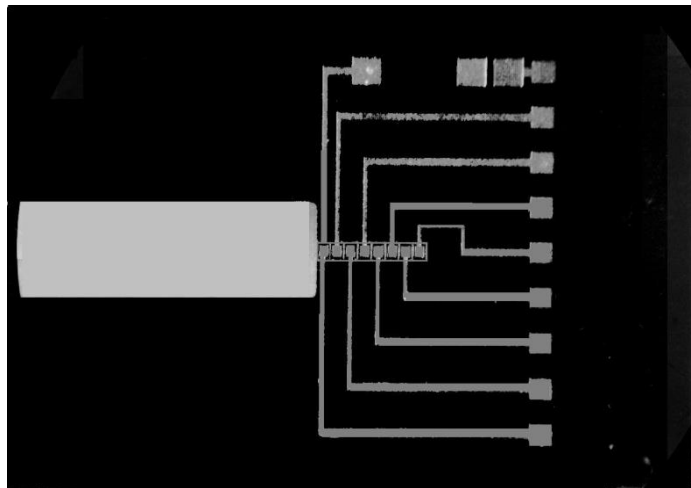


Рисунок 1.18. 8-элементная линейка ФП на основе PbSnTe с содержанием олова $x \approx 0,2 - 0,22$, выращенная на подложке BaF₂ [10].

Всё же, несмотря на развитие технологии создания ФП на основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$, промышленное производство ФП не получило развития. Это было связано как с развитием технологии производства ФП на основе твёрдого раствора кадмий-ртуть-теллуре (КРТ) так и с некоторыми его преимуществами перед $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [65]. Во-первых, КРТ обладает более низкой диэлектрической постоянной (примерно 20 против 2000 у $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$). Как следствие, высокая ёмкость диодов на основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и ограничение частотной характеристики, что являлось серьёзным недостатком для дискретных фотоприёмников. Во-вторых, коэффициент теплового расширения у КРТ меньше, чем у $Pb_{1-x}Sn_xTe$, что является преимуществом для создания приемников на кремнии через буферные слои $CdZnTe$.

Однако к настоящему времени в связи с развитием технологии матричных фотоприёмников на основе плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ были показано, что эти фотоприёмники являются более перспективными по сравнению с фотоприёмниками на основе КРТ, что связано со следующими факторами:

- преимущества дискретных фотоприёмников на основе КРТ не являются решающими для матричных фотоприёмников;
- производство $Pb_{1-x}Sn_xTe$ является менее вредным и более простым (и, как следствие, менее затратным) по сравнению с КРТ;
- технология получения плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ достаточно легко согласуется с кремниевой технологией.

Однако, несмотря на достоинства $Pb_{1-x}Sn_xTe$, есть ряд недостатков, которые не позволяют получить ФП с предельными характеристиками. К таким особенностям можно отнести следующие факты. Во-первых, это то, что в соответствии с фазовой диаграммой концентрация носителей заряда определяется собственными точечными дефектами, и для получения материала с низкой концентрацией носителей заряда необходим длительный отжиг в парах источника $PbSnTe$. И во-вторых – интенсивное взаимодействие с атмосферой даже при комнатной температуре и при достаточно низких остаточных давлениях. Часть из этих недостатков становятся несущественными при легировании индием.

1.3.2. Фотоприёмники на основе $PbSnTe:In$

При легировании индием и при температурах ниже 20 К, как было указано выше, происходит «вымораживание» носителей заряда, материал переходит в высокоомное и высокочувствительное состояние, происходит стабилизация уровня Ферми, т.е. стабилизация концентрации носителей заряда. В настоящее время существует большое количество работ по исследованию чувствительности легированного индием $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [66 – 68], в том числе и обзоры [10, 12, 13, 65]. Так в [10] были показаны характеристики как линейчатых (рисунок 1.19а) ФП на $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$, так и матричных (рисунок 1.19б). МЭШ для ЛФПУ при температуре 7 К достигало значений 10^{-19} Вт/Гц^{0,5}. МЭШ для МФПУ при $T = 10$ К составляла 10^{-17} Вт/Гц^{0,5}.

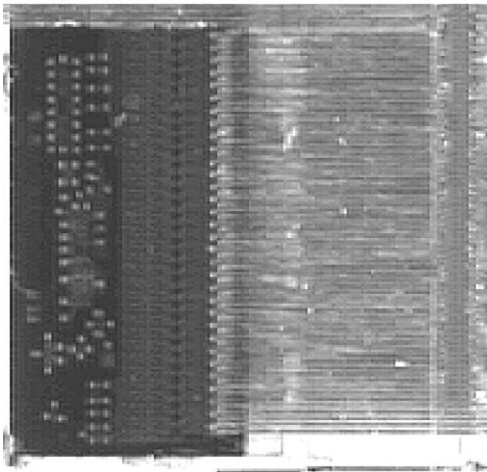


Рисунок 1.19а. Внешний вид фрагмента ЛФПУ 2×64 [10].

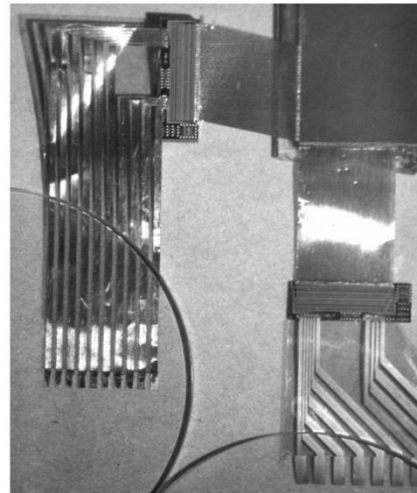


Рисунок 1.19б. Общий вид фрагмента МФПУ 64×64 элемента [10].

1.4. Выводы к главе 1

Таким образом, к настоящему времени накоплено большое количество данных по твёрдому раствору $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$. Во-первых, это открытие уникальных свойств материала, таких как переход в высокоомное состояние, широкий диапазон чувствительность от ИК до ТГц диапазонов спектра, стабилизация уровня Ферми. Во-вторых, развитие различных моделей для интерпретации этих свойств. В-третьих, успехи в создании как ЛФП, так и МФП, причём параметры ЛФП являются уникальными. И наконец, была разработана технология получения МЛЭ плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ не только на подложках BaF_2 , но и на кремнии через буферные слои BaF_2/CaF_2 .

Однако, подавляющее большинство работ, за исключением, пожалуй, [34 – 37], относятся к материалу с содержанием олова 0,22 – 0,28, что, возможно, связано с методами получения образцов. При этом модели, предлагаемые рядом авторов [14, 15, 19, 45, 46, 54] так же относятся именно к данному диапазону составов. Причём каждая из представленных ранее моделей описывает отдельное свойство материала, а не описывает его свойства в комплексе. Так, модель узкой примесной зоны [45, 69] не объясняет тот факт, что переход в высокоомное состояние происходит только в определённом интервале составов, при другом же содержании олова в материала переход в высокоомное состояние не наблюдается. Модель спонтанной диссоциации нейтральной примеси [14, 15] не объясняет долговременную релаксацию фотосигнала, а наличие всего двух уровней в модели не объясняется того, что наблюдается фоточувствительность не только в ИК, но и в ТГц областях спектра. К недостаткам модели долговременной релаксации фототока [33] можно отнести тот факт, что эта модель описывает только узкий диапазон составов $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ ($x \approx 0,18 – 0,3$) и только электронный тип проводимости.

Ещё одной проблемой, решение которой в литературе не встречалось, является проблема металлических контактов к чувствительной области.

Таким образом, к моменту начала работы над диссертацией существовали проблемы, которые требовали дополнительного ответа:

- Малое количество работ [34 – 37], в которых описываются экспериментальные данные о получении высокоомных плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с содержанием олова $x \approx 0,30 – 0,33$, т.е. для составов, для которых реализуется инверсия зон при гелиевых температурах.

- Отсутствие данных о наличии или отсутствии зависимости между составом $Pb_{1-x}Sn_xTe$, концентрацией введённого индия и температурной зависимостью концентрации свободных носителей заряда.

- Отсутствие экспериментальных данных о влиянии металлических контактов с различной работой выхода на ВАХ структур Металл – $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ – Металл.

- Отсутствие теоретической модели физических процессов, происходящих при легировании $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ индием, которая могла бы служить для количественных расчётов наблюдаемых в эксперименте свойств.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК

В этой главе рассматриваются методические вопросы изготовления образцов и методов исследования. В первом параграфе описывается получение нелегированных образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в установке МЛЭ. Второй параграф посвящён трём различным вариантам легирования полученных нелегированных образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ индием, а именно: легирование в процессе роста плёнки $Pb_{1-x}Sn_xTe$, послеростовое легирование из газовой фазы, напыление слоя индия нанометровой толщины с последующим отжигом в вакууме. В третьем параграфе описана методика измерения состава образцов. В четвёртом параграфе описана геометрия исследуемых образцов. Пятый параграф посвящён используемым методикам измерений.

Первые результаты по впервые предложенному автором методу локального легирования эпитаксиальных плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ индием были опубликованы в [A7].

2.1. Получение образцов

Для проведения экспериментов, описанных в данной работе, использовались плёнки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на подложках BaF_2 , полученных в лаборатории № 3 ИФП СО РАН методом МЛЭ.

Для получения качественных структур подложки BaF_2 проходили специальную предэпитаксиальную обработку для удаления органических и неорганических загрязнений, которая заключалась в трёхкратном кипячении в смеси толуола и ацетона в соотношении 1:1, в трёхкратном кипячении в ацетоне, травлении в травителе глицерин + бромистоводородная кислота HBr в пропорции 70:30, соответственно, в течение 1 минуты. После чего производилась промывка в деионизованной воде и сушка в парах ацетона. После обработки подготовленную подложку закрепляли на молибденовый носитель и помещали в установку МЛЭ типа «Катунь», где происходил рост плёнки необходимого состава и толщины. На рисунке 2.1 представлена фотография установки МЛЭ для эпитаксиального роста плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Подложка BaF_2 нагревалась до температуры 773 – 873 К для удаления следов окисла с поверхности до появления яркой картины дифракции на экране, после чего температура подложки опускалась до ростовой температуры $T_{\text{п}} = 583 – 623$ К. В качестве источников использовались твёрдые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с различным содержанием олова $x \approx 0,2, 0,26, 0,30, 0,40, 0,50$. Промежуточные составы получались путём одновременного испарения из двух источников с разной температурой и, соответственно, разным парциальным давлением. Температура источников $Pb_{1-x}Sn_xTe$ держалась в диапазоне $T = 883 – 923$ К, температура дополнительного источника теллура

$T = 423 - 593$ К. Дополнительный источник теллура необходим для компенсации недостатка молекул теллура, связанного с реиспарением с поверхности плёнки. Так, при недостатке теллура получались плёнки n -типа проводимости, при избытке – p -типа. Давление остаточных газов в установке во время роста составляло $P_{ост.} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Па. Скорость роста при таких условиях составила порядка $1 \text{ \AA}/\text{с}$.

2.2. Легирование индием

Легирование индием для описываемых в диссертации экспериментов производилось тремя способами.

Первый – легирование во время роста плёнки в установки МЛЭ. В этом случае в качестве источника индия использовалась смесь индия с теллуrom в соотношении $\text{In} : \text{Te} = 0,15 : 0,85$. Температура источника держалась в диапазоне $T = 743 - 773$ К. В данном случае могла быть достигнута любая необходимая концентрация индия. К минусам данного способа можно отнести невозможность создания плёнок с локально-легированными областями и сложность получения плёнок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с необходимой концентрацией индия. Как следствие, низкая воспроизводимость получаемых плёнок по концентрации индия.

Второй – диффузионный отжиг из газовой фазы в атмосфере водорода из источника In_2Te_3 . Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.2. Диффузия индия также, как и в первом способе, проводилась из сплава $\text{In}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$. Состав газовой фазы над плёнкой состоял из индия до температуры 733 К, при температуре свыше 743 К – In и In_2Te . Основным недостатком данного метода является большое время легирования плёнок. Так, для получения концентрации индия порядка $0,3$ ат. % необходимое время отжига составило 24 часа.

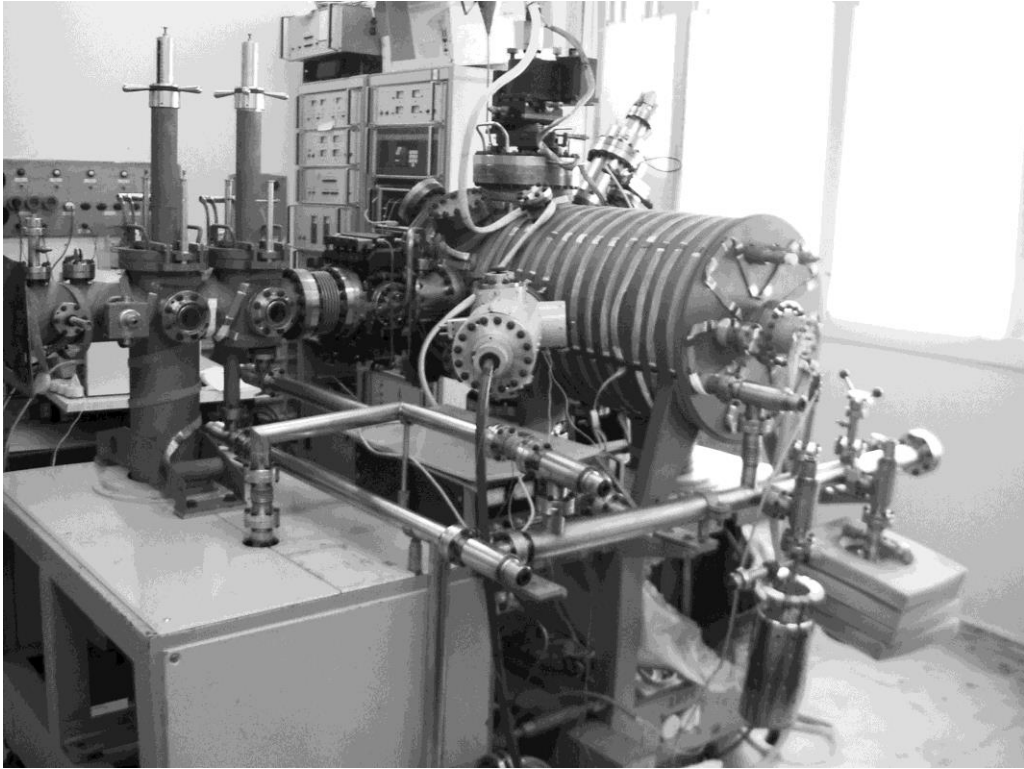


Рисунок 2.1. Фотография установки МЛЭ типа «Катунь» для эпитаксиального роста плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$.

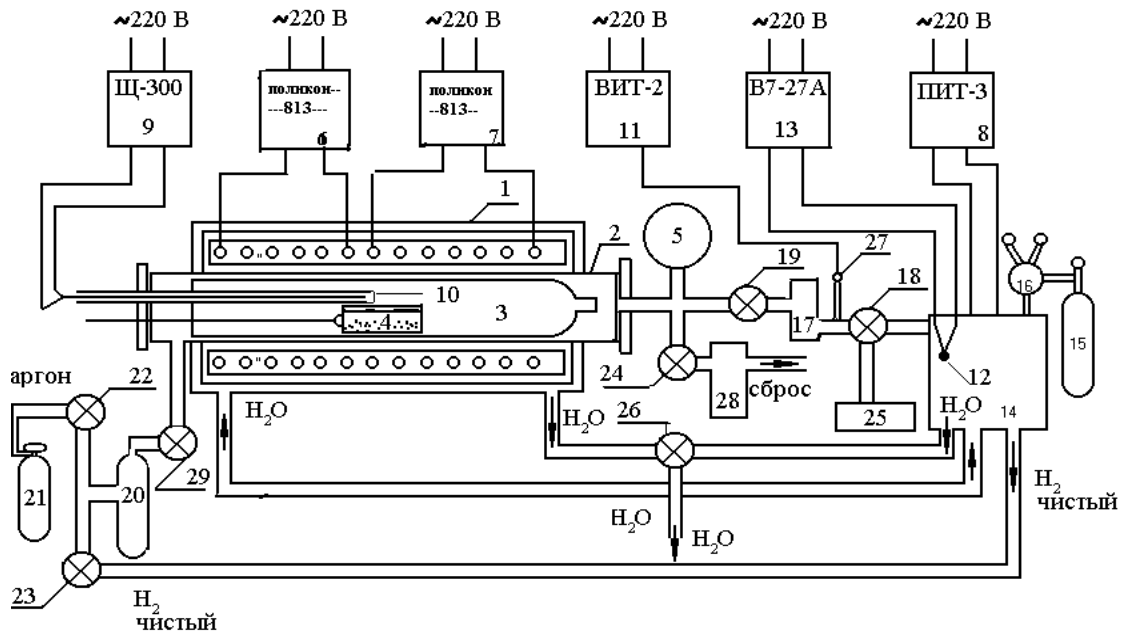


Рисунок 2.2. Схема установки для диффузии In. 1. Печь двухзонная с резистивным нагревом, охлаждаемая водой. 2. Реактор из нержавеющей стали. 3. Кварцевый вкладыш. 4. Контейнер из кварца для образцов и шихты. 5. Моновакууметр ОБМ13-100. 6. Регулятор – измеритель температуры «ПОЛИКОН – 813». 7. Регулятор – измеритель температуры «ПОЛИКОН – 8132». 8. Терморегулятор прецизионный изодромный ПИТ-3. 9. Прибор комбинированный цифровой Щ-300. 10. Термопара Pt-PtRh для контроля температуры в области образцов. 11. Вакууметр ионизационно-термопарный ВИТ-2 для контроля вакуума в реакторе (2) и ОДВ-4. 12. Термопара хромель-алюмель для контроля температуры в печи ОДВ-4. 13. Вольтметр цифровой В7-27А/1. 14. Установка диффузионной очистки водорода ОДВ-4. 15. Водородный баллон. 16. Редуктор водородный. 17. Азотная ловушка. 18. Вакуумный кран. 19. Вакуумный кран. 20. Ротаметр. 21. Баллон с аргоном. 22. Кран "Аргон" для напуска аргона. 23. Кран "Водород" для напуска водорода. 24. Кран "Сброс" для сброса газов. 25. Форвакуумный насос. 26. Водозапорные краны. 27. Лампа ПМТ-2. 28. Барботер. 29. Кран "реактор" для напуска аргона или водорода в реактор.

Третье – послеростовое напыление индия при комнатной температуре в установке МЛЭ и последующая диффузия при температуре на носителе около 573 К. В качестве источника использовался индий с чистотой 99,9999 %. Температура источника $T_{in} = 1090$ К, которая контролировалась W-Re термпарой. Толщина напылённого слоя контролировалась с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ). Скорость роста в таком методе составила $0,6 \text{ \AA}/\text{с}$.

После напыления образец нагревался до температуры примерно 570 К для диффузии индия вглубь образца. Для определения времени отжига полученных плёнок была снята временная зависимость нагрева носителя образца, после чего была определена формула, согласно которой происходит нагрев:

$$T(t) = 320 \cdot (1 - e^{-(1.1 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-6}) \cdot t}) + 293, \quad (2.1)$$

где T – температура, К, t – время, с. На рисунке 2.3 представлены экспериментальная и расчётная кривые. Расчёт времени диффузии индия с учётом времени нагрева производился в предположении о диффузии из ограниченного источника в тело конечных размеров с непроницаемыми границами [70]:

$$c(x, t) = c_0 \cdot \left\{ \frac{h}{H} + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \cdot e^{-(m\pi)^2 \frac{Dt}{H^2}} \cdot \sin\left(m\pi \frac{h}{H}\right) \cos\left(m\pi \frac{x}{H}\right) \right\}, \quad (2.2)$$

где c_0 – концентрация индия на поверхности плёнки, см^{-3} , h – толщина напылённого слоя индия, см, H – толщина плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, см, коэффициент диффузии индия $D = 7.3 \cdot 10^{-6} e^{\left(\frac{-0.66}{k \cdot T}\right)}$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ p -типа с содержанием олова $x = 0,2$ был взят из работы [71], x – координата, см, t – время, с.

Расчёты показали, что диффузия индия из слоя толщиной 10 нм вглубь плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ толщиной 1 мкм происходит за время порядка 3-х часов при температуре отжига около 590 К. Таким образом, время отжига для разных толщин плёнки индия и плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ было в диапазоне от 5 до 16 часов с учётом времени нагрева.

Первые и второй способы легирования плёнок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ индием производились в лаборатории № 3 ИФП СО РАН, способ легирования из плёнки индия нанометровой толщины в установке МЛЭ разрабатывался автором лично.

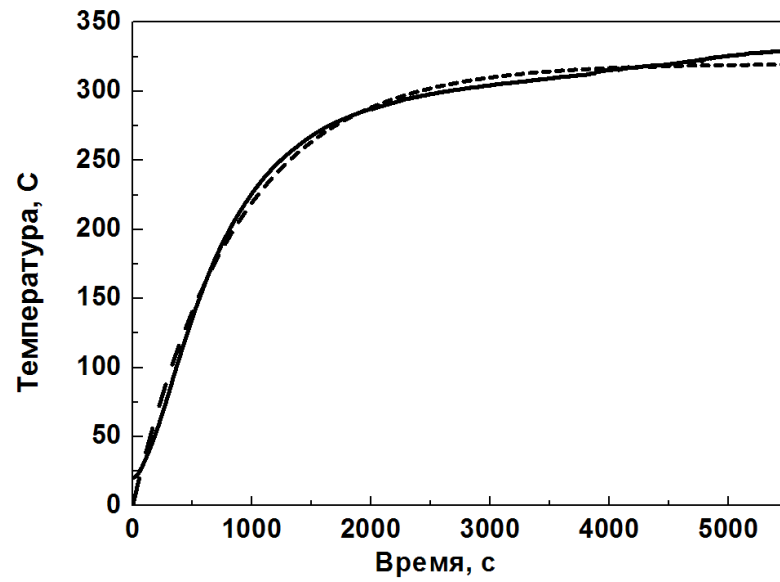


Рисунок 2.3. Временная зависимость нагрева носителя образца. Сплошная кривая – экспериментальные данные, пунктирная – подгоночная функция.

После отжига производилось измерение температурной зависимости концентрации носителей заряда, температурной зависимости тёмного и светового токов образца.

Послеростовое напыление было использовано по нескольким причинам:

- коррекция концентрации индия, введённого во время роста плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$, если по измерениям электрофизических параметров было видно, что введённой концентрации индия недостаточно для перевода образцов в высокоомное состояние;
- создание различных транзисторных планарных структур – необходимо локальное легирование индием плёнок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$;
- сравнение экспериментальных данных с предложенной в данной работе моделью $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$.

Как известно из литературы [72, 73], окислы соединений PbTe и SnTe состоят преимущественно из окислов теллура. Поэтому для очистки поверхности от окислов и других загрязнений было проведено травление двумя различными методами.

В первом случае изопропиловый спирт в замкнутом объёме насыщался парами соляной кислоты в течение суток. Образец помещался в получившийся раствор на 10 секунд. После этого образец вынимался и без задержки опускался в кипящий чистый изопропиловый спирт на одну минуту для промывки от остатков соляной кислоты. Промывка происходила с постоянным помешиванием. Затем образец поднимался над кипящим изопропиловым спиртом для сушки.

Во втором варианте образец помещался в ёмкость, в которой находилась смесь уксусной кислоты и перекиси водорода в соотношении 4:1. Травление происходило при комнатной температуре в течение 10 мин. После этого образец доставался и сушился на воздухе.

Сравнение результатов показало, что первый способ имеет более воспроизводимые результаты.

Наши эксперименты показали, что, за время загрузки образца в загрузочную камеру (около 5-ти минут), окисел теллура не образуется. На рисунке 2.4 представлены спектры рентгеновской фото-электронной спектроскопии (РФЭС) образцов до (нижняя кривая) и после (верхняя кривая) химического удаления окисного слоя [A7]. Кривая, которой соответствует спектр РФЭС после удаления окисла, сдвинута вверх по оси ординат для удобства отображения. Видно, после очистки отсутствует пик теллура в окисной фазе.

Для изготовления структур типа $p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} - i - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In} - p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (т.е. для локального легирования индия) использовались нелегированные плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ p -типа, поверхность которых была предварительно очищена от окисла одним из описанных выше методом. В качестве маски для простоты использовались два полированных кусочка кремниевой пластины, которые крепились к образцу прижимными контактами. Ширина i -области варьировалась в широких пределах от 0,2 до 2 мм.

2.3. Определение состава образцов

После роста и легирования индием определялся состав полученных образцов. Состав определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на микроскопе Hitachi TM-3000 в программе EDS Quantax 70 фирмы Bruker в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Размер анализируемой области варьировался в диапазоне 1 – 100 мкм. Пределы погрешностей для разных измеряемых диапазонов представлены в таблице 2.1.

Для получения усреднённых по поверхности образца результатов измерения производились в нескольких точках. Для того чтобы привести полученные значения к «стандартным», т.е. таким, которые приводятся в литературе, необходимо просуммировать полученные значения для олова и свинца, принять данную сумму за 100% и далее методом пропорции получить процентное содержание каждого вещества в образце. Полученные для каждой точки результаты усреднялись по всем измеренным точкам данного образца. Для теллура и индия брались начальные значения.

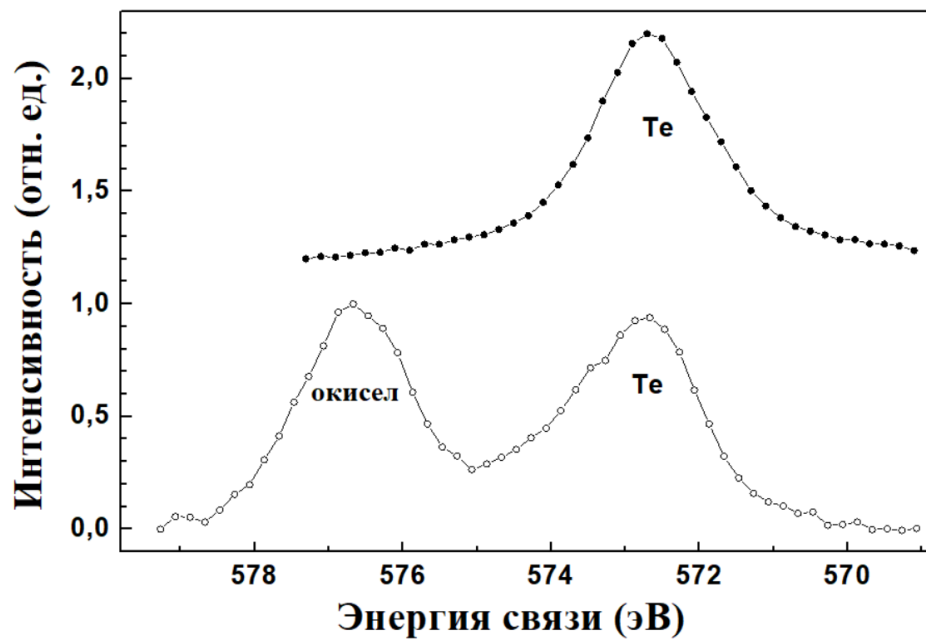


Рисунок 2.4. Спектры РФЭС поверхности PbSnTe до (внизу) и после (вверху) удаления окисного слоя.

Таблица 2.1. Пределы допустимой погрешности измерений методом EDX на микроскопе Hitachi TM-3000.

Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли элементов, %, в поддиапазоне измерений	Значение
0,1 – 1,5 % включительно	± 35
1,5 – 10,0 % включительно	± 30
10,0 – 20,0 % включительно	± 10
20,0 – 100,0 % включительно	± 5

2.4. Исследуемые образцы

В различных экспериментах использовались образцы с различной геометрией: холловская структура, плёнка PbSnTe:In между двумя металлическими контактами, структура вида $p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} - i - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In} - p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

Температурная зависимость концентрации, температурная зависимость тока в темноте и при освещении

Температурные измерения концентрации носителей заряда и подвижности производились методом эффекта Холла. На рисунке 2.5 представлена фотография типичной холловской структуры наших образцов: контакты 2, 5 – токовые; контакты 1, 3, 4, 6 – потенциальные. Длина токовой дорожки l , т.е. расстояние между контактами 2 и 5, равно 1350 мкм, ширина $d = 200$ мкм. Размеры дорожек к потенциальным контактам – 40·40 мкм. Расстояние между центрами дорожек к потенциальным контактам – 500 мкм. При измерениях использовались постоянные магниты с величиной магнитной индукции $B = 0,215$ Тл.

Для расчёта холловской концентрации и подвижности использовались следующие уравнения:

$$n = \frac{I \cdot B}{e \cdot w \cdot U_H}, \quad (2.3)$$

$$\mu = \frac{U_H}{U \cdot B} \cdot \frac{l}{d}, \quad (2.4)$$

Где I – ток, протекающий через структуру, B – магнитная индукция, Тл, w – толщина плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $U_H = U_0 - U_{H0}$, U_0 – разность потенциалов между 1 и 3 контактами в отсутствие магнитного поля, U_{H0} – разность потенциалов между контактами 1-3 или 4-6 при приложении магнитного поля, B , e – заряд электрона, U – разность потенциалов между контактами 3 и 4 или 1 и 6, В.

Релаксационные характеристики, фоточувствительность

В экспериментах по определению влияния металлических контактов с различной работой выхода на ВАХ использовались плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}/\text{BaF}_2$, с содержанием олова $x \approx 0,3 - 0,33$, с толщиной плёнки порядка одного микрометра. На этих плёнках были изготовлены структуры типа металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ – металл. Схематичное изображение структур представлено на рисунке 2.6, где L – длина чувствительной области, в d – ширина чувствительной области. Длина чувствительной области была различна для разных экспериментов: $L = 64$ мкм, 32 мкм, 16 мкм и 8 мкм.

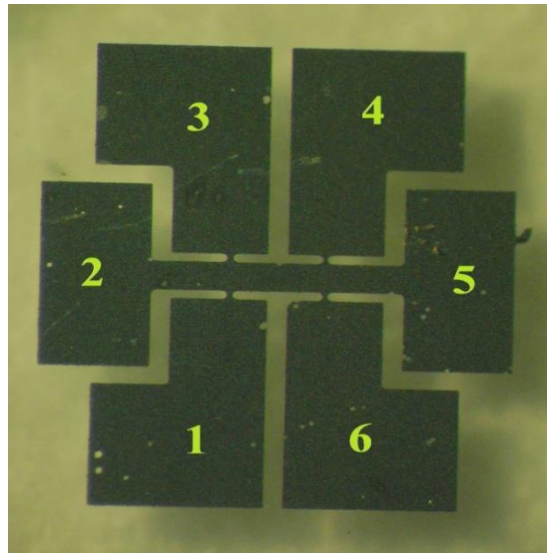


Рисунок 2.5. Фотография холловской структуры образца. Контакты: 2, 5 – токовые, контакты 1, 3, 4, 6 – потенциальные.

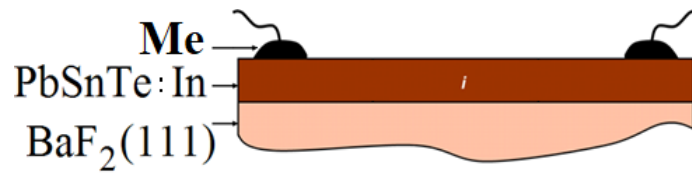


Рисунок 2.6. Схематичное изображение исследуемых структур вида металл – Pb_{1-x}Sn_xTe:In – металл.

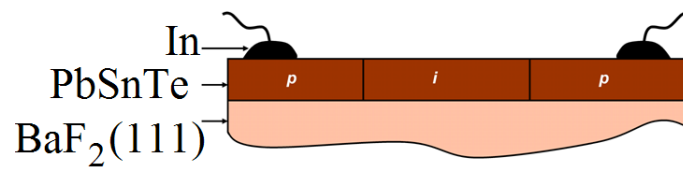


Рисунок 2.7. Схематичное изображение структуры вида p⁺-Pb_{1-x}Sn_xTe – i-Pb_{1-x}Sn_xTe:In – p⁺-Pb_{1-x}Sn_xTe.

Аналогичные структуры использовались и при измерении чувствительности в ИК и ТГц областях спектра.

Для измерения релаксационных характеристик фототока использовались как структуры, вида металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ – металл (рисунок 2.6), так и структуры типа $p^+-\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} - i-\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In} - p^+-\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, схематичное изображение которых представлено на рисунке 2.7. Ширина i -области изменялась от 0,3 мм до 2 мм.

2.5. Методы измерений

Измерения температурной зависимости холловской концентрации, тока в темноте и при освещении

Для измерения температурной зависимости холловской концентрации, температурной зависимости тока в темноте и при освещении образцы помещались в экранированный от внешнего фонового теплового излучения металлический кожух и опускались в транспортный сосуд Дьюара с жидким гелием. Измерения эффекта Холла проходили в режиме постоянного тока. При этом в качестве источника тока использовался комбинированный прибор Щ-300 включённом в режиме измерения сопротивления. Другим прибором Щ-300 измерялось напряжение на потенциальных контактах. Изменение магнитного поля происходило механическим путём с помощью магнита с величиной магнитной индукции 0,215 Т: надвигкой магнита в такое положение, чтобы центр магнита соответствовал центру образца. Изменение температуры контролировалось термосопротивлением, которое располагалось в непосредственной близости от образца в защитном кожухе.

Данные записывались либо вручную, либо через специальную программу для регистрации данных с цифрового выхода Щ-300. После чего происходила обработка полученных результатов на компьютере.

Чувствительность к ИК излучению

Для проведения экспериментов по определению пороговых характеристик чувствительности образцов дальнего к ИК-области спектра использовались полосовые фильтры для ИК диапазона длин волн, произведённые фирмой ЗАО «Тидекс», параметры которых приведены в таблице 2.2. Схематичный чертёж фильтров представлен на рисунке 2.8.

Таблица 2.2. Основные характеристики полосовых фильтров

№	Индивидуальный номер фильтра	Заданное значение		Измеренное значение, мкм
		Номинал, мкм	Допуск	
1	BP-076-0611-33.8	33,0	$\pm 5 \%$	33,8
2	BP-014-0611-40.9	40,8	$\pm 5 \%$	40,8
3	BP-072-1210-50.2	50,0	$\pm 5 \%$	50,2
4	BP-093-0612-60.7	60,0	$\pm 5 \%$	60,7
5	BP-112-0113-70.1	70,0	$\pm 5 \%$	70,1
6	BP-001-0611-81.8	80,0	$\pm 5 \%$	81,8

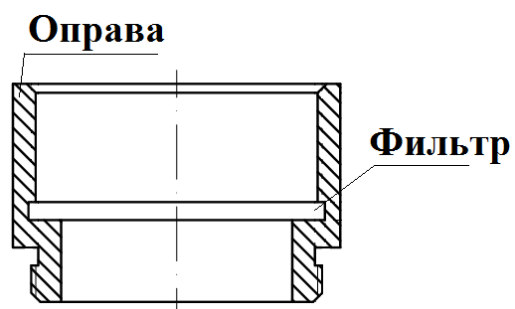


Рисунок 2.8. Схематичное изображение фильтра.

На рисунке 2.9 представлены нормированные к максимуму пропускания характеристики используемых полосовых фильтров дальнего ИК диапазона длин волн.

Для проведения экспериментов в транспортном сосуде Дьюара при гелиевых температурах был спроектирован и реализован держатель для образцов, который включал в себя различные сменные блоки (рисунок 2.10).

Нагреваемая полость 1 (АЧТ) помещена в кожух 4 из нержавеющей стали, находящейся под вакуумом 3. На полость 1 намотана нихромовая проволока 2, которая выступает в качестве нагревательного элемента. Датчики температуры 6 (термопара медь-константан и термодатчик) вставлены в высверленное углубление в полости 1. С одной стороны кожуха вклеено кварцевое окно 5, с другой – разъем 7 для вывода проводов. Вторым блоком держателя выступал либо модулятор 8 с несколькими прорезями, либо модулятор 9, имеющий только два положения: открыл и закрыл. В обоих модуляторах были сделаны отверстия для вывода управляющих ниток. Для уменьшения паразитного излучения, отверстия были закупорены чёрной ниткой и кожей, также каждое соединение блоков было уплотнено чёрной ниткой. Следующим был блок 10 непосредственно с самим сменным фильтром 11. Последним идёт блок 12 со столиком 13 для структуры, трубкой для помещения в сосуд Дьюара и проводами. В часть трубки длиной примерно 10 см, примыкающей непосредственно к столику со структурой, было сделано несколько отверстий, через которые в трубку была забита чёрная нитка для уменьшения паразитного излучения.

Вся конструкция помещалась в сосуд Дьюара. Структура вместе с излучателем АЧТ находился в жидком гелии. При этом была возможность менять температуру АЧТ от гелиевой до азотной температур с помощью нагревателя.

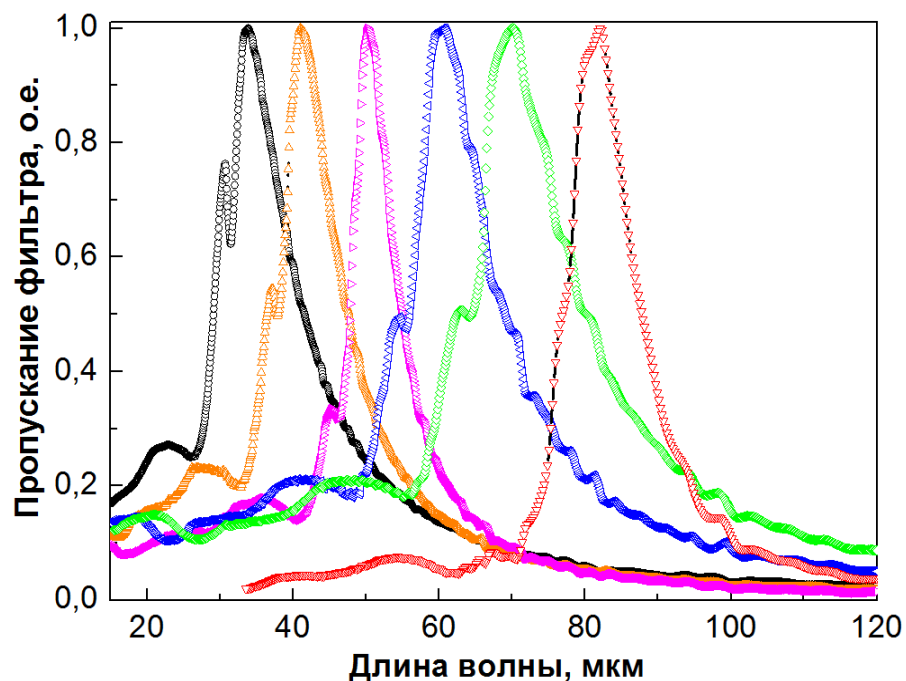


Рисунок 2.9. Приведённые характеристики пропускания используемых полосовых фильтров дальнего ИК диапазона.

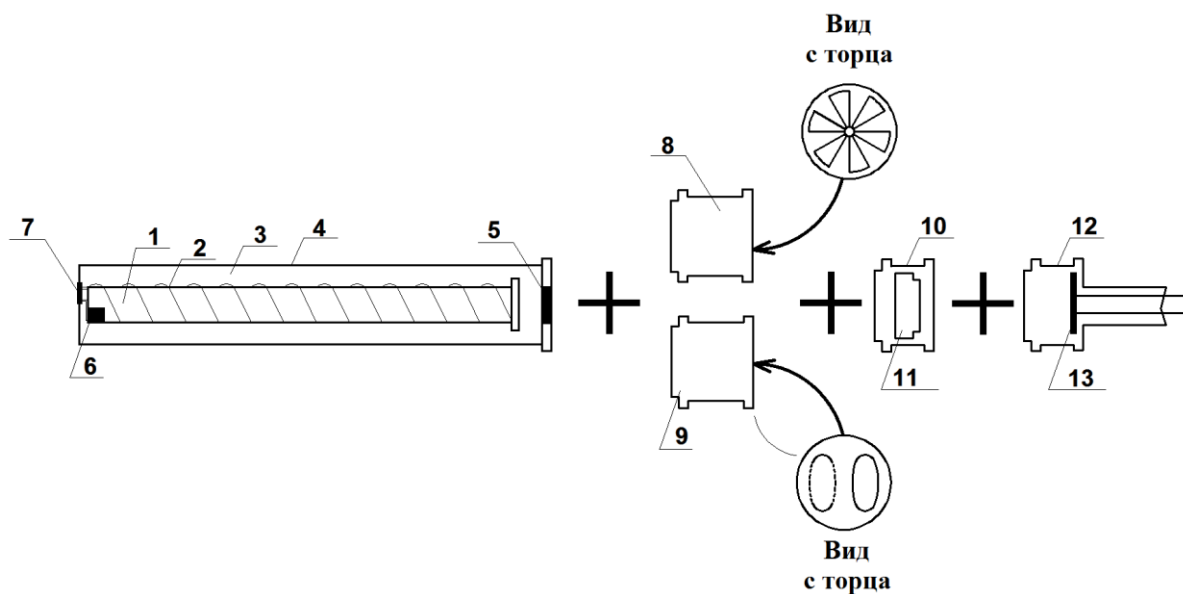


Рисунок 2.10. Схематичное изображение держателя для измерения пороговых характеристик при температуре жидкого гелия. 1 – нагреваемая полость, 2 – нихромовая проволока, 3 – вакуумная полость, 4 – кожух из нержавеющей стали, 5 – кварцевое окно, 6 – датчики температуры (термопара медь-константан и термодатчик), 7 – разъём для вывода проводов, 8 – модулятор с несколькими прорезями, 9 – модулятор, имеющий только два положения: открыт и закрыт, 10 – блок со сменным фильтром 11, 12 – блок столиком 13 для структуры, трубкой для помещения в сосуд Дьюара и проводами.

Чувствительность к ТГц-излучению

Для детектирования ТГц излучения использовались структуры типа металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ – металл с длиной зазора $L \approx 1,5$ мм, шириной $d \approx 1,4$ мм. Содержание олова $x \approx 0,32 \pm 0,02$ в исследуемых структурах. Структура помещалась в экранированную от внешнего теплового излучения металлическую камеру. Эксперименты проводились в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН на установке ЛСЭ с двумя фиксированными длинами волн $\lambda_{\text{ЛСЭ}} \approx 141 \pm 0,5$ мкм и $\lambda_{\text{ЛСЭ}} \approx 205 \pm 0,5$ мкм. Схематично размещение структуры 1 с металлическими контактами 2 на держателе показано на рисунке 2.11. Излучение проходило через кварцевое окно, закрытое фильтром из чёрного полипропилена 3 толщиной около 1 мм, который отрезал фоновое излучение. Камера со структурой устанавливалась на держатель 4 проточного гелиевого криостата «Optistat-CF» фирмы «Oxford Instruments».

Влияние контактных явлений

Для исследования влияния материала контактов на фотоэлектрические и электрические свойства использовались структуры типа металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ – металл с содержанием олова $x \approx 0,3 - 0,33$ на подложках BaF_2 (111), толщина плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ $w \approx 1,6$ мкм. Расстояние между контактами L составляло 64 мкм, 32 мкм, 16 мкм и 8 мкм и ширина d контакта была равна 0,2 см. Для формирования контактов были использованы алюминий (Al), никель, на который наносился алюминий (Ni+Al) и индий (In). Измерения проводились в темноте и при освещении источником АЧТ при температуре $T = 4,2$ К.

Исследования структур проводились на стенде для измерения электрофизических и фотоэлектрических характеристик макетов фотоприёмных устройств при гелиевых температурах в условиях низких фоновых потоков (рисунок 2.12). Структура помещалась в экранированную камеру, полностью исключаящую его засветку каким-либо сторонним излучением. Измерительная схема на базе генератора сигналов специальной формы или источника постоянного напряжения позволяла проводить измерения на медленно изменяющемся или постоянном сигнале. Регулировка амплитуды и периода напряжения обеспечивают диапазон скорости его изменения в интервале $2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^6$ В/с. Большинство измерений проводилось при скорости изменения напряжения в диапазоне $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ В/с.

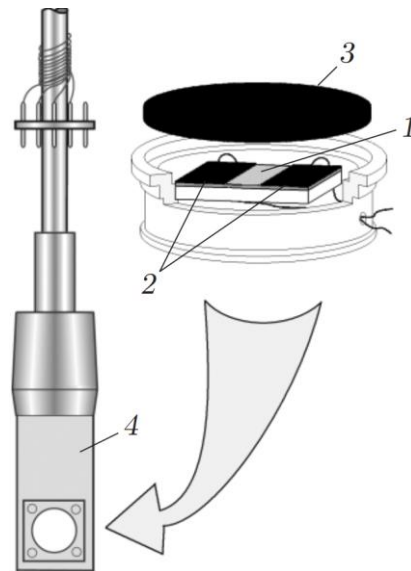


Рисунок 2.11. Схематичное изображение размещения структуры на держателе.

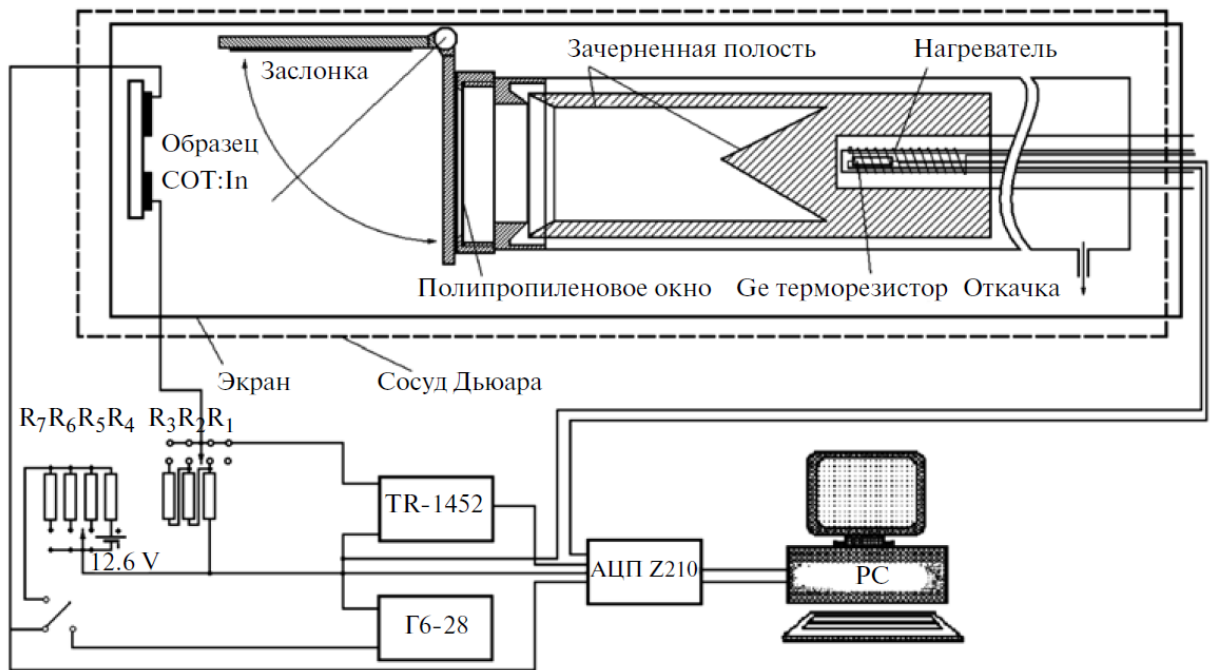


Рисунок 2.12. Блок-схема установки для определения влияния различных металлических контактов на ВАХ.

Для расширения возможностей измерительного стенда измерения проводились как в режиме амперметра, с диапазоном измеряемых токов от 30 пА до 1 мА, так и в режиме вольтметра, измеряющего падения напряжения на одном из трёх калиброванных сопротивлений, включённом последовательно с образцом. Выходные сигналы подавались на вход аналого-цифрового преобразователя, подключённого к персональному компьютеру.

В тех случаях, когда требовалось провести измерения при токах более 1 мА, использовалась импульсная схема измерений, позволяющая избежать разогрева образца. В этом случае на образец подавались импульсы напряжения прямоугольной формы с генератора импульсов, а амплитуда приложенного к образцу напряжения измерялась осциллографом. На второй канал осциллографа поступало напряжение с нагрузочных сопротивлений. Длительность импульса напряжения составляла 1 – 10 мкс, а период повторения импульсов – 1 – 10 мс, что на два – четыре порядка снижало рассеиваемую в образце мощность.

Измерение релаксационных характеристик фототока

Для измерения релаксационных характеристик фототока использовались структуры типа $p^+-Pb_{1-x}Sn_xTe - i-Pb_{1-x}Sn_xTe:In - p^+-Pb_{1-x}Sn_xTe$, помещённые в камеру, исключающую любое внешнее фоновое излучение. Измерения проводились на нескольких образцах с различной длиной i -области $L = 0,3 - 2$ мм. Измерения проводились при температуре $T = 4,2$ К. Структура была включена последовательно с амперметром и аккумуляторами. Напряжение смещения варьировалось в широких пределах от 5 В до 24 В в зависимости от количества включённых в цепь аккумуляторов. Для освещения структуры использовался светодиод с длиной волны $\lambda = 0,62$ мкм. В экспериментах на светодиод подавалось два различных напряжения: 28,5 В и 18,5 В, со стабилизацией по току через ограничивающее сопротивление. Блок-схема измерений представлена на рисунке 2.13, где: А – амперметр ШЦ-300, 1 – исследуемая структура $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$, 2 – светодиод, 3 – ограничивающее сопротивление.

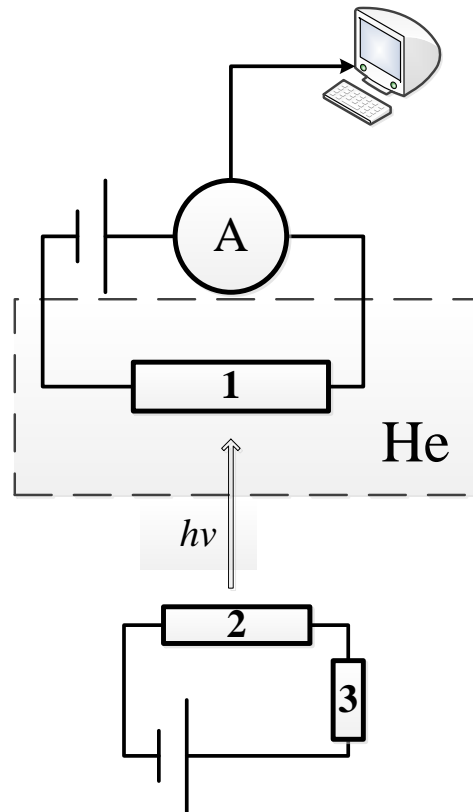


Рисунок 2.13. Блок-схема измерений релаксационных характеристик фототока. 1 – исследуемая структура, 2 – светодиод, 3 – ограничивающее сопротивление, А – амперметр.

ГЛАВА 3. МОДЕЛЬ ЛЕГИРОВАННОГО ИНДИЕМ $Pb_{1-x}Sn_xTe$. РАСЧЁТЫ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Как было сказано в главе 1 настоящей работы, в настоящее время в литературе существует несколько моделей, которые описывают свойства твёрдого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированного индием. К таким моделям относятся:

- модель узкой примесной зоны индия, в которой каждому атому соответствует два состояния в запрещённой зон;
- модель спонтанной диссоциации нейтральной примеси: $In^{2+} \rightarrow In^+ + In^{3+}$;
- Модель Ян-Теллеровских центров;
- Модель долговременной релаксации фототока.

Первые две модели были предложены авторами для описания такого свойства $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ как стабилизация уровня Ферми, т.е. когда холловская концентрация носителей заряда не изменяется при дополнительном легировании посторонними примесями. Третья и четвёртая модели используются для описания такого свойства как долговременная релаксация фототока. Однако, кроме того, что эти модели описывают лишь какое-то одно свойство материала, у них есть ещё некоторые недостатки. Так, модель узкой примесной зоны [45, 74] не объясняет тот факт, что переход в высокоомное состояние происходит только в определённом интервале составов, при другом же содержании олова в материала переход в высокоомное состояние не наблюдается. Модель спонтанной диссоциации нейтральной примеси [14, 15] не объясняет того, что наблюдается фоточувствительность не только в ИК, но и в ТГц областях спектра. К недостаткам модели долговременной релаксации фототока [33] можно отнести тот факт, что эта модель описывает только узкий диапазон составов $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ ($x \approx 0,18 - 0,3$) и только электронный тип проводимости.

Поэтому одной из главных задач диссертации была разработка модели твёрдого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированного индием. Модель основана на предположении о том, что $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ является композиционно-неупорядоченной структурой, и опирается на предложенные ранее в литературе модели $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Так же в данной главе будут представлены результаты численных расчётов наблюдаемых в эксперименте электрофизических и фотоэлектрических свойств на основе данной модели, и проведено сравнение расчётов с экспериментальными данными.

Результаты, представленные в данной главе были опубликованы в статьях [А4, А8].

3.1. Модель $Pb_{1-x}Sn_xTe$

3.1.1. Основы предлагаемой модели $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$

Одной из составляющей предлагаемой в данной работе модели $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ является представление о материале, как о неупорядоченной системе. В общем случае в работе [75] к неупорядоченным системам относят такую макроскопическую систему частиц, в которой отсутствует дальний порядок, т.е. нарушается периодичность функции потенциальной энергии носителей заряда. К таким системам, в частности, относятся сильнолегированные полупроводники, металлические сплавы, аморфные и стеклообразные вещества и др. А, как известно из литературы [38], $Pb_{1-x}Sn_xTe$ является сплавом двух бинарных соединений теллурида свинца $PbTe$ и теллурида олова $SnTe$. К неупорядоченным сплавам относят сплавы, в которых нарушение дальнего порядка обусловлено конечной вероятностью нахождения компонента сплава в узле решётке.

Описание электронных процессов для различных неупорядоченных систем хорошо изложено в книге Мотта и Дэвиса [32] и монографии Гантмахера [76]. В работах представлены две модели для описания кристаллической решётки как неупорядоченной системы: модель Андерсона и модель Мотта.

В первой модели в качестве изменяемого параметра берётся относительная величина беспорядка. Так, если концентрацию потенциальных ям (под потенциальной ямой понимается атомный потенциал) обозначить за N , и уровни в ямах разбросаны в интервале энергий W , то

$$\frac{\partial N}{\partial \varepsilon} = \begin{cases} N/W & \text{при } |\varepsilon| \leq |W/2| \\ 0 & \text{при } |\varepsilon| > |W/2| \end{cases}, \quad (3.1)$$

где ε – энергетическая координата, и $\varepsilon = 0$ в середине интервала W (рисунок 3.1). Символом a на рисунке обозначается период решётки. Параметром беспорядка является отношение J/W , где J – интеграл перекрытия волновых функций электронов, который определяется по формуле:

$$J = \int \varphi_1^* \hat{H} \varphi_2 d^3r \propto e^{\left(-\frac{r_{12}}{a_B}\right)} \quad (3.2)$$

\hat{H} – гамильтониан взаимодействия двух примесных атомов в кристалле, r_{12} – расстояние между соседними атомами, a_B – борковский радиус.

Если отношение J/W больше некоторого критического значения, т.е. $J/W \geq (J/W)_{crit}$, то происходит делокализация состояний, и материал из непроводящего, диэлектрического, состоя-

ния переходит в проводящее (металлическое) состояние. В этом случае расстояние между атомами примеси становится таким, что происходит перекрытие волновых функций соседних ям, и возникает проводимость по этим состояниям.

В модели предполагается, что расстояние между соседними ямами много больше боровского радиуса, т.е. $r_{12} \gg a_B$.

Другой моделью, описывающей переход в высокоомное состояние, является модель «перехода Мотта». В ней критерием перехода служит концентрация носителей заряда: при достижении концентрацией некоторого критического значения n_c , так что $a_B n_c^{1/3} = 0,25$, происходит переход «металл-изолятор». Суть перехода заключается в следующем. Согласно принципу Паули, на одном уровне не может быть больше двух электронов с разными спинами. Однако если на уровне уже есть электрон то, чтобы «посадить» туда другой электрон необходимо преодолеть электростатическое отталкивание. Следовательно, уровень для второго электрона будет несколько выше на величину порядка $U \approx e^2/\epsilon a_B$ (ϵ – диэлектрическая проницаемость), называемой энергией Хаббарда [57]. Если концентрация носителей $n \neq 0$, то, из-за перекрытия волновых функций, произойдет размытие этих уровней в зону (рисунок 3.2). С увеличением концентрации зоны начнут расширяться и, при достижении критической концентрации n_c , произойдет смыкание этих зон, так что $U \approx \Delta E \approx 2E_0 \exp\left(-\frac{1}{a_B n^{1/3}}\right)$, где E_0 – энергия уровня, на котором есть один электрон. Так, в работах [77, 78] при исследовании температурной зависимости электропроводности в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ ($x = 0,22$) с концентрацией индия от 2 до 20% был сделан вывод о наличии перехода Мотта при содержании индия около 20%.

В работе [76] также было показано, что уравнения для моделей переходов Андерсона и Мотта могут быть представлены в виде:

$$a_B n^{1/3} = - \left(\ln \frac{c_a W}{E_0} \right)^{-1}, \quad (3.3)$$

где $c_a = \left(\frac{J}{W} \right)_{crit}$ и

$$a_B n^{1/3} = - \left(\ln \frac{c_m U}{E_0} \right)^{-1}. \quad (3.4)$$

При этом величины W , U и E_0 порядка $e^2/\epsilon a_B$, а численные множители c_a и c_m порядка единицы. В результате, оценка произведения $a_B n^{1/3}$ для обоих случаев практически одинакова. Следует заметить, что если в переходе Мотта концентрация n – это концентрация электронов, то в переходе Андерсона n – концентрация центров локализации электронов, расстояние между которыми определяет величину интеграла перекрытия.

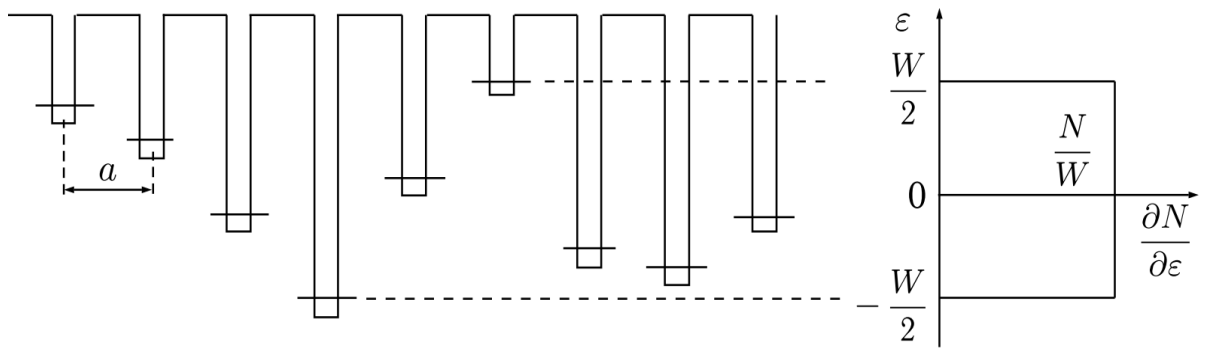


Рисунок 3.1. Схематичное изображение модели Андерсона: Периодически расположенные ямы разной глубины [76].

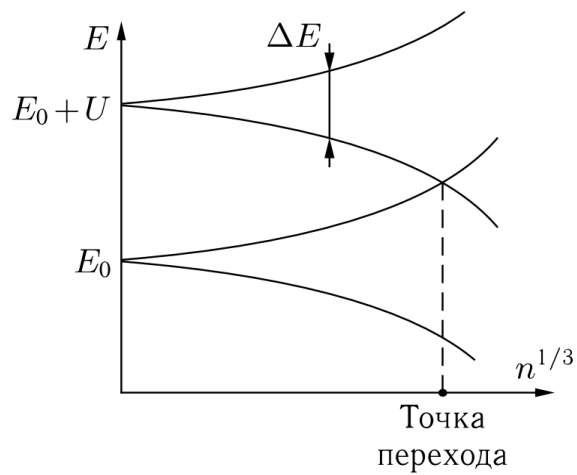


Рисунок 3.2. Зависимость уширения уровней для электронов от концентрации примеси [76].

3.1.2. *PbSnTe:In* как неупорядоченная система

В диссертации для описания экспериментальных фотоэлектрических свойств предлагается модель $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ как неупорядоченной системы. В $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ неупорядоченность обусловлена следующими критериями:

- Область гомогенности кристаллов халькогенидов свинца и олова (отклонение от стехиометрии) допускает наличие собственных дефектов в виде вакансий в подрешетках металла и теллура до концентраций порядка 10^{20} см^{-3} [59],
- Случайное заполнение металлической подрешётки атомами олова и свинца,
- Дополнительным легированием индием, атомы которого случайно встраиваются на места вакансий металлической подрешётки.

В модели учитываются предлагаемые ранее модели и предполагается, что, во-первых, в материале существуют вакансии, как металлов, так и теллура, которые дают акцепторный и донорный уровень, расположенные вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, соответственно [79]. Во-вторых, каждый атом индия при легировании даёт один акцепторный и один донорный уровень в запрещённой зоне, причём донорный уровень может лежать ниже акцепторного [14, 15]. Кроме того, при увеличении концентрации введённого индия выше концентрации вакансий металлов $N_{кр}$ в запрещённой зоне образуется дополнительный уровень, создаваемый атомами индия, находящимися в междоузлиях. В-третьих, предполагается, что, согласно моделям неупорядоченности (Мотта или Андерсона), при определённом содержании индия, происходит расщепление уровней индия в зоны, т.о. в запрещённой зоне индий даёт одну донорную и одну акцепторную примесные зоны. Подтверждением этого утверждения может служить тот факт, что в литературе встречается множество экспериментальных данных фоточувствительности материала в широком диапазоне длин волн [8 – 10, 12, 13, 65 – 67], в том числе и наши работы [A1, A2].

Рассмотрим изменение спектра энергетических состояний в запрещённой зоне по мере легирования индием (рисунок 3.3). Будем рассматривать для простоты, что индий даёт один донорный и один акцепторный уровень в запрещённой зоне [48]. Пусть до легирования у нас был образец $Pb_{1-x}Sn_xTe$ p -типа проводимости, в котором имеются вакансии металлов V_M и вакансии теллура V_{Te} , причём $N_{a0} = V_M$, $N_{d0} = V_{Te}$. Поскольку образцы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ не вымерзают даже при гелиевой температуре, то можно предположить, что все вакансии ионизированы. Более того, так как концентрация собственных носителей заряда $n \ll p \ll N_a, N_d$, то $p = N_a - N_d$. Тогда уровень Ферми E_{f0} лежит близко к валентной зоне (рисунок 3.3а).

При низких концентрациях индий встраивается на место вакансий металлов [59], и при концентрации индия N_{In} в запрещённой зоне появляются два уровня: один акцепторный N_{a0} и один

донорный N_{d0} , причём $N_{a0} = N_{d0} = N_{In}/2$. Энергетически уровни индия располагаются в запрещённой зоне выше уровней вакансий металлов, о чём свидетельствуют температурные зависимости концентрации носителей заряда при различной концентрации введённого индия [16, А6]. Является ли тот или иной атом индия либо донором, либо акцептором определяется пространственным окружением атома. Количество атомов индия мало, и они ионизованы при $T = 300$ К. При понижении температуры электроны захватываются более глубокими акцепторными уровнями вакансии металлов, и концентрация дырок $p_I = N_{aI} - N_d - N_{d0}$, где $N_{aI} = N_a - N_{In}$. Причём $p_I < p$. При этом уровень Ферми E_{fI} поднимается выше по энергии в запрещённой зоне (рисунок 3.3б).

Когда концентрация донорного N_{d0} и акцепторного N_{a0} уровней индия становится больше концентрации вакансий металлов, т.е. $N_{a0} = N_{d0} > N_{aI}$, то уровень Ферми E_{fI} расположен между донорным и акцепторным уровнем индия, что соответствует случаю, описанному в [33], рисунок 3.3в. В расчёте принимались не дискретные уровни индия, а соответствующие примесные зоны (поскольку концентрация вводимого индия очень велика – порядка 1 ат. %).

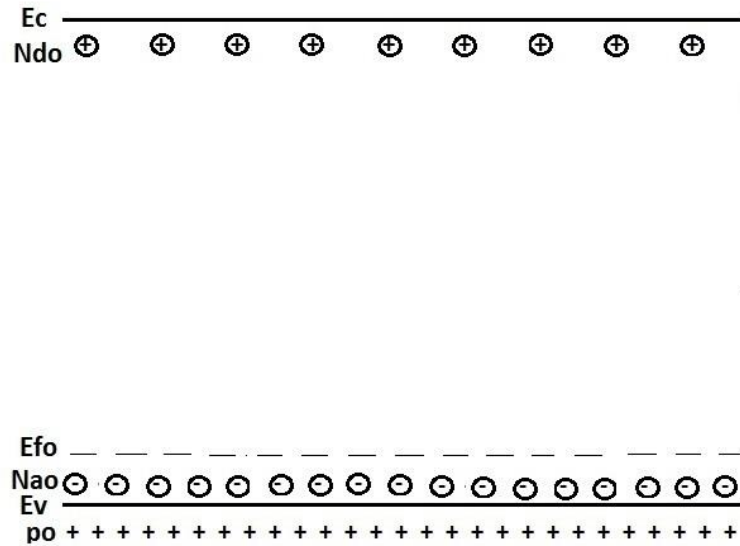


Рисунок 3.3а. Энергетическая диаграмма $Pb_{1-x}Sn_xTe$ до легирования индием. E_c – дно зоны проводимости, E_v – потолок валентной зоны, N_{do} – концентрация вакансий теллура, N_{ao} – концентрация вакансий металлов, E_{fo} – положение уровня Ферми в нелегированном $Pb_{1-x}Sn_xTe$ р-типа, p_o – концентрация дырок в валентной зоне.

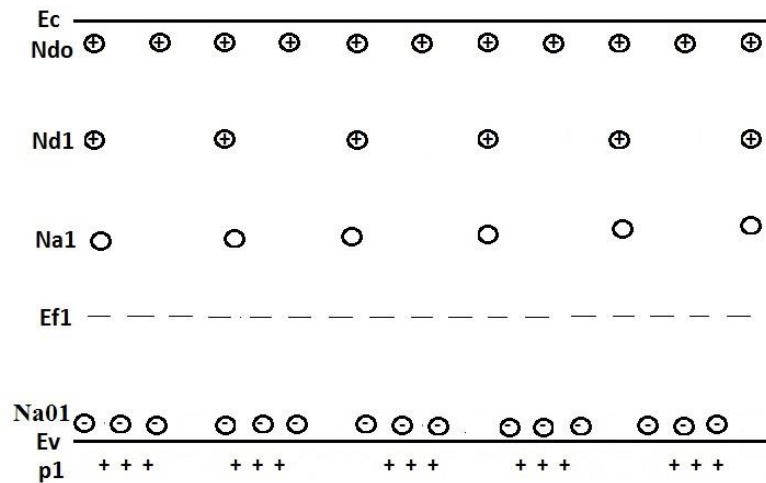


Рисунок 3.3б. Энергетическая диаграмма $Pb_{1-x}Sn_xTe$ после легирования индием малой концентрации. E_c – дно зоны проводимости, E_v – потолок валентной зоны, N_{do} – концентрация вакансий теллура, N_{a01} – концентрация электрически-активных вакансий металлов, N_{d1} – концентрация донорного уровня индия, N_{a1} – концентрация акцепторного уровня индия, E_{f1} – положение уровня Ферми, p_1 – концентрация дырок в валентной зоне.

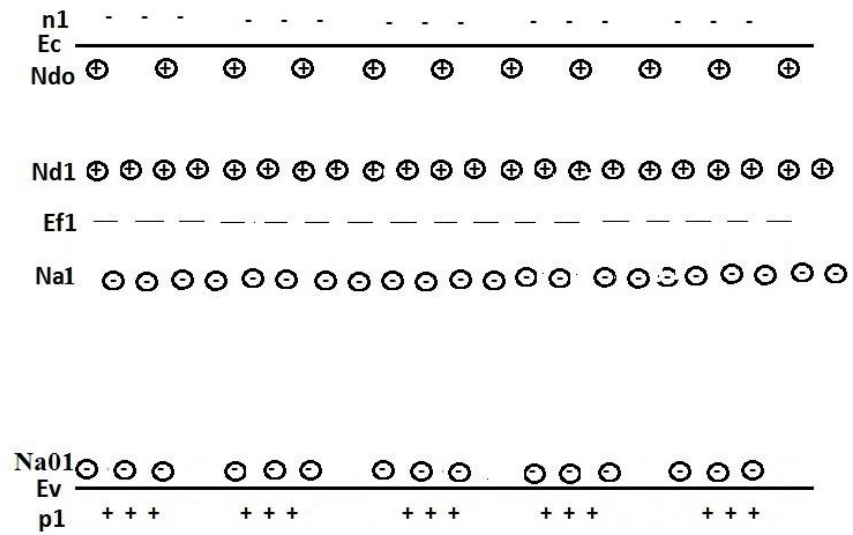


Рисунок 3.3в. Энергетическая диаграмма $Pb_{1-x}Sn_xTe$ после легирования индием высокой концентрации. E_c – дно зоны проводимости, E_v – потолок валентной зоны, N_{do} – концентрация вакансий теллура, N_{a01} – концентрация электрически-активных вакансий металлов, N_{d1} – концентрация донорного уровня индия, N_{a1} – концентрация акцепторного уровня индия, E_{f1} – положение уровня Ферми, p_1 – концентрация дырок в валентной зоне, n_1 – концентрация электронов в зоне проводимости.

3.2. Расчёты температурной зависимости концентраций носителей заряда при легировании $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ индием

3.2.1. Расчёт температурной зависимости положения уровня Ферми и концентрации носителей заряда

Расчёт ширины запрещённой зоны производился по формуле 1.1. На рисунке 1.3 приведены расчётные кривые.

Формулы для расчёта плотности состояний N_C и N_V в зоне проводимости и в валентной зоне взяты из [3]:

$$N_C = \left(\frac{E_g \cdot k \cdot T}{\pi}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\left(E_g \cdot \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_0} \cdot \frac{m_0}{m_T^+} + P_T^2\right) \cdot \sqrt{E_g \cdot \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_0} \cdot \frac{m_0}{m_l^-} + P_l^2}}, \quad (3.5)$$

$$N_V = \left(\frac{E_g \cdot k \cdot T}{\pi}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\left(E_g \cdot \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_0} \cdot \frac{m_0}{m_T^+} + P_T^2\right) \cdot \sqrt{E_g \cdot \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_0} \cdot \frac{m_0}{m_l^+} + P_l^2}}, \quad (3.6)$$

где E_g – величина запрещённой зоны, определённой по формуле (1.2), эВ, T – температура, К, k – постоянная Больцмана, эВ·К⁻¹, m_0 – масса электрона (принята энергетическая система измерений для массы, $1,6 \cdot 10^{15} \frac{\text{эВ} \cdot \text{с}^2}{\text{см}^2}$), \hbar – постоянная Планка, эВ·с. Значения отношений $\frac{m_0}{m_T^-}$, $\frac{m_0}{m_T^+}$, $\frac{m_0}{m_l^-}$, $\frac{m_0}{m_l^+}$, а также P_T , P_l брались из работы [3] и были равны $\frac{m_0}{m_T^-} = 10,36$, $\frac{m_0}{m_T^+} = 11,6$, $\frac{m_0}{m_l^-} = 0,75$, $\frac{m_0}{m_l^+} = 1,2$, $P_T = 4,61 \cdot 10^{-8}$ эВ·см, $P_l = 1,4 \cdot 10^{-8}$ эВ·см.

Собственная концентрация рассчитывалась по стандартной формуле:

$$n_i(T) = \sqrt{N_C \cdot N_V} e^{-\frac{E_g(T)}{2 \cdot k \cdot T}}$$

Для расчёта положения уровня Ферми необходимо решить уравнение электронейтральности.

Как уже было сказано выше, в решётке индий может занимать различные положения [59]: при низких концентрациях индия атомы встраиваются на место вакансий металлов, а при превышении некоторого критического значения – в междоузлия. В работе [59] указывалось, что критическая концентрация, при которой изменяется механизм встраивания индия, приблизительно равна 0,8 ат. %. Для того, чтобы учесть данное утверждение в расчёте задавалось некоторое критическое значение концентрации индия $N_{кр}$. Если концентрация индия превышала это значение,

то считалось, что уровни вакансий металлов полностью заполнены, и они не вносят вклада в расчёт. Иначе, концентрация вакансий металлов рассчитывалась как разница между выбранным критическим значением концентрации индия $N_{кр.}$ и концентрацией введённого индия N_{In} , т.е.:

$$N_{a0} = \begin{cases} 0, & \text{если } N_{In} > N_{кр.} \\ N_{кр.} - N_{In}, & \text{в других случаях} \end{cases} \quad (3.7)$$

С другой стороны, если концентрация введённого индия меньше данного критического значения $N_{кр.}$, то концентрация уровней N_{dIn} , обусловленная междоузельным расположением атомов равна нулю. В противном случае, N_{dIn} равно разнице между концентрацией введённого индия и данным критическим значением:

$$N_{dIn} = \begin{cases} 0, & \text{если } N_{In} < N_{кр.} \\ N_{In} - N_{кр.}, & \text{в других случаях} \end{cases} \quad (3.8)$$

Таким образом, уравнение электронейтральности в нашем случае включает в себя концентрацию электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, концентрацию электронов на уровне вакансий теллура, концентрацию дырок на уровне вакансий металлов, концентрацию электронов на примесном уровне индия, обусловленном концентрацией индия, превышающей концентрацию вакансий металлов, и концентрацию электронов и дырок в донорной и акцепторной подзоне индия, соответственно:

$$n + N_{d0} + N_d + N_{dIn} = p + N_{a0} + N_a \quad (3.9)$$

где $N_d = N_a = N_{In}/2$ – концентрация электронов и дырок на примесных зонах N_{d0} – концентрация вакансий теллура, N_{a0} – концентрация вакансий металлов. Схематичное изображение энергетического спектра запрещённой зоны, соответствующее данным условиям показано на рисунке 3.4.

Таким образом, уравнение электронейтральности для p -типа выглядело следующим образом:

$$\begin{aligned} & \frac{2 \cdot N_V(T)}{\sqrt{\pi} \cdot k \cdot T} \int_{-\infty}^0 \frac{\left(\frac{E_V(T)-E}{k \cdot T}\right)^{0.5}}{\left(e^{\frac{E_F(T)-E}{k \cdot T}} + 1\right)} dE + N_d(T) - \frac{N_a(T) \cdot \int_0^{E_F(T)} D_d(E, T) dE}{1 + e^{\frac{E_F(T)-E_d(T)}{k \cdot T}}} + \frac{N_{d0}(T)}{1 + e^{\frac{E_F(T)-E_{d0}(T)}{k \cdot T}}} + \frac{N_{dIn}(T)}{1 + e^{\frac{E_F(T)-E_{dIn}(T)}{k \cdot T}}} = \\ & \frac{N_C(T)}{1 + e^{\frac{E_C(T)-E_F(T)}{k \cdot T}}} + \frac{N_a(T) \cdot \int_0^{E_F(T)} D_a(E, T) dE}{1 + e^{\frac{E_a(T)-E_F(T)}{k \cdot T}}} + \frac{N_{a0}(T)}{1 + e^{\frac{E_{a0}(T)-E_F(T)}{k \cdot T}}}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

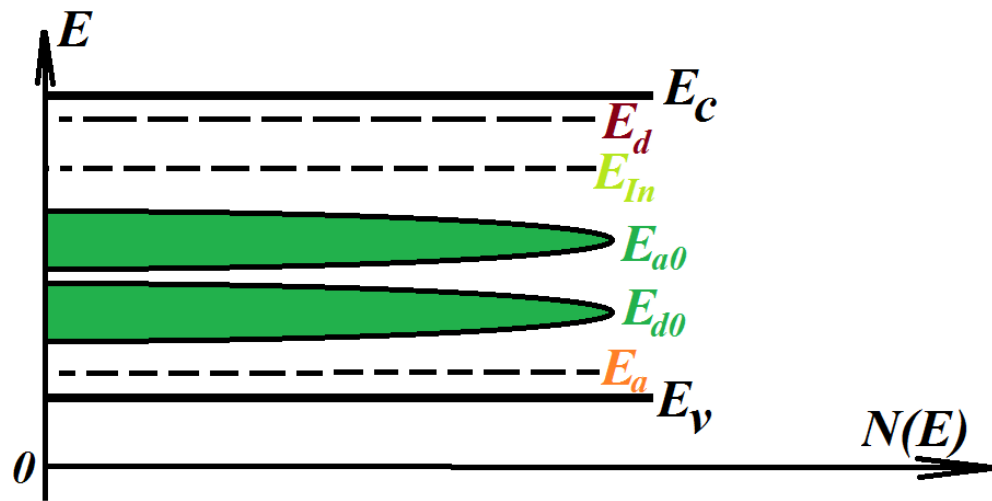


Рисунок 3.4. Схематичное изображение энергетического спектра запрещённой зоны, используемой в расчёте.

Первый член уравнения является интегралом Ферми-Дирака (с индексом $\frac{1}{2}$), поскольку материал p -типа проводимости, и концентрация дырок в валентной зоне вырождена. Для остальных членов уравнения используются выражения невырожденной статистики электронов. Соответственно для n -типа проводимости необходимо использовать интеграл Ферми-Дирака (с индексом $\frac{1}{2}$) для расчёта концентрации электронов в зоне проводимости:

$$\frac{N_V(T)}{1+e^{\frac{E_F(T)-E_V(T)}{kT}}} + N_d(T) - \frac{N_d(T) \cdot \int_0^{E_F(T)} D_d(E,T) dE}{1+e^{\frac{E_F(T)-E_d(T)}{kT}}} + \frac{N_{d0}(T)}{1+e^{\frac{E_F(T)-E_{d0}(T)}{kT}}} + \frac{N_{dl}(T)}{1+e^{\frac{E_F(T)-E_{dl}(T)}{kT}}} =$$

$$\frac{2 \cdot N_C(T)}{\sqrt{\pi} \cdot kT} \int_{E_C(T)}^{\infty} \frac{\left(\frac{E-E_C(T)}{kT}\right)^{0.5}}{\left(e^{\frac{E-E_F(T)}{kT}} + 1\right)} dE + \frac{N_a(T) \cdot \int_0^{E_F(T)} D_a(E,T) dE}{1+e^{\frac{E_a(T)-E_F(T)}{kT}}} + \frac{N_{a0}(T)}{1+e^{\frac{E_{a0}(T)-E_F(T)}{kT}}}, \quad (3.11)$$

где $E_F(T)$ – искомое положения уровня Ферми, N_{d0} – концентрация вакансий теллура, N_{a0} – концентрация вакансий металлов, E_d , E_a – положение максимумов примесных зон, D_a , D_d – гауссово распределение акцепторной и донорной примесной зоны индия, соответственно:

$$D_a(E, T) = \frac{e^{-\frac{(E-E_a(T))^2}{2 \cdot \sigma_a^2}}}{\sigma_a \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}}$$

$$D_d(E, T) = \frac{e^{-\frac{(E-E_d(T))^2}{2 \cdot \sigma_d^2}}}{\sigma_d \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}}$$

Где σ_a , σ_d – среднеквадратичное отклонение функции распределения для акцепторной и донорной зон. При этом энергетическое положение акцепторной зоны отсчитывалось от дна валентной зоны, а энергетическое положение донорная зоны – от потолка зоны проводимости. Это было сделано для того, чтобы учитывать изменение положения примесных зон относительно друг друга с изменением температуры. Рассчитанные положения уровня Ферми при различной концентрации уровня индия представлено на рисунке 3.5, где 1 – E_c – дно зоны проводимости. 2-6 – положение уровня Ферми: 2 – $N_{In} = 0$; 3 – $N_{In} = 6,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 4 – $N_{In} = 1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 5 – $N_{In} = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 6 – $N_{In} \approx 1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (экспериментальные данные). Потолок валентной зоны E_v расположен при $E = 0$ эВ. Хорошо видно, что при отсутствии индия в растворе уровень Ферми лежит глубоко в валентной зоне (кривая 2). По мере увеличения концентрации индия в материале уровень Ферми поднимается вверх по энергии (кривая 3), пересекает потолок валентной зоны (кривая 4) и далее вверх в запрещённой зоне (кривая 5).

Из рисунка видно, что экспериментальная зависимость (6) хорошо согласуется с расчётной кривой (4) с концентрацией индия $N_{In} = 1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Расхождение между кривыми может быть связано со следующими факторами: экспериментальная неточность введённой концентрации индия, погрешность в определении состава плёнки, неточность при измерении толщины плёнки или

погрешность, связанная с тем, что модель – это идеализированная структура, которая не учитывает неоднородность состава по объёму плёнки, а так же того факта, что индий может внедряться не только в междоузлие, но и находится в электрически неактивном состоянии.

Для сравнения были проведены расчёты, где вместо гауссова распределения примесных зон индия, были взяты один дискретный донорный и один дискретный акцепторный уровни, причём акцепторный уровень, так же, как и в случае с гауссовым распределением лежал выше донорного. В этом случае уравнение электронейтральности для p -типа проводимости имело следующий вид:

$$\frac{2 \cdot N_V(T)}{\sqrt{\pi} \cdot k \cdot T} \int_{-\infty}^0 \frac{\left(\frac{E_V(T)-E}{kT}\right)^{0.5}}{\left(e^{-\frac{E_F(T)-E}{kT}} + 1\right)} dE + \frac{N_d(T)}{1+e^{-\frac{E_F(T)-E_d(T)}{kT}}} + \frac{N_{d0}(T)}{1+e^{-\frac{E_F(T)-E_{d0}(T)}{kT}}} + \frac{N_{dln}(T)}{1+e^{-\frac{E_F(T)-E_{dln}(T)}{kT}}} = \frac{N_C(T)}{1+e^{-\frac{E_C(T)-E_F(T)}{kT}}} + \frac{N_a(T)}{1+e^{-\frac{E_a(T)-E_F(T)}{kT}}} + \frac{N_{a0}(T)}{1+e^{-\frac{E_{a0}(T)-E_F(T)}{kT}}}, \quad (3.12)$$

Где, как и в случае с гауссовым распределением примесей в зоне, первый член уравнения является интегралом Ферми-Дирака (с индексом $1/2$), для остальных членов уравнения используются выражения невырожденной статистики электронов. Соответственно для n -типа проводимости необходимо использовать интеграл Ферми-Дирака (с индексом $1/2$) для расчёта концентрации электронов в зоне проводимости:

$$\frac{N_V(T)}{1+e^{-\frac{E_F(T)}{kT}}} + \frac{N_d(T)}{1+e^{-\frac{E_F(T)-E_d(T)}{kT}}} + \frac{N_{d0}(T)}{1+e^{-\frac{E_F(T)-E_{d0}(T)}{kT}}} + \frac{N_{dln}(T)}{1+e^{-\frac{E_F(T)-E_{dln}(T)}{kT}}} = \frac{2 \cdot N_C(T)}{\sqrt{\pi} \cdot k \cdot T} \int_{E_C(T)}^{\infty} \frac{\left(\frac{E-E_C(T)}{kT}\right)^{0.5}}{\left(e^{-\frac{E-E_F(T)}{kT}} + 1\right)} dE + \frac{N_a(T)}{1+e^{-\frac{E_a(T)-E_F(T)}{kT}}} + \frac{N_{a0}(T)}{1+e^{-\frac{E_{a0}(T)-E_F(T)}{kT}}}, \quad (3.13)$$

После чего для обоих случаев рассчитывалась концентрация электронов (для образца с n -типом проводимости):

$$n(T) = \frac{2 \cdot N_C(T)}{kT\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\frac{E-E_C(T)}{kT}} dE}{1+\exp\left(\frac{E-E_F(T)}{kT}\right)}, \quad (3.14)$$

и концентрация дырок:

$$p(T) = \frac{n_i(T)^2}{n(T)}, \quad (3.15).$$

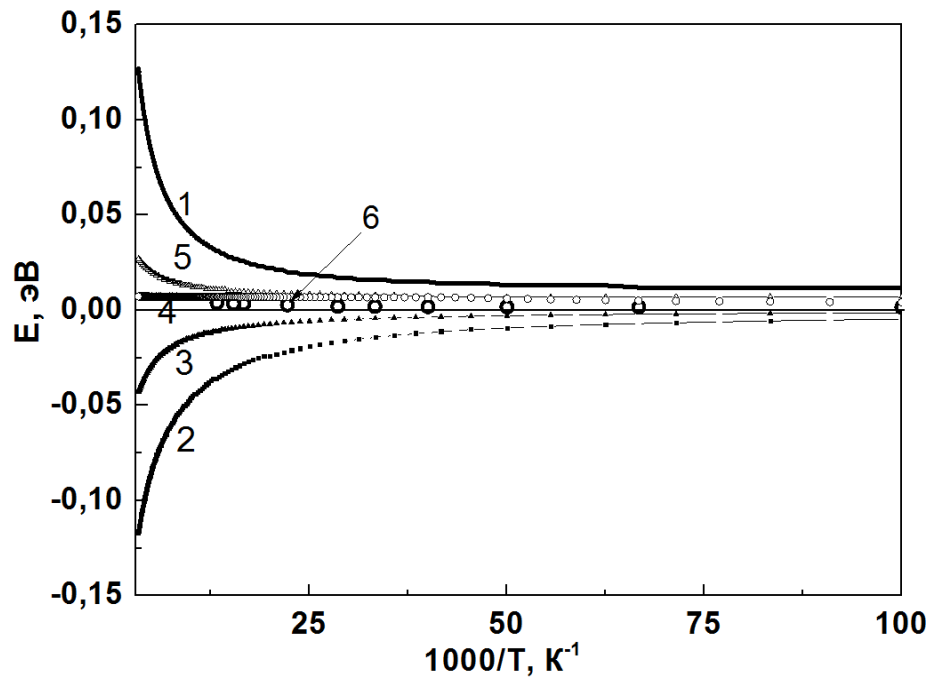


Рисунок 3.5. Температурная зависимость положения краёв энергетических зон и уровня Ферми в $\text{Pb}_{0,67}\text{Sn}_{0,33}\text{Te}:\text{In}$. Исходная концентрация мелких акцепторов $N_{a0} = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. 1 – E_C – дно зоны проводимости. 2 – 6 – положение уровня Ферми: 2 – $N_{In} = 0$; 3 – $N_{In} = 6,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 4 – $N_{In} = 1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 5 – $N_{In} = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 6 – $N_{In} \approx 1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (экспериментальные данные) [A4]. Уровень $E = 0$ соответствует потолку валентной зоны.

Для p -типа проводимости, концентрации дырок и электронов рассчитывали по формулам:

$$p(T) = \frac{2 \cdot N_V(T)}{kT\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\frac{E_V(T)-E}{kT}} dE}{1 + \exp\left(\frac{E_F(T)-E}{kT}\right)}, \quad (3.16)$$

и

$$n(T) = \frac{n_i(T)^2}{p(T)}, \quad (3.17),$$

соответственно.

На рисунке 3.6 приведена температурная зависимость концентрации дырок для случая с Гауссовым распределением примесных зон при разной концентрации введённого индия, рассчитанная при концентрации вакансий теллура в плёнке $N_{do} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На этом же рисунке приведена температурная зависимость собственной концентрации носителей заряда n_i . Как видно из рисунка, по мере увеличения концентрации введённого индия происходит постепенное уменьшение минимальной концентрации дырок как при гелиевой температуре, так и при комнатных температурах. Более того, кривая 4 располагается ниже кривой 5 – собственной концентрации носителей заряда n_i для данного состава. Т.е. изменился тип проводимости: с дырочного на электронный.

В модели предполагается, что атомы индия встраиваются в уже сформированную матрицу $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, и единственным каналом, по которому может происходить встраивание – это места вакансий металлов. Следовательно, по мере легирования индием, уменьшается количество вакансий металлов V_M , а количество вакансий теллура V_{Te} остаётся неизменным. Как было сказано ранее, тип проводимости определяется разницей между V_{Te} и V_M , если $V_{Te} - V_M > 0$, то тип проводимости – электронный, $V_{Te} - V_M < 0$, то – дырочный. Таким образом, если концентрация введённого индия сравнима с концентрацией вакансий металлов V_M , то $V_{Te} - V_M > 0$, и преобладает электронный тип проводимости.

На рисунке 3.7 представлены результаты расчёта температурной зависимости концентрации дырок для дискретных уровней индия. Расчёт для состава $\text{Pb}_{0,67}\text{Sn}_{0,33}\text{Te}:\text{In}$. Цифрами от 1 до 5 обозначена концентрация введённого индия: 1 – 0 см^{-3} , 2 – $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 3 – $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 4 – $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 5 – n_i . Из рисунка видно, что вид кривых для дискретных уровней индия аналогичен кривым, рассчитанным для гауссова распределения. И на рисунке 3.8 представлены температурные зависимости разности концентраций для двух различных расчётов, т.е.:

$$\Delta p(T) = \text{abs}((p_{\text{гаусс}}(T) - p_{\text{дискрет}}(T))/p_{\text{гаусс max}}) \text{ см}^{-3},$$

где $p_{\text{гаусс}}(T)$ – температурная зависимость дырок, рассчитанная для примесных зон индия, $p_{\text{дискрет}}(T)$ – температурная зависимость дырок, рассчитанная для дискретных уровней индия, $p_{\text{гаусс max}}$ – максимальное значение концентрации дырок для примесных зон индия. Цифрами от 1 до 3 обозначена концентрация введённого индия: 1 – $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 2 – $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 3 – $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Из рисунка видно, что по мере увеличения концентрации вводимого индия, разница между двумя различными способами расчёта вида примесных уровней (или зон) индия, уменьшается, и расчёты дают близкие результаты. Однако, как было сказано в первой главе, чувствительность к излучению $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ лежит в широком диапазоне длин волн. Это позволяет предположить, что распределение уровней в запрещённой зоне имеет более сложный характер, чем два дискретных уровня, что было предположено в работах [14, 15].

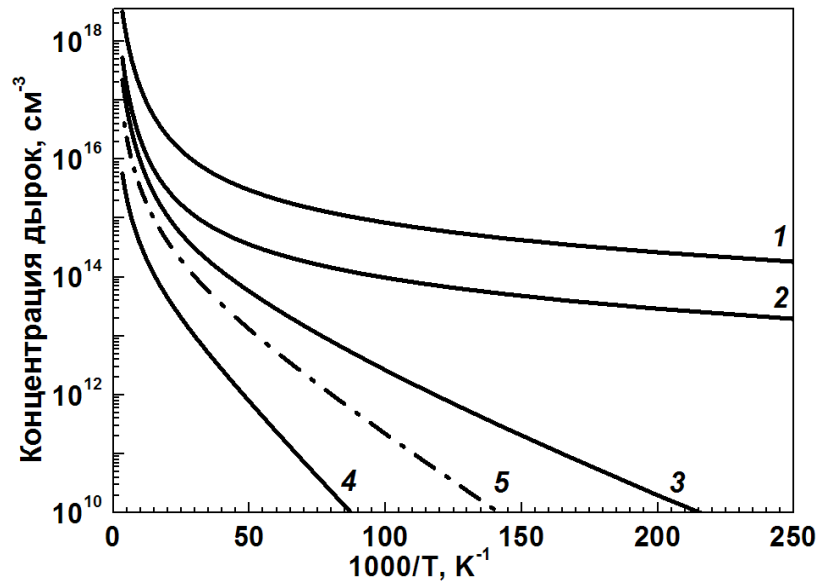


Рисунок 3.6. Температурная зависимость концентрации дырок при различной концентрации введённого индия. Расчёт для состава $\text{Pb}_{0,67}\text{Sn}_{0,33}\text{Te}:\text{In}$. Цифрами от 1 до 4 обозначена концентрация введённого индия: 1 – 0 см^{-3} , 2 – $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 3 – $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 4 – $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. 5 – n_i . [A8]

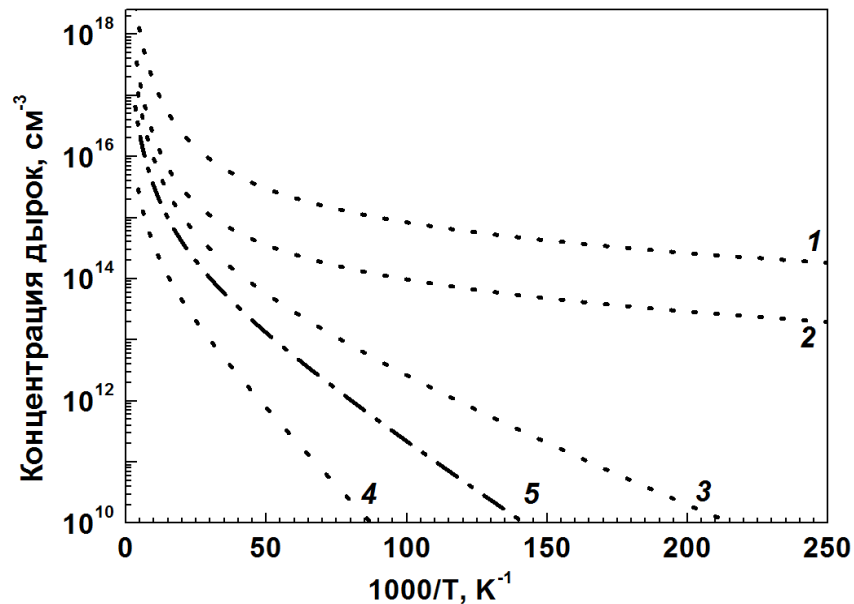


Рисунок 3.7. Температурная зависимость разности концентраций дырок при различной концентрации введённого индия. Расчёт для состава $\text{Pb}_{0,67}\text{Sn}_{0,33}\text{Te}:\text{In}$. Цифрами от 1 до 5 обозначена концентрация введённого индия: 1 – 0 см^{-3} , 2 – $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 3 – $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 4 – $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 5 – n_i . Расчет для двух дискретных уровней.

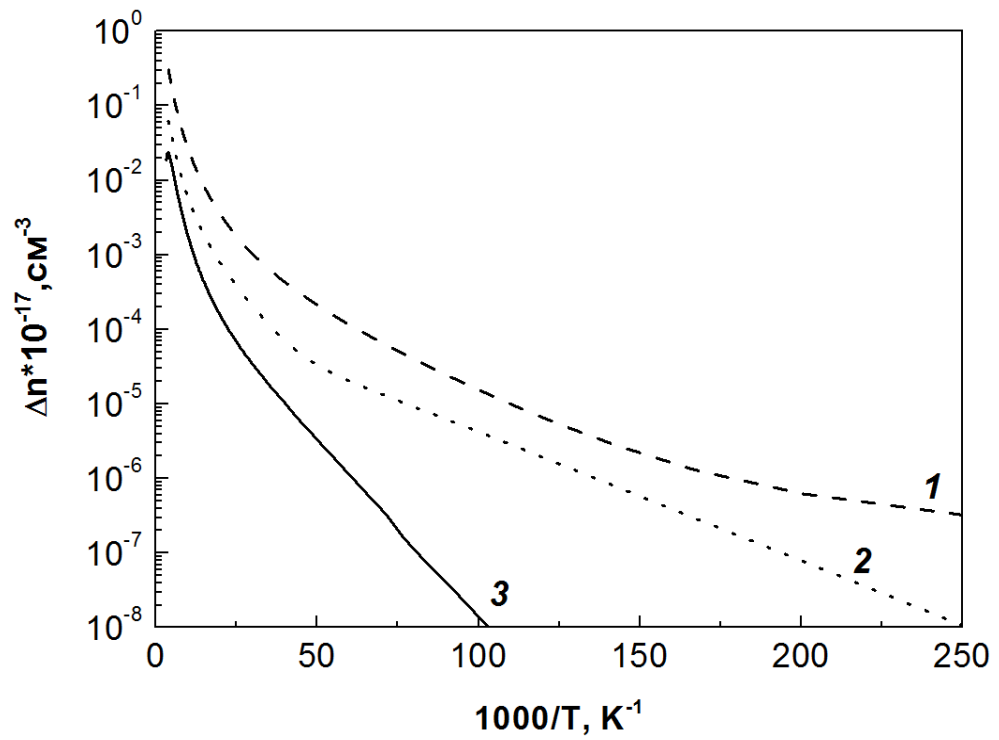


Рисунок 3.8. Температурная зависимость разности концентраций для двух различных вариантов расчёта. Цифрами от 1 до 3 обозначена концентрация введённого индия: 1 – $2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 2 – $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 3 – $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

3.3. Сравнение расчётов с экспериментальными данными

3.3.1. Температурные зависимости концентрации носителей заряда от содержания олова и индия

По описанной ранее методике были получены температурные зависимости концентрации для образцов с различным содержанием олова и индия. На рисунке 3.9 представлены результаты измерений температурной зависимости концентрации для образцов с различным содержанием олова. Цифрами на нём обозначено содержание олова в растворе: 1 – $0,50 \pm 0,025$, 2 – $0,37 \pm 0,019$, 3 – $0,33 \pm 0,017$, 4 – $0,32 \pm 0,016$. Концентрация индия во всех образцах $C_{In} \approx 1,5 \pm 0,5$ %. Из рисунка видно, что для образцов 2 – 4 с понижением температуры наблюдается уменьшение концентрации носителей заряда. Причём, если для образцов 3 – 4 концентрация носителей заряда падает на 5 – 6 порядков, то для образца № 2 – только на порядок при уменьшении температуры от комнатной до 110 К. Дальнейшее уменьшение температуры не приводит к уменьшению концентрации, что может быть связано тем, что введённой концентрации индия недостаточно, для перевода образца в высокоомное состояние. Т.е. при введении большей концентрации индия, всё большее количество носителей заряда будет захвачено уровнями, образованными примесными атомами индия.

Для определения концентрации введённого индия, при которой происходит переход образца в «высокоомное состояние» (т.е. концентрация, при которой достигается минимальная концентрация носителей заряды при гелиевой температуре), была проведена серия экспериментов. Для этого образцы, выращенные методом МЛЭ без добавления индия в процессе роста, легировали индием путём поэтапного отжига с источником InTe в атмосфере водорода (для исключения возможных процессов окисления). После каждого отжига измерялась температурная зависимость концентрации носителей заряда и подвижности методом Холла, а также температурная зависимость токов в темноте и при освещении. На рисунке 3.10 представлены полученные температурные зависимости концентраций носителей заряда при разной концентрации легированного индия.

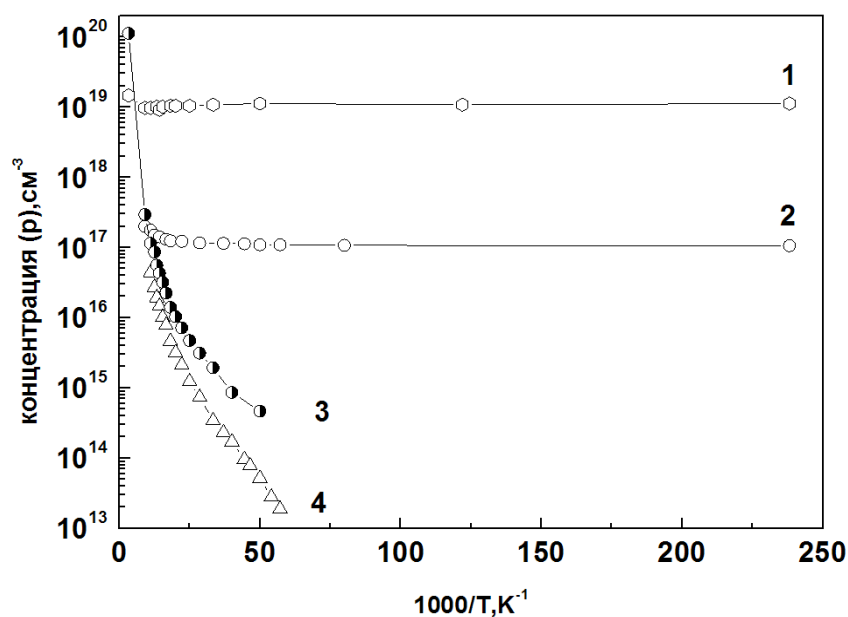


Рисунок 3.9. Температурная зависимость концентрации дырок при различном содержании олова x [A1], где 1 – $0,50 \pm 0,025$, 2 – $0,37 \pm 0,019$, 3 – $0,33 \pm 0,017$, 4 – $0,32 \pm 0,016$. Концентрация индия во всех образцах $1,5 \pm 0,5$ %.

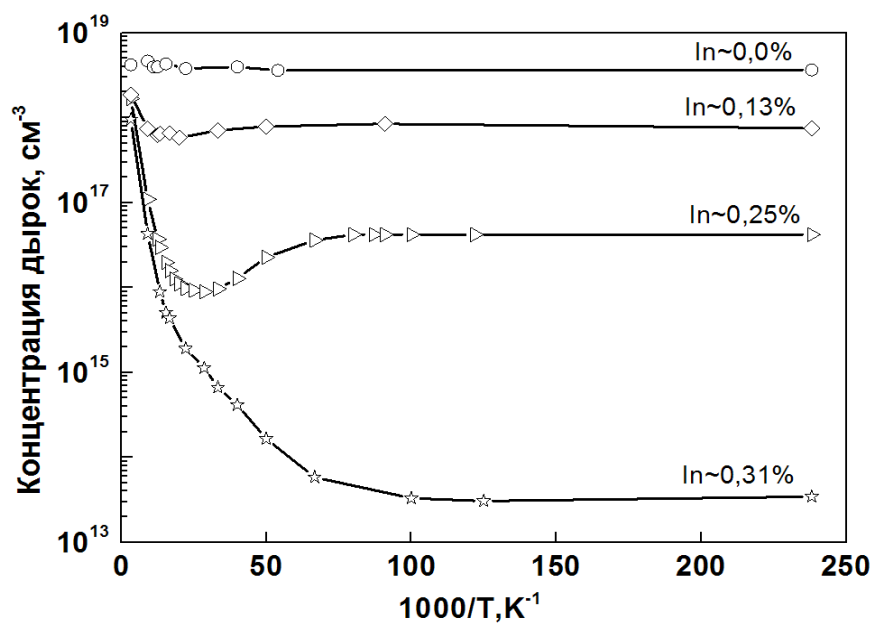


Рисунок 3.10. Температурная зависимость концентрации дырок от концентрации индия в плёнке $Pb_{0,67}Sn_{0,33}Te$ в диапазоне температур 300 – 4,2 К.

Из рисунка видно, что увеличение концентрации индия приводит к изменению вида температурной зависимости концентрации дырок от практически независимой от температуры без легирования или при малом содержании индия до спадающей на пять порядков в диапазоне температур 300 – 4,2 К, т.е. происходит переход в высокоомное состояние.

Однако представленная на рисунке кривая при содержании индия 0,3 ат. % достигалась за время отжига порядка 24 часов. Поэтому в дальнейшем легирование индием производилось напылением индия на выращенную ранее плёнку и последующем отжиге в установке МЛЭ. Полученные таким методом кривые для одного из образцов представлены на рисунке 3.11, где цифрами обозначено: 1 – 0,3 ат. % индия, 2 – 0,5 ат. % индия, 3 – 1,0 ат. % индия.

Из рисунка видно, что при увеличении концентрации введённого индия происходит уменьшение концентрации носителей заряда.

Таким образом, данные, полученные в результате выполнения этих двух серий экспериментов, а также легирование плёнок во время роста, показали, что для плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x \approx 0,32 - 0,33$ минимальная концентрация дырок достигается для плёнок с содержанием индия $N_{In} \approx 1,0 \pm 0,4 \%$.

На рисунке 3.12 представлена зависимость концентрации дырок при минимальной температуре от введённой концентрации индия, полученной различными методами. Для каждого образца измерения приведены для трёх температур: 20 К – белые кружки; 17,5 К – треугольники; 15 К – чёрные кружки. Выбор температур обусловлен тем фактом, что при «оптимальной» концентрации вводимого индия, холловские параметры становятся неизмеримы при температурах около 10 К и ниже, поэтому были взяты предельно низкие температуры, на которых ещё возможны измерения. На данном рисунке как раз хорошо видно, что при $N_{In} \approx 1,5 \pm 0,5 \%$ наблюдается минимальная концентрация носителей заряда при низких температурах. Содержание олова во всех образцах, представленных на рисунке – $0,33 \pm 0,0165$.

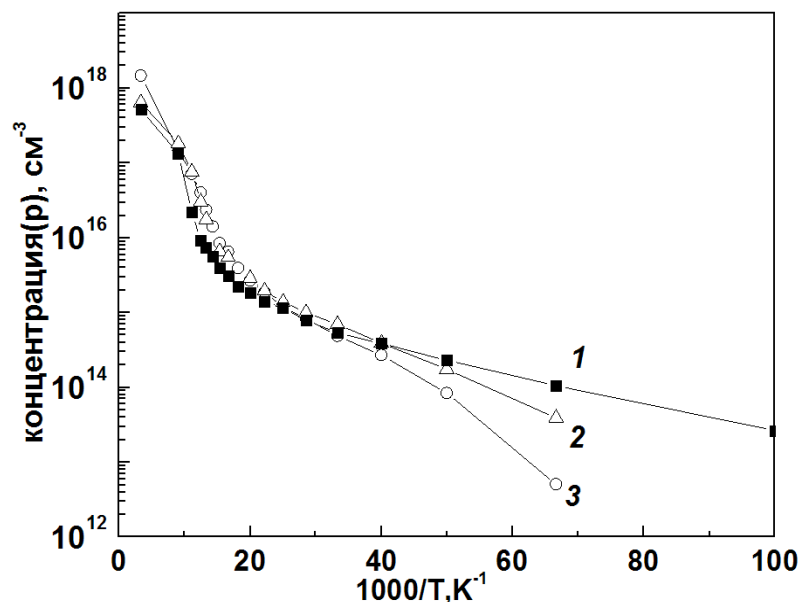


Рисунок 3.11. Температурная зависимость концентрации носителей заряда при различной концентрации индия в плёнке: 1 – 0,3 ат. % In, 2 – 0,5 ат. % In, 3 – 1 ат. % In. Плёнка выращена без индия и затем легирована в процессе последовательных отжигов в установке МЛЭ.

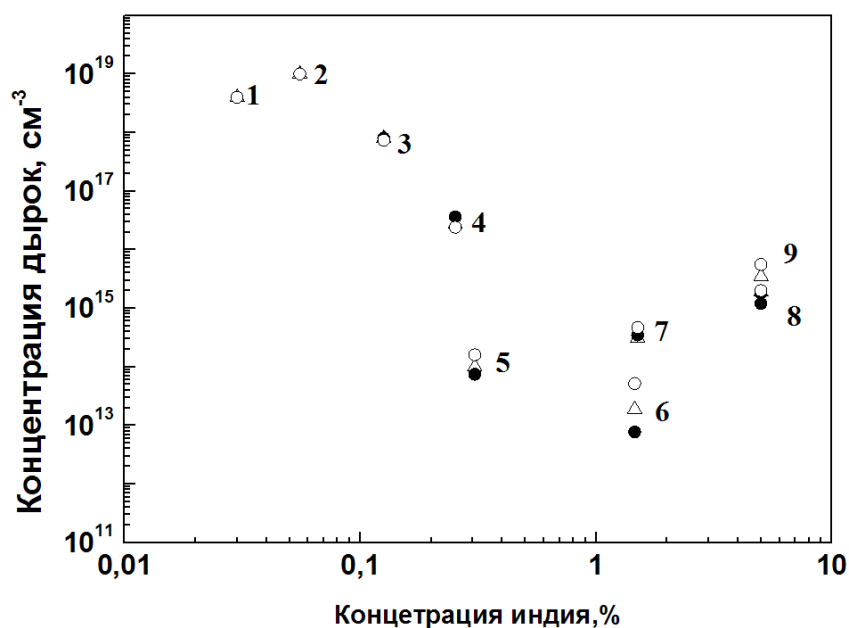


Рисунок 3.12. Зависимость концентрации дырок от концентрации введённого индия. 1, 2, 3, 4, 5 – легирование индием после роста $Pb_{1-x}Sn_xTe$, 6, 7, 8, 9 – легирование индием в процессе роста $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Для каждого образца измерения приведены для трёх температур: 20 К – белые кружки; 17,5 К – треугольники; 15 К – чёрные кружки.

3.3.2. Сравнение экспериментальных данных с расчётами

На рисунке 3.13 представлены кривые (кривые 2, 3, 4, 5 и 6), рассчитанные согласно формулам 3.11 и 3.16, и экспериментальные данные (кривые 1, 7 и 8) для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с содержанием олова $x = 0,33$. На рисунке используются следующие обозначения. Расчётные данные: 2 – $N_{In} = 0$; 3 – $N_{In} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (0,1 ат.%) , 4 – $N_{In} = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (0,125 ат.%), 5 – n_i , 6 – $N_{In} = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (0,3125 ат.%). Экспериментальные данные: 1 – $N_{In} = 0$ ат. %, 8 – $N_{In} = 0,3$ ат. %, 7 – $N_{In} = 1$ ат. % (для состава $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ один атомный процент 1 ат. % = $3,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Из рисунка хорошо видно, что расчётные кривые согласуются с экспериментальными на качественном уровне.

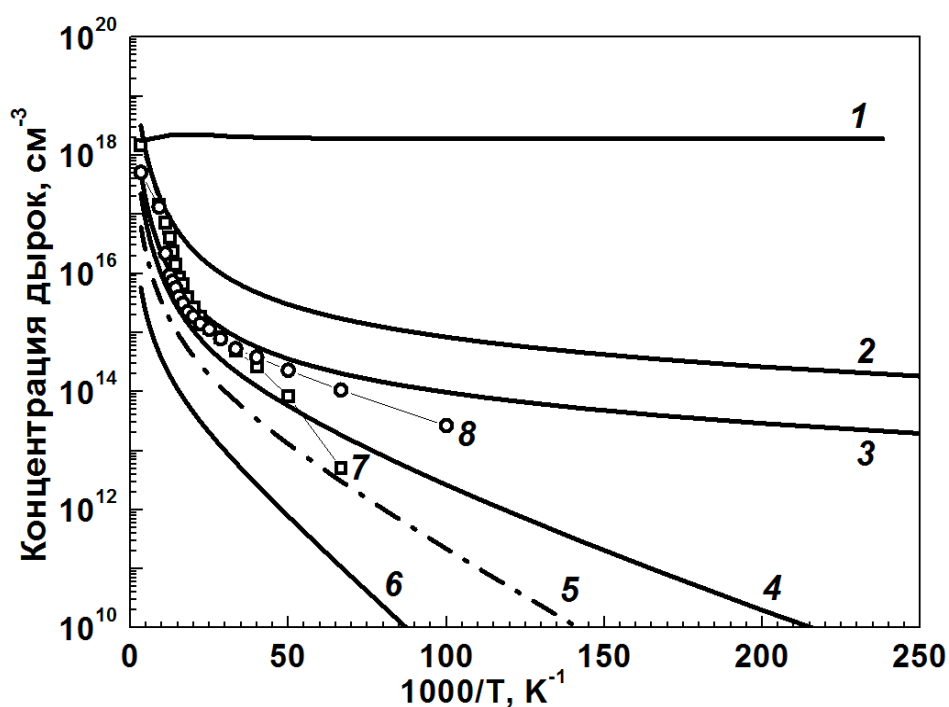


Рисунок 3.13. Температурная зависимость концентрации дырок при различной концентрации введённого индия. Расчётные данные: : 2 – $N_{In} = 0$; 3 – $N_{In} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (0,10 ат.%), 4 – $N_{In} = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (0,13 ат.%), 5 – n_i , 6 – $N_{In} = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (0,31 ат.%). Экспериментальные данные: 1 – $N_{In} = 0,00$, 8 – $N_{In} = 0,30$ ат. %, 7 – $N_{In} = 1,00$ ат. %.

3.3.3. Обсуждение результатов

Результаты расчётов и полученные экспериментальные данные показали, что введение атомов индия в плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, полученных методом МЛЭ, в диапазоне концентраций от 0 до 1,5 ат. %, приводит к сильному изменению поведения температурной зависимости концентрации дырок. Так, при отсутствии и низких концентрациях индия концентрация дырок практически не зависит от температуры. По мере увеличения концентрации введённого индия происходит сильное уменьшение концентрации дырок на несколько порядков, так для плёнки $\text{Pb}_{0,67}\text{Sn}_{0,33}\text{Te}$ концентрация дырок падает с $p \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ без индия до $p \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ с концентрацией индия $N_{In} \approx 1,0 \pm 0,40$ ат. % при гелиевой температуре. При дальнейшем увеличении концентрации вводимого индия происходит увеличение концентрации дырок при гелиевых температурах, что отображено на рисунке 3.12.

В работе [59] было показано, что концентрация вакансий, как металлов, так и теллура, в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ достигает значений $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Как известно, вакансии металлов N_A (олова и свинца) являются акцепторами, и материал с преобладанием вакансий металла имеет p -тип проводимости. Вакансии теллура N_D – доноры, и материал с преобладанием вакансий теллура имеет n -тип проводимости. В предлагаемой автором модели предполагается, что концентрация дырок p в не легированном $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ определяется формулой $p = N_A - N_D$. При легировании $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ атомами индия, последние встраиваются на места вакансий металлов, уменьшая концентрацию вакансий. Таким образом, общая измеряемая концентрация дырок в материале уменьшается вплоть до неизмеряемых величин. Дальнейшее увеличение концентрации вводимого индия приводит к увеличению концентрации носителей заряда. Можно предположить, что повышение концентрации носителей заряда связано с избыточной концентрацией индия, превышающей концентрацию вакансий металлов.

При этом, как видно из рисунка 3.6, изменяется наклон кривых зависимости $p(T)$, но в модели энергия положения уровней в зоне не изменяется. Изменяется лишь отношение концентрации индия и концентрации вакансий, т.е. энергетическое положение уровня Ферми, и как следствие концентрация дырок.

3.4. Выводы к главе 3

В главе 3 была предложена модель $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ как неупорядоченной структуры. В модели предполагается, что неупорядоченность в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ обусловлена несколькими причинами. А именно:

- Отклонением от стехиометрии кристалла при росте, т.е. большим количеством вакансий как металлов, так и теллура [59],
- Случайным заполнением металлической подрешетки атомами олова и свинца,
- Дополнительным легированием индия, который встраивается случайным образом в металлическую подрешетку.

В модели были учтены предложенные ранее модели в литературе, а именно:

- во-первых, в материале существуют вакансии, как металлов, так и теллура, которые дают акцепторный и донорный уровень, расположенные близи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, соответственно [79];
- во-вторых, каждый атом индия при легировании даёт один акцепторный и один донорный уровень в запрещённой зоне, причём донорный уровень может лежать ниже акцепторного [14, 15];
- в-третьих, предполагается, что, согласно модели Андерсона, при определённом содержании индия, происходит расщепление уровней индия в зоны, т.о. в запрещённой зоне индий даёт одну донорную и одну акцепторную примесные зоны [32, 76].

С использованием этой модели были проведены расчёты температурной зависимости положения уровня Ферми. Далее были рассчитаны температурные зависимости концентрации носителей заряда при различной концентрации введённого индия. Было показано, что по мере увеличения концентрации индия в плёнке, температурная зависимость концентрации носителей заряда изменяется от почти независимой от температуры до спада на пять порядков при изменении температуры от комнатной до гелиевой.

Сравнение произведённых расчётов показывает хорошее согласование экспериментальных и расчётных кривых, что отображено на рисунке 3.13.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что концентрация индия, которую необходимо ввести в плёнку $Pb_{1-x}Sn_xTe$, зависит не только состава плёнки, но и от концентрации вакансий металлов (акцепторов) и теллура (доноров). При увеличении содержания олова в материале концентрация индия, которую необходимо ввести в плёнки для перехода в высокоомное состояние, увеличивается, что, возможно, связано с увеличением вакансий металлов, чьи места в решётке занимают атомы индия [59].

ГЛАВА 4. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В $Pb_{1-x}Sn_xTe$, ЛЕГИРОВАННОМ ИНДИЕМ. РАСЧЁТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Многочисленные литературные данные [11, 16, 18, 19, 51, 53, 80] указывают на то, что неравновесные процессы, такие как релаксация фототока, происходящие в $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ при воздействии излучения, имеют сложный характер. Так, в работах [16, 17] исследовались образцы $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te:In$ с концентрацией индия $N_{In} = 0,5$ ат. %. При длительном освещении образцов источником света с длиной волны 5,3 мкм было обнаружено, что наблюдается линейный рост фототока со временем. После выключения освещения процесс уменьшения остаточного фототока происходит по закону $f(t) = \exp(-t/\tau)$ со временем релаксации $\tau = 6$ часов. При этом экспоненциальная зависимость релаксации устанавливается не сразу после выключения освещения, а через некоторое время. Авторы [16] предположили, что такие процессы связаны с наличием глубоких уровней в запрещённой зоне.

Для описания процессов долговременных релаксаций фототока, как уже было сказано в главе 1, в литературе были предложены две модели:

- Модель Ян-Теллеровских центров [54 – 57];
- Модель долговременной релаксации фототока [19].

Однако, недостатком этих моделей является то, что они были предложены лишь для описания долговременной релаксации фототока.

В этой главе в рамках модели о комбинационно-неупорядоченной системе с учётом наличия уровней захвата в запрещённой зоне будут рассмотрены переходные процессы, происходящие в $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированном индием.

Результаты, представленные в данной главе были опубликованы в статьях [A8, A9].

4.1. Расчёт времени жизни излучательной рекомбинации

Ранее в работе [81] были приведены результаты расчётов времени жизни для $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с содержанием олова $x = 0,24$ и было показано, что основным каналом рекомбинации при гелиевых температурах после перехода в высокоомное состояние и освещённости ниже, чем $10^{12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ является излучательная рекомбинация. Так как при увеличении содержания олова $Pb_{1-x}Sn_xTe$ остаётся прямозонным полупроводником, можно ожидать, что при увеличении содержания олова этот канал рекомбинации останется основным каналом рекомбинации. Проведённые рас-

чѣты времени жизни излучательной рекомбинации проводились в основном в соответствии с работой В. Ван Русбрека и В. Шокли [82]. В соответствии с этой моделью излучательная рекомбинация изучалась в различных материалах [83, 84], в том числе и в КРТ [85]. В отличие от работы [82], где исследовался непрямозонный полупроводник – германий, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ является прямозонным полупроводником, и значение коэффициента поглощения определялось по известной формуле [86]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4.1)$$

где

$$A \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)^{3/2}}{n c h^2 m_e^*} - \text{коэффициент, связанный со структурой зоны проводимости и валентной}$$

зоны в E - k -пространстве в точке, соответствующей экстремумам зон, n – показатель преломления, c – скорость света, h – постоянная планка, q – заряд электрона, m_h^* и m_e^* – эффективная масса дырки и электрона в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

При изменении содержания олова эффективные массы электронов и дырок изменяются, но при сравнительно узком его изменении ($x = 0,30 - 0,33$), а учитывая тот факт, что в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ эффективные массы электронов и дырок примерно одинаковы, то $A \approx \sqrt{m_e^*}$. Так как нас интересует зависимость времени жизни излучательной рекомбинации от состава, то подобная точность представляется допустимой. Время жизни носителей заряда при излучательной рекомбинации рассчитывалось для структур $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с металлическими контактами, из которых осуществляется монополярная инжекция электронов в диэлектрик. В случае, когда концентрация инжектированных электронов много больше равновесных концентраций электронов и дырок, время жизни равно (аналогично [82]):

$$\tau_{\text{изл}} = \frac{n_i^2(T)}{\gamma(n_i + \Delta n_{ph} + n_{inj})} \quad (4.2)$$

$$\text{где } \gamma = \frac{8 \cdot \pi}{c^2 \cdot h^3} \int_0^\infty \frac{(h\nu)^2 \cdot \alpha}{e^{kT} - 1} d h\nu - \text{полная скорость рекомбинации, } h - \text{постоянная Планка, } h\nu -$$

энергия фотона, c – скорость света, n – показатель преломления, $n = 1$, n_i – собственная концентрация носителей заряда, k – постоянная Больцмана, E_g – ширина запрещѣнной зоны, n_{ph} – концентрация носителей, возбуждѣнных светом, n_{inj} – концентрация электронов, создаваемая полевой инжекцией электронов из контактов.

На рисунке 4.1 представлены рассчитанные температурные зависимости времени жизни электронов излучательной рекомбинации для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с содержанием олова $x = 0,32$ (кривые

1 – 6), а также взятые из [81] аналогичные зависимости для $x = 0,24$ (кривые 1' – 6'). Из рисунка хорошо видно, что при увеличении доли олова в растворе происходит уменьшение времени жизни излучательной рекомбинации во всём температурном диапазоне. Это происходит потому, что уменьшается ширина запрещённой зоны E_g , и, как следствие, растёт собственная концентрация носителей заряда.

Зависимость времени жизни излучательной рекомбинации при изменении состава в диапазоне $x = 0,24 - 0,34$ для различных величин полевой (n_{inj}) и оптической (Δn_{ph}) генерации носителей заряда при $T = 4,2$ К представлено на рисунке 4.2, где: 1 – $n_{inj} = 10^0$ см⁻³, $\Delta n_{ph} = 10^0$, 2 – $n_{inj} = 10^2$ см⁻³, $\Delta n_{ph} = 10^2$, 3 – $n_{inj} = 10^4$ см⁻³, $\Delta n_{ph} = 10^4$, 4 – $n_{inj} = 10^6$ см⁻³, $\Delta n_{ph} = 10^6$, 5 – $n_{inj} = 10^8$ см⁻³, $\Delta n_{ph} = 10^8$, 6 – $n_{inj} = 10^{10}$ см⁻³, $\Delta n_{ph} = 10^{10}$, 7 – $n_{inj} = 10^{12}$ см⁻³, $\Delta n_{ph} = 10^{12}$, 8 – $n_{inj} = 10^{14}$ см⁻³, $\Delta n_{ph} = 10^{14}$ см⁻³. Из рисунка видно, что время жизни излучательной рекомбинации уменьшается с ростом содержания олова в твёрдом растворе (происходит уменьшение ширины запрещённой зоны E_g и увеличение концентрации собственных носителей заряда), причём это уменьшение зависит от уровня оптической и полевой генерации носителей заряда. При этом, в определённом диапазоне составов наблюдается очень слабая зависимости времени жизни от состава при постоянных уровнях полевой и оптической инжекции. Например, для кривой 2 этот диапазон составляет $x \approx 0,24 - 0,3$. В то же время наблюдается резкий экспоненциальный спад времени жизни, зависящий как от состава, так и от уровня инжекции. Этот спад (правая часть кривой 1) определяет ограничение времени жизни для любого состава собственной концентрацией носителей заряда. Расчёт показывает, что для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с содержанием олова $x \approx 0,31 - 0,33$ недостижимо время жизни излучательной рекомбинации $\tau_{iR} = 10^6$ с и выше.

Расчитанные значения времени жизни не соответствуют экспериментально наблюдаемым временам релаксации фототока, достигающие, согласно различным литературным данным нескольких часов [11, 16, 18, 19, 51, 53, 80]. Всё это говорит о наличии, кроме излучательной рекомбинации, другого механизма, которым скорее всего, является захват носителей заряда на ловушки.

Таким образом, в этом параграфе, было показано, что время жизни излучательной рекомбинации зависит от:

1. Составу x . Чем выше содержание олова x в растворе (при прочих равных условиях), тем ниже время жизни потому, что уменьшается ширина запрещённой зоны и увеличивается концентрация собственных носителей заряда.
2. Полевой n_{inj} и полевой Δn_{ph} инжекции. Чем выше уровень полевой инжекции, т.е. чем больше инжектируется электронов в структуру, тем ниже время жизни.

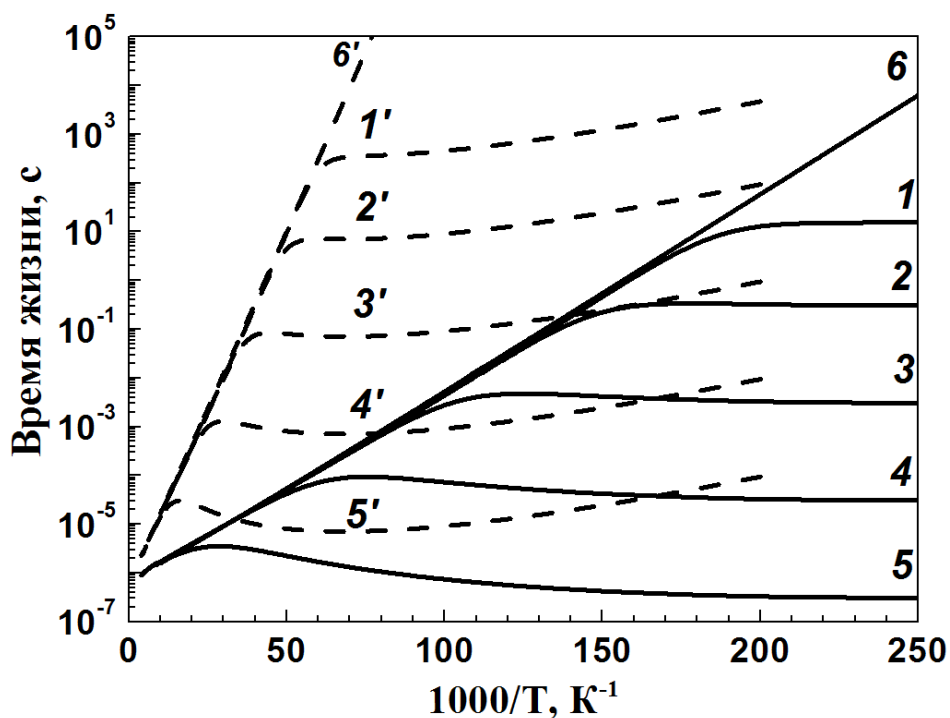


Рисунок 4.1. Температурная зависимость времени жизни электронов излучательной рекомбинации для двух составов: $x = 0,32$ (кривые 1 – 6) и $x = 0,24$ (кривые 1' – 6'). $\Delta n_{ph} = 10^6 \text{ см}^{-3}$; $n_{inj} = 10^6 \text{ см}^{-3}$ (1, 1'); 10^8 см^{-3} (2, 2'); 10^{10} см^{-3} (3, 3'); 10^{12} см^{-3} (4, 4'); 10^{14} (5, 5') см^{-3} , 0 (6, 6') см^{-3} .

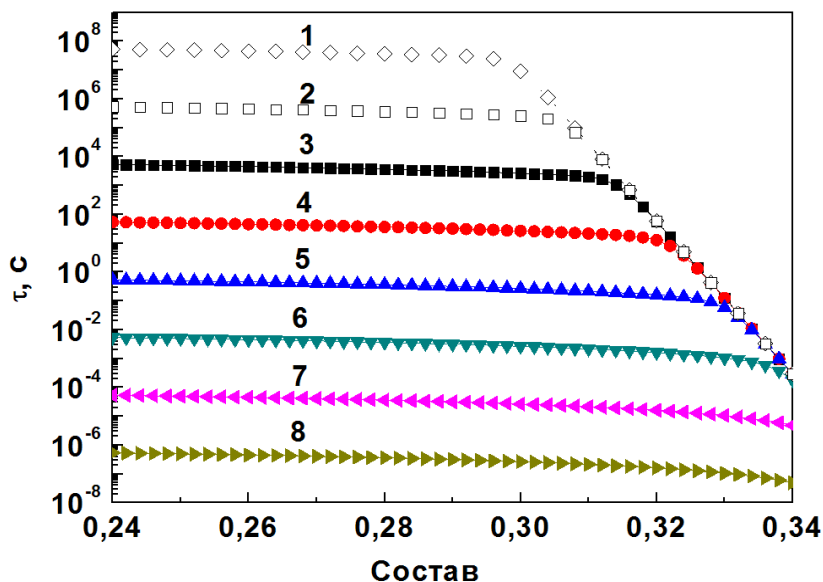


Рисунок 4.2. Зависимость времени жизни излучательной рекомбинации от содержания олова в материале при температуре $T = 4,2 \text{ К}$ и разных уровнях полевой и оптической инжекции: 1 – $n_{inj} = 10^0 \text{ см}^{-3}$, $\Delta n_{ph} = 10^0$, 2 – $n_{inj} = 10^2 \text{ см}^{-3}$, $\Delta n_{ph} = 10^2$, 3 – $n_{inj} = 10^4 \text{ см}^{-3}$, $\Delta n_{ph} = 10^4$, 4 – $n_{inj} = 10^6 \text{ см}^{-3}$, $\Delta n_{ph} = 10^6$, 5 – $n_{inj} = 10^8 \text{ см}^{-3}$, $\Delta n_{ph} = 10^8$, 6 – $n_{inj} = 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $\Delta n_{ph} = 10^{10}$, 7 – $n_{inj} = 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $\Delta n_{ph} = 10^{12}$, 8 – $n_{inj} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\Delta n_{ph} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

4.2. Расчёт релаксации фототока

Многочисленные литературные данные о фоточувствительности в широком диапазоне длин волн, вплоть до 496 мкм [8, 9, 10, 12, 13, 67, 68, A1, A2, A5], показывают, что в плёнках твёрдого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ всегда присутствуют центры захвата неравновесных носителей заряда при межзонном поглощении. Эти же центры, будучи заполненными при поглощении примесь-зона, вызывают фототок. В данном разделе будут представлены результаты расчётов релаксационных характеристик в присутствии уровней захвата, которые позволят провести сравнение экспериментальных данных по релаксации фототока как имеющихся в литературе, так и выполненных автором этой работы. Так же результаты расчётов позволят проверить предположение о том, что долговременные релаксации фототока связаны именно с наличием уровней ловушек в запрещённой зоне.

Для расчёта времени релаксации фототока в присутствии центров захвата использовалась следующая система дифференциальных уравнений [87]:

$$\begin{cases} \frac{dp}{dt} = g_{ph} - \gamma_{iR} \cdot (n \cdot p - n_i^2) \\ \frac{dm_i}{dt} = \gamma_{mi} \cdot n \cdot (M_i - m_i) - \gamma_{mi} \cdot m_i \cdot N_{cmi} \\ \frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} - \sum_{i=1}^k \frac{dm_i}{dt} \end{cases} \quad (4.3)$$

Где: n, p – концентрации электронов и дырок в зоне проводимости и в валентной зоне, соответственно, g_{ph} – скорость оптической генерации, γ_{iR} – коэффициент излучательной рекомбинации, γ_{mi} – коэффициент захвата электронов на i -ом центр прилипания, M_i – концентрация i -ого уровня, m_i – концентрация электронов на уровне i , N_{cmi} – эффективная плотность состояний в ЗП, приведённой к уровню ловушек M_i , т.е. $N_{cmi} = N_c \cdot e^{\frac{E_i - E_c}{kT}}$.

Далее в работе приведены результаты расчётов для случая с одним центром захвата для электронов, поскольку наличие даже одного центра захвата достаточно для того, чтобы объяснить основные закономерности релаксации фототока после выключения освещения (рисунки 4.3, 4.4, 4.6, – на которых показано отношение полного тока после выключения освещения $i(t)$ ($t \geq 0$) к стационарному значению тока $i_0(t=0)$). На рисунке 4.3 приведены кривые спада фототока от времени при температуре $T = 4,2$ К для $\text{Pb}_{0,69}\text{Sn}_{0,31}\text{Te:In}$ ($E_g = 0,022$ эВ) для одного центра со следующими параметрами: $M_I = 10^8$ см⁻³; $E_I = 0,017$ эВ; $\gamma_{iR} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ см³/с; $\gamma_I = 2 \cdot 10^{-8}$ см³/с; $g_0 = 10^{13}$ (1), 10^{11} (2), 10^9 (3), 10^8 (4), 10^7 (5), 10^5 (6) см⁻³·с⁻¹. Из рисунка видно, что кинетика спада фототока существенно отличается при разной скорости оптической генерации. В случае, когда скорость оптической генерации, т.е. количество сгенерированных электрон-дырочных пар в секунду, много больше концентрации уровней захвата, т.е. $g_0 \gg M_i$, то все или почти все центры запол-

нены электронами. Тогда ток определяется только дырками. В этом случае излучательная рекомбинация электронно-дырочных пар происходит за очень короткое время, а затем спад фототока определяется только выбросом электронов с ловушек в зону проводимости. Т.е. все свободные электроны в зоне проводимости и свободные дырки в валентной зоне рекомбинируют. Оставшаяся избыточная концентрация дырок рекомбинирует с термически выброшенными электронами с уровней захвата. А, поскольку это медленный процесс, то рекомбинация электрон-дырочных пар тоже затягивается во времени. По мере уменьшения скорости оптической генерации всё большее количество электронов захватываются на уровни (т.е. уменьшается концентрация свободных электронов в зоне проводимости), и релаксация фототока все больше определяется выбросом электронов с ловушек.

На рисунке 4.4 показаны результаты расчёта спада фототока при температуре $T = 4,2$ К для случая, когда при одной и той же интенсивности оптической генерации изменяется концентрация центров захвата. На том же рисунке приведены результаты расчёта релаксации фототока, полученные для случая излучательной рекомбинации без захвата в соответствии с формулой для спада неравновесной концентрации носителей заряда: $\Delta n = \sqrt{\frac{g_0}{\gamma}} \frac{1}{t\sqrt{\gamma g_0 + 1}}$, где γ – коэффициент излучательной рекомбинации, g_0 – интенсивность оптической генерации, Δn – неравновесная концентрация электронов, t – время. Из рисунка видно, что расчётная кривая, полученная с использованием численных методов при отсутствии уровней захвата для электронов или при их малой концентрации (в сравнении со скоростью генерации электрон дырочных пар) совпадает с расчётом, проведённым аналитически для спада неравновесной концентрации в случае только излучательной рекомбинации.

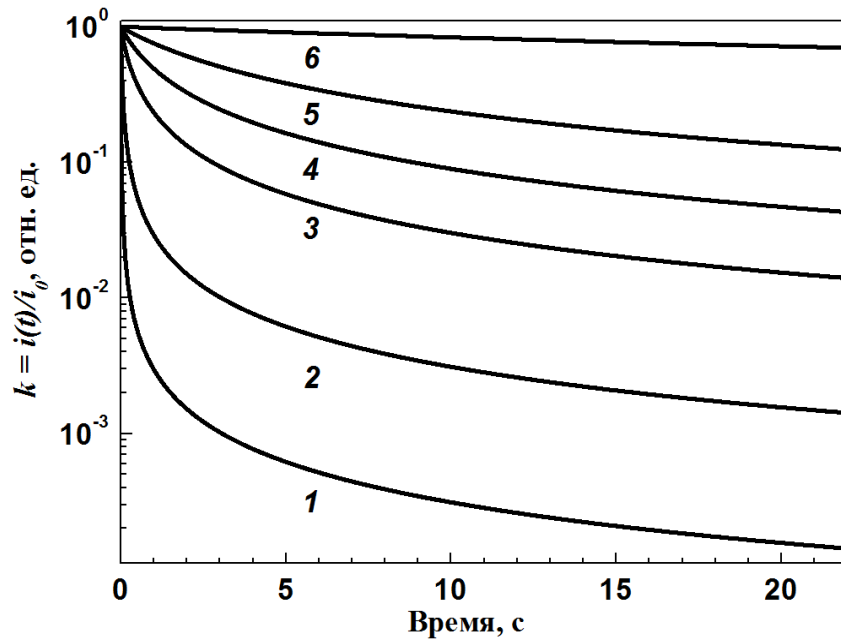


Рисунок 4.3. Временная релаксация фототока при $T = 4,2$ К для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с параметрами: $x = 0,31$, $E_g = 0,022$ эВ; $M_I = 10^8$ см^{-3} ; $E_I = 0,017$ эВ; $\gamma_{ir} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ $\text{см}^3/\text{с}$; $\gamma_I = 2 \cdot 10^{-8}$ $\text{см}^3/\text{с}$; $g_0 = 10^{13}$ (1), 10^{11} (2), 10^9 (3), 10^8 (4), 10^7 (5), 10^5 (6) $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

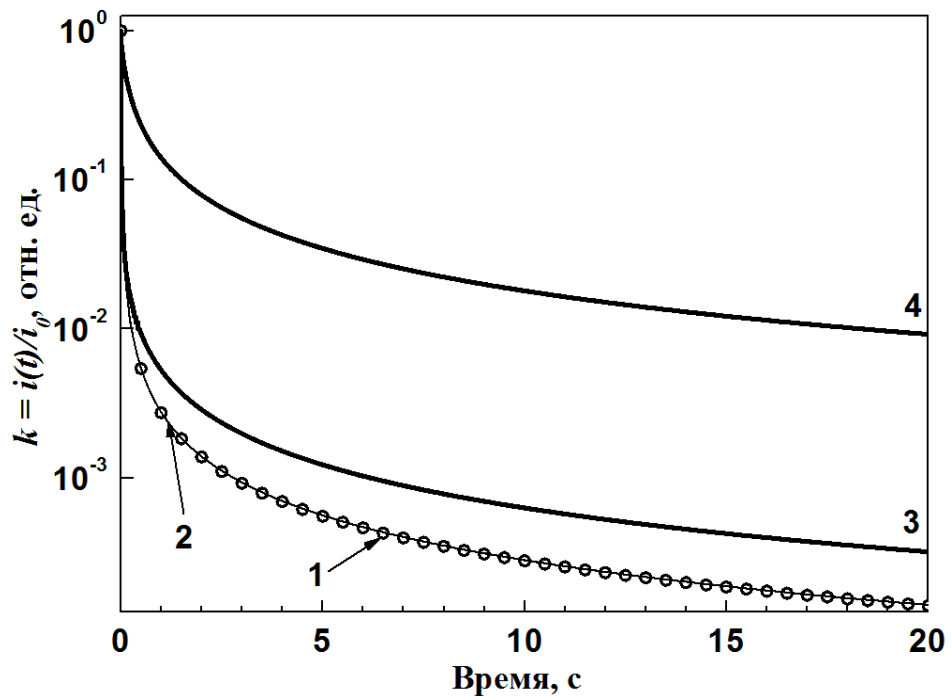


Рисунок 4.4. Релаксация фототока при $T = 4,2$ К для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с параметрами: $x = 0,31$; $E_g = 0,022$ эВ; $E_I = 0,017$ эВ; $\gamma_{ir} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ $\text{см}^3/\text{с}$; $\gamma_I = 2 \cdot 10^{-8}$ $\text{см}^3/\text{с}$; $g_0 = 10^{13}$ $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. $M_I = 0$ (1, кружочки); 10^7 (2); 10^9 (3); 10^{11} (4) см^{-3} .

4.3. Мгновенное время жизни

Как было показано в предыдущем параграфе, появление в запрещённой зоне дополнительных уровней захвата для электронов приводит к существенному изменению динамики релаксации фототока. Это связано с тем, что часть электронов, которая могла бы прорекомбинировать с дырками из валентной зоны, захватывается на эти уровни, и, для того чтобы произошёл акт рекомбинации, электрону необходимо предварительно быть выброшенным с уровня захвата. Таким образом, при наличии захвата на уровни времена жизни электронов и дырок становятся различными [87]. В этом случае для описания реальной ситуации следует ввести понятие «мгновенное» время жизни электронов и дырок. *Мгновенное время жизни* – физическая величина, показывающая во сколько раз изменилась концентрация электронов (или дырок) в конкретный момент времени и определяется как:

$$\tau_n = -\frac{\Delta n}{\frac{d}{dt}(\Delta n)} \text{ и } \tau_p = -\frac{\Delta p}{\frac{d}{dt}(\Delta p)}.$$

На рисунке 4.5 приведена зависимость мгновенных времён жизни электронов и дырок при $T = 4,2$ К после выключения освещения и приведено сравнение расчётных данных с экспериментом. В данном случае расчёт проводился для материала $\text{Pb}_{0,68}\text{Sn}_{0,32}\text{Te}$ ($E_g = 0,016$ эВ) со следующими параметрами: $E_I = 0,012$ эВ; $\gamma_{ir} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$; $\gamma_I = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$; $g_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Экспериментальные данные (красная сплошная кривая) приводятся для образца с $x \approx 0,32$, релаксационные характеристики тока которого были приведены в [A2]. Образец освещался источником излучения типа АЧТ с $T_{\text{АЧТ}} = 90$ К, напряжение смещения на образце $U_{\text{см}} = 0,14$ В. Время освещения достигало 600 с, после это освещение выключалось, и снималась релаксация фототока. На рисунке: 1 – время жизни дырок при концентрации уровней захвата для электронов $M = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, 2 – время жизни дырок при концентрации уровней захвата для электронов $M = 10^{11} \text{ см}^{-3}$, 2' – время жизни электронов при концентрации уровней захвата для электронов $M = 10^{11} \text{ см}^{-3}$, 3 – время жизни дырок при концентрации уровней захвата для электронов $M = 0 \text{ см}^{-3}$, 3' – время жизни электронов при концентрации уровней захвата для электронов $M = 0 \text{ см}^{-3}$, $\tau_{\text{мгн}}$ – мгновенное время жизни, серая кривая.

Расчёты показывают, что для малых значений концентрации центров захвата для электронов мгновенные времена жизни электронов и дырок совпадают, кривые 3 и 3'. По мере увеличения концентрации центров, когда увеличивается вероятность захвата на центры, и происходит захват электронов, соответственно, времена жизни электронов и дырок становятся различны (кривые 2 и 2'). Т.е. время жизни электронов в зоне проводимости уменьшается, поскольку существует два механизма рекомбинации электрона: рекомбинация с дыркой из валентной зоны, рекомбинация с дырок с уровня захвата. Поскольку время жизни одного типа носителей заряда

обратно пропорционально концентрации другого типа носителей заряда, то время жизни дырок становится больше времени жизни электронов. По мере выброса электронов с центров захвата и их рекомбинации с дырками мгновенные времена жизни электронов и дырок в конечном итоге совпадают. Кривая 1 показывает время жизни дырок в валентной зоне при концентрации уровней захвата для электронов $M = 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Видно, что при данных параметрах расчёта кривая 1 совпадает с экспериментальной (красной) кривой.

Таким образом, в этом параграфе показано:

1. Время жизни электронов и дырок при наличии уровней захвата для электронов становятся различны.
2. Время жизни для электронов зависит от концентрации уровней захвата, т.е. от концентрации введённого индия. Чем выше концентрация введённого индия, тем больше величина отношения времени жизни электронов ко времени жизни дырок.
3. Расчётные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

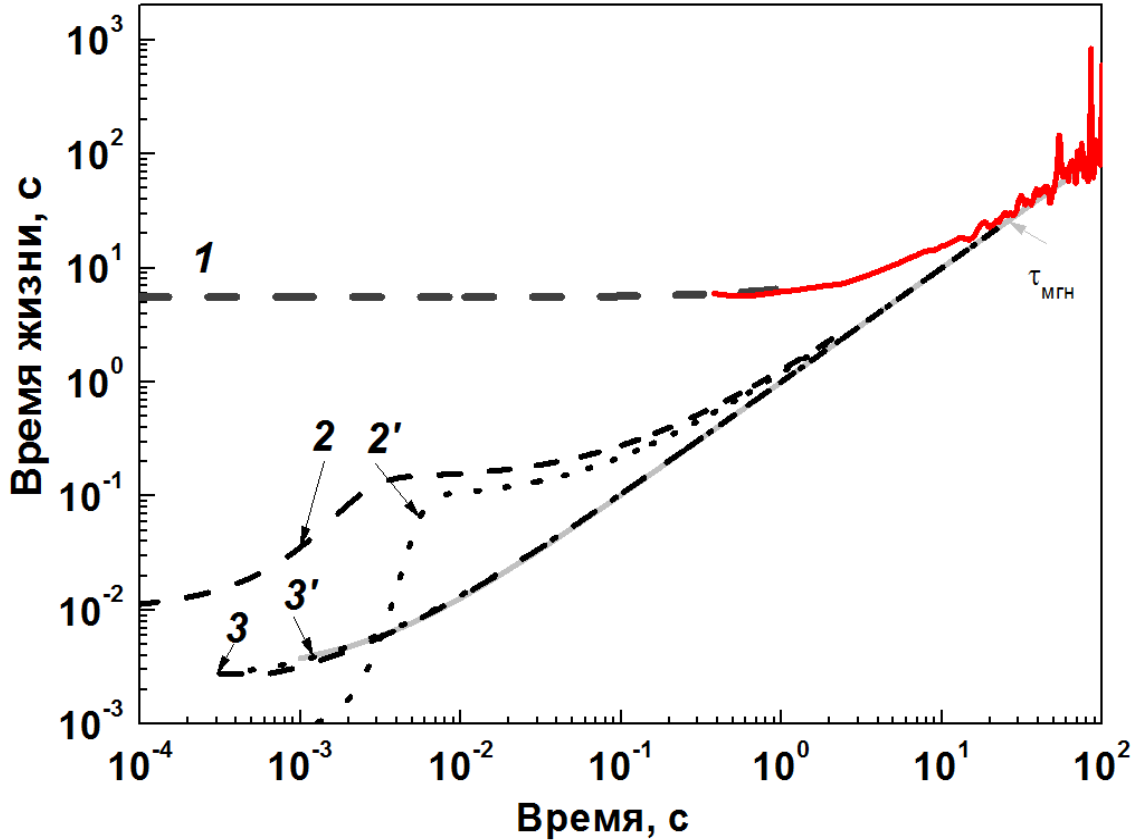


Рисунок 4.5. Зависимость при $T = 4,2$ К мгновенного времени жизни электронов и дырок от времени t с момента выключения оптической генерации: $x = 0,32$; $E_g = 0,016$ эВ; $E_l = 0,012$ эВ; $\gamma_{ir} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ см³/с; $\gamma_l = 2 \cdot 10^{-8}$ см³/с; $g_0 = 10^{13}$ см⁻³·с⁻¹. 1 – время жизни дырок при концентрации уровней захвата для электронов $M = 10^{14}$ см⁻³, 2 – время жизни дырок при концентрации уровней захвата для электронов $M = 10^{11}$ см⁻³, 2' – время жизни электронов при концентрации уровней захвата для электронов $M = 10^{11}$ см⁻³, 3 – время жизни дырок при концентрации уровней захвата для электронов $M = 0$ см⁻³, 3' – время жизни электронов при концентрации уровней захвата для электронов $M = 0$ см⁻³, $\tau_{\text{МГН}}$ – мгновенное время жизни. Красной кривой показано рассчитанное из экспериментальных данных [А2] значение времени жизни.

4.4. Сравнение релаксационных характеристик с экспериментом.

Данный параграф посвящён сравнению экспериментальных и расчётных данных. Для сравнения экспериментальных релаксационных характеристик фототока с расчётными были использованы $p^+Pb_{1-x}Sn_xTe - i-Pb_{1-x}Sn_xTe:In - p^+Pb_{1-x}Sn_xTe$ -структуры на основе плёнок $Pb_{0,69}Sn_{0,31}Te$, в которых наблюдается переход в высокоомное состояние.

На рисунке 4.6 приведена релаксация фототока при постоянном напряжении смещения $U_{см} = 5$ В и различной интенсивностью освещения, которая была пропорциональна силе тока через светодиод. Измерения проводились при $T = 4,2$ К при трёх различных величинах силы тока через светодиод: $I_{сд} = 470, 95, 50$ мкА – кривые 1, 2, 3 соответственно. Для расчёта рассматривался материал с содержанием олова $x = 0,31$, шириной запрещённой зоны $E_g = 0,022$ эВ, равновесным положением уровня Ферми $E_f = 0,013$ эВ (отсчёт энергий вёлся от потолка валентной зоны). Энергетическое положение уровней захвата было определено, как: $E_1 = 17$ мэВ, $E_2 = 19$ мэВ, $E_3 = 15,2$ мэВ, а их концентрация бралась равной $M_1 = 10^{11}$ см⁻³, $M_2 = 10^{10}$ см⁻³, $M_3 = 10^{10}$ см⁻³. Расчёт проводился для различного значения скорости оптической генерации g . На рисунке 4.6 показаны расчётные кривые 4 и 5, в интервал между которыми попадают экспериментальные зависимости. Пунктирная кривая 4: $g = 6 \cdot 10^9$ см⁻³с⁻¹, штрихпунктирная кривая 5: $g = 2 \cdot 10^8$ см⁻³с⁻¹.

Как видно из рисунка, при большей интенсивности освещения (кривая 1), т.е. тока через светодиод, первоначальный спад тока является более резким и происходит за более короткий промежуток времени. Так для кривой 1 спад в e -раз происходит за время $t = 23$ с, для кривой 3 время аналогичного уменьшения составляет уже $t = 127$ с. Максимальный вклад в начальные моменты времени в релаксацию фототока дают свободные электроны в зоне проводимости, которые рекомбинируют со свободными дырками в валентной зоне. По мере уменьшения концентрации свободных электронов и дырок всё большую роль в процессе рекомбинации начинают играть электроны, захваченные на уровни. А, поскольку это вероятностный процесс, то процесс уменьшения тока замедляется. При более низких уровнях освещения (кривая 2 и 3), резкий первоначальный спад тока менее выражен, т.е. меньшее количество свободных электронов в зоне проводимости могут рекомбинировать со свободными дырками в валентной зоне. Из рисунка хорошо видно, что расчётные кривые 4 и 5 качественно согласуются с экспериментальными данными: кривая 4, которая соответствует более высокой скорости генерации (току через светодиод 470 мкА) имеет резкий начальный участок спада тока, в то время как кривая 5, соответствующая расчёту с меньшим уровнем оптической генерации, (ток равен 50 мкА), является более полой.

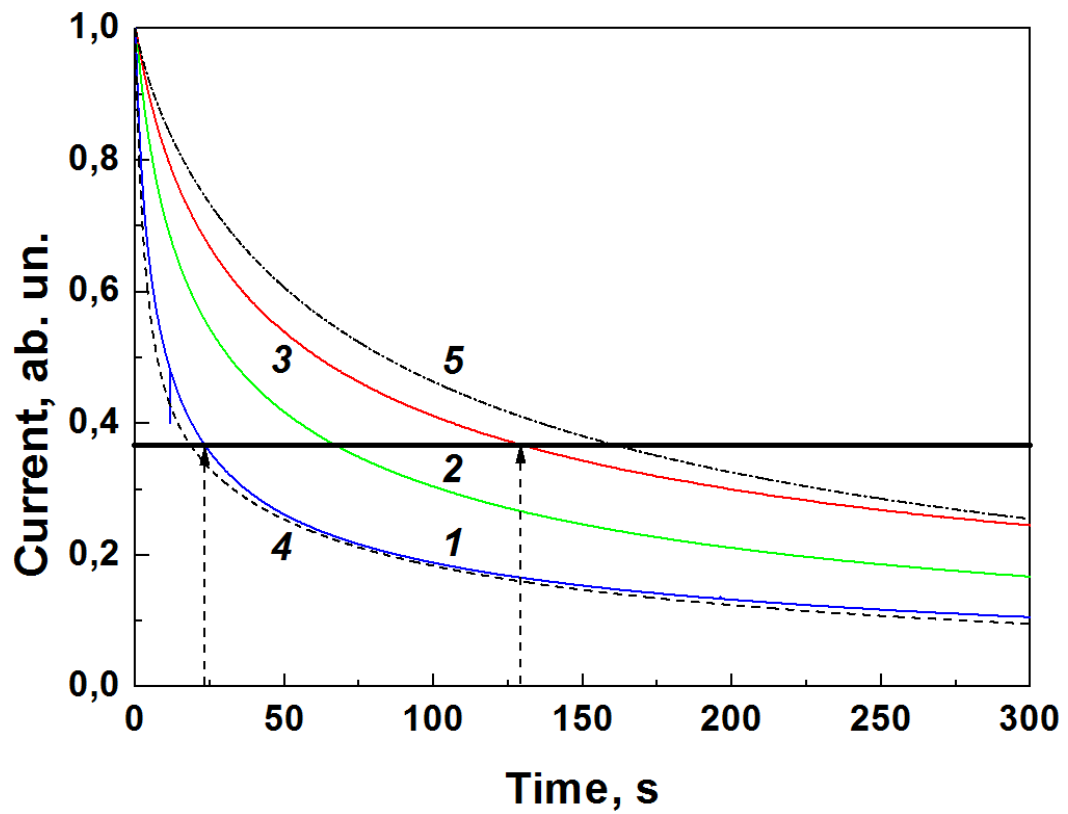


Рисунок 4.6. Кривые релаксации фототока при разной интенсивности освещения при $T = 4,2$ К. Экспериментальные кривые: 1 – $I_{cd} = 470$ мкА; 2 – $I_{cd} = 95$ мкА; 3 – $I_{cd} = 50$ мкА. Расчётные кривые : 4 – $g = 6 \cdot 10^9$ см⁻³с⁻¹, 5 – $g = 2 \cdot 10^8$ см⁻³с⁻¹. Чёрной прямой показан уровень спада кривых в e -раз.

4.5. Выводы к главе 4.

Основной целью проведённых в данной главе расчётов было подтверждение предложенной в главе 2 модели $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ как неупорядоченной структуры. Наибольшей трудностью при обсуждении полученных в этой главе результатов являлось отсутствие данных о холловских параметрах структуры после её перехода в высокоомное состояние из-за невозможности их измерения из-за очень низкой проводимости. Поэтому, расчёты времени жизни излучательной рекомбинации и сравнение полученных результатов с известными литературными данными является хорошим доказательством правильности предлагаемой модели. Из анализа расчётов и экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- Времена релаксации фототока, описанные в различных литературных данных, не соответствуют расчёту времён жизни излучательной рекомбинации прямозонного соединения $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и зависят от состава структур – от ширины запрещённой зоны и собственной концентрации носителей заряда. Установлено, что с увеличением содержания олова время жизни излучательной рекомбинации для собственного полупроводника уменьшается.
- Показано, что причиной несоответствия расчётных времён жизни по п.1 и дырочному характеру фототока, что измерено в эксперименте, может быть наличие в структурах центров захвата электронов, что предполагалось ранее в работе Вула [17].
- Установлено, что наличие даже одного центра захвата существенно влияют на динамику фототока. Показано, что релаксация фототока при излучательной рекомбинации для различного содержания олова и одного центра захвата дают качественное согласие при воздействии на структуру излучения различной интенсивности.

Релаксацию фототока при одном уровне захвата можно описать следующим образом. После включения освещения при собственном поглощении начинает увеличиваться концентрация неравновесных электронов и дырок. Одновременно с этим идёт захват электронов на уровень и рекомбинация электронно-дырочных пар. В стационарном состоянии устанавливается квазиуровень Ферми для электронов, который определяет концентрации электронов, как в зоне проводимости, так и на уровне. Соотношение этих концентраций, или, что то же самое – положение электронного квазиуровня Ферми определяется интенсивностью оптической генерации, концентрацией уровня и его энергетическим расположением, от которого зависит темп термической генерации электронов с уровня в зону проводимости. Так как рекомбинация электронно-дырочных пар зависит от произведения концентрации электронов и дырок в разрешённых зонах, то релаксация фототока должна убыстряться с ростом интенсивности генерации, что следует из расчётов и подтверждено экспериментом.

ГЛАВА 5. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛЕНОК PbSnTe:In С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ОЛОВА В КАЧЕСТВЕ ФОТОПРИЕМНИКОВ

Для определения возможности использования структур на основе эпитаксиальных плёнок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с содержанием олова $x \approx 0,3 - 0,33$ в качестве фотоприёмников дальнего ИК и ТГц диапазонов спектра был проведён ряд экспериментов: освещение источником АЧТ с различной температурой, освещение ЛСЭ с различной длиной волны, исследовано влияние металлических контактов с различной работой выхода. В данной главе приводятся результаты проведённых экспериментов и делается вывод о том, что можно использовать плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с содержанием олова $x \approx 0,30 - 0,33$, полученных методом МЛЭ, в качестве чувствительного материала для ФП дальнего ИК и ТГц-областей спектра. Приводятся экспериментальные данные, подтверждающие наличие уровней захвата в запрещённой зоне.

Результаты, представленные в данной главе были опубликованы в статьях [А1 – А3, А5, А6, А9].

5.1. Определение чувствительности к дальнему ИК и ТГц диапазонам спектра

Для определения чувствительности образцов к дальнему ИК и ТГц диапазонам спектра было проведено несколько экспериментов с использованием АЧТ и ЛСЭ.

Эксперимент по определению чувствительности к дальнему ИК диапазону состоял из нескольких частей. Сначала были проведены эксперименты, в которых образцы освещались белым светом для определения чувствительности к освещению в наших образцах, т.е. в образцах с содержанием олова $x \approx 0,3 - 0,33$. В результате эксперимента было установлено, что образцы обладают чувствительностью к излучению. После этого образцы освещались источником типа АЧТ в широком температурном диапазоне для определения области температур, где наблюдается чувствительность. Затем образцы освещались излучателем АЧТ через узкополосные фильтры для определения чувствительность к конкретным длинам волн. Во всех экспериментах исследовались структуры типа металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ – металл с содержанием олова $x \approx 0,3 - 0,33$. Методом фотолитографии на поверхности структуры были сформированы металлические контакты толщиной 100 – 200 нм, расстояние между контактами составляло $L = 8, 16, 32$ и 64 мкм. Измерения проводились при гелиевой температуре в транспортном сосуде Дьюара при полной экранировке от фонового излучения. Температурные зависимости тока для двух образцов с различным содержанием олова и индия и расстоянием между контактами 32 мкм представлены на рисунке 5.1. Видно, что заметное отличие тока при освещении от тока без освещения наблюдается при температуре образца свыше 25–30 К.

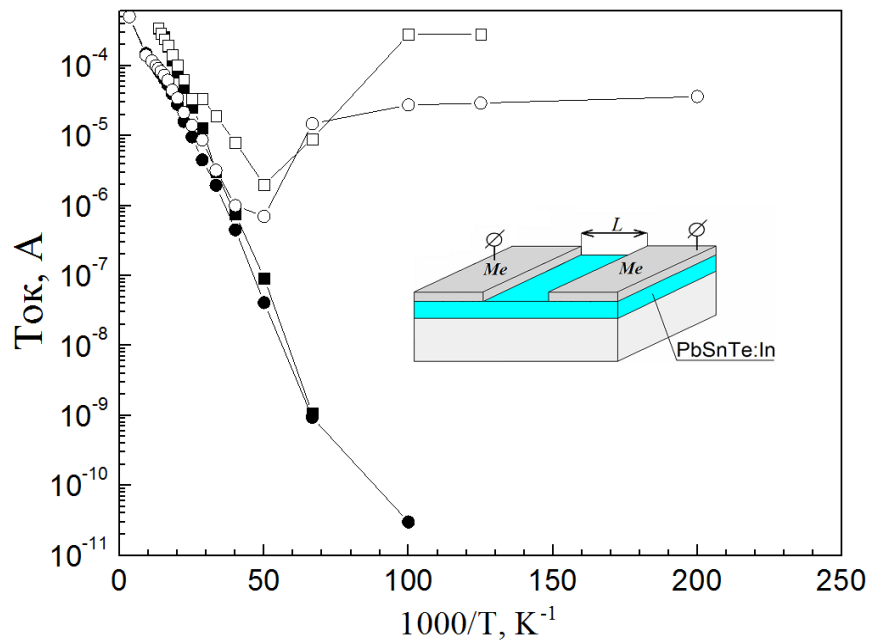


Рисунок 5.1. Температурные зависимости тока для двух образцов с зазором между контактом 32 мкм. Чёрные фигуры – измерения без освещения, белые фигуры – при освещении лампой накаливания. Квадраты – образец с содержанием олова $x = 0,30$, концентрацией индия $N_{In} = 0,8 \%$, кружки – $x = 0,32$, $N_{In} = 0,7 \%$. Напряжение смещения на образце $U_{см} = 0,14$ В.

Во второй группе экспериментов образцы освещались излучателем АЧТ в широком температурном интервале: $T_{АЧТ} = 10 - 170$ К. На рисунке 5.2 представлена зависимость фототока от температуры АЧТ для структуры металл – $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ – металл с проводимостью n -типа с содержанием олова $x = 0,3$ ($E_g = 0,027$ эВ, $\lambda_{кр.} = 45,9$ мкм) и контактами $Ni+Al$. Темновой ток в структуре при гелиевой температуре составляет $I_{dark} = 1 \cdot 10^{-10}$ А при напряжении смещения $U_{см} = 0,14$ В. Как видно из рисунка, при температуре АЧТ $T_{АЧТ} \approx 20$ К фототок достигает значений $I_{ph} = 10^{-5}$ А, а отношение $I_{ph}/I_{dark} = 10^5$. Энергия излучения, которой соответствует максимальная интенсивность излучения при этой температуре, равна (согласно закону Вина):

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hcT}{b} = \frac{4,1 \cdot 10^{-15} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 20}{2,9 \cdot 10^{-3}} = 8,5 \text{ мэВ}, \quad (5.1)$$

где E – энергия фотона, эВ, $h = 4,1 \cdot 10^{-15}$ – постоянная Планка, Эв·с, $c = 3 \cdot 10^8$ – скорость света, м/с, $T = 20$ К – температура излучения, К, λ – максимум длины волны падающего излучения, $b = 2,9 \cdot 10^{-3}$ – постоянная Вина, м·К. Эта энергия меньше ширины запрещённой зоны $Pb_{0,7}Sn_{0,3}Te:In$, следовательно, фототок обусловлен переходом носителей заряда (электронов) с заполненных локализованных центров в зону проводимости. Из рисунка хорошо видно, что по мере увеличения температуры АЧТ до $T_{АЧТ} = 80 - 100$ К наблюдается слабый рост тока. Выше этой температуры происходит резкий рост тока до значений порядка $I_{ph} = 3 \cdot 10^{-4}$ А при температуре АЧТ $T_{АЧТ} = 170$ К, что может быть связано с переходом к собственному поглощению. Наличие фототока при энергии падающих фотонов 8,5 мэВ означает, что равновесный уровень Ферми находится на расстоянии не более 8,5 мэВ, а, скорее всего, существенно ближе к краю зоны проводимости. Это требование хорошо согласуется с тем, что плёнка имеет n -тип проводимости. Действительно, если бы она была p -типа проводимости, то равновесный уровень Ферми располагался бы ближе к валентной зоне, уровни захвата электронов были бы пустыми и фототок не мог бы быть дырочным. Оценка показывает, что при равновесном уровне Ферми, отстоящим от дна зоны проводимости на 3 – 4 мэВ, рассчитанное значение темнового тока $I_{dark} = q \cdot \mu \cdot n \cdot E \cdot S$ не слишком отличается от экспериментально измеренного: $I_{dark} = q \cdot n \cdot \mu \cdot E \cdot S \approx 9 \cdot 10^{-10}$ А, где q – заряд электрона, Кл, $n = Nc \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right)$ – концентрация электронов в зоне проводимости, см⁻³, значение бралось из эксперимента $n = 2,2 \cdot 10^{14}$, μ – подвижность электронов, см²·В⁻¹·с⁻¹, для оценки принималась равной 1000, $E = U \cdot L^{-1}$ – напряжённость, В·см⁻¹, $U = 0,14$ В, $L = 32 \cdot 10^{-4}$ см, $S = d \cdot w$ – площадь сечения протекания тока, см², $w = 1$ мкм – толщина плёнки, $d = 1$ см – ширина контакта.

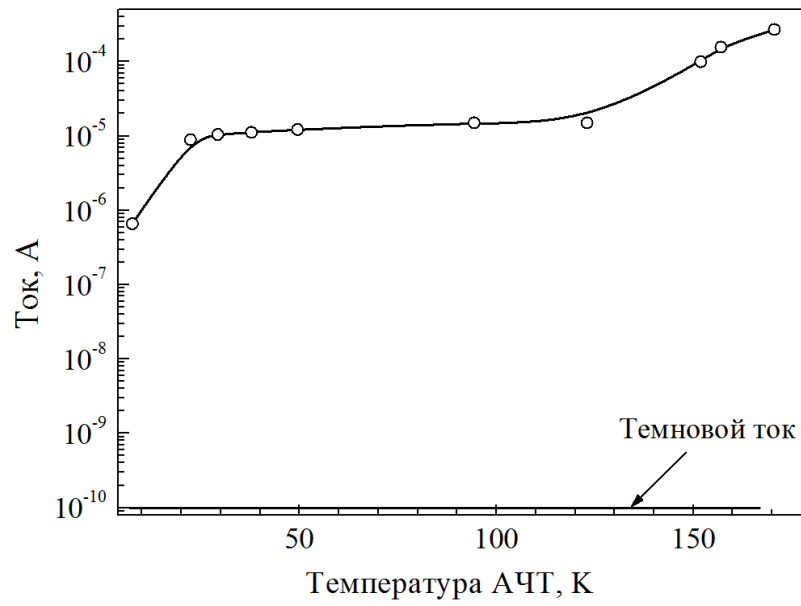


Рисунок 5.2. Зависимость полного (полые кружки) тока через образец от температуры излучения чёрного тела. Чёрная прямая – темновой ток. Напряжение смещение на структуре $U_{см} = 0,14$ В, содержание олова $x \approx 0,3$, концентрация индия $N_{In} \approx 0,8\%$.

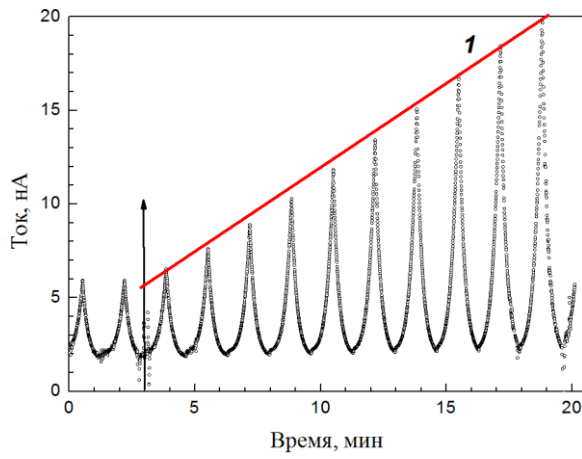
В этом случае энергии фотонов от АЧТ достаточно для осуществления переходов связанных на центре электронов в зону проводимости и появлению фототока при таких низких температурах АЧТ. Дальнейшее увеличение $T_{АЧТ}$ ведёт к возбуждению электронов, находящихся на более низких уровнях и переходит в собственное поглощение.

В следующем эксперименте образцы освещались излучателем АЧТ с заданной температурой через узкополосные фильтры. Характеристики фильтров представлены в таблице 2.2 и на рисунке 2.9 (см. главу 2).

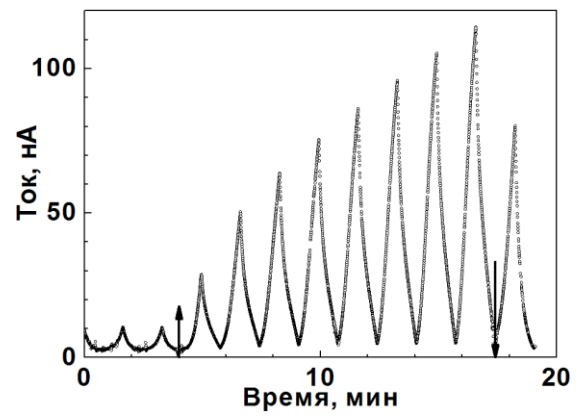
На рисунке 5.3 представлены временные зависимости тока через структуру на основе плёнки $Pb_{0,7}Sn_{0,3}Te:In$ при температуре излучателя АЧТ стабилизированной около трёх различных температур $T_{АЧТ} = 59, 65$ и 75 К через узкополосный фильтр, максимум которого приходится на $33,8$ мкм. Выбор именно этих температур связан с техническими ограничениями в эксперименте. Из рисунков хорошо видно, что по мере увеличения температуры АЧТ изменяется как форма кривых нарастания и спада, так и величина максимального тока. Так, кривая нарастания при температуре АЧТ $T_{АЧТ} = 59$ К можно описать линейной зависимостью (прямая 1 на рисунке 5.3). Видно, что, за время порядка 10 минут, ток возрастает примерно на 10^{-9} А. При увеличении температуры АЧТ рост фототока становится всё более резок и нелинеен, что хорошо видно на кривых для температуры АЧТ $T_{АЧТ} = 75$ К. Также очень сильно возрастает величина фототока. За те же 10 минут происходит рост тока на три порядка до значений около 10^{-6} А. Т.е. за время открытия заслонки отношения фототока к темновому току увеличивается с $I_{\phi}/I_m \approx 10$ раз (при температуре излучателя $T_{АЧТ} = 59$ К) до $I_{\phi}/I_m \approx 500$ раз (при температуре излучателя $T_{АЧТ} = 75$ К). Данный рост можно связать с несколькими факторами. Во-первых, с увеличением температуры излучателя происходит увеличение интенсивности падающего излучения, согласно формуле Планка [88]:

$$r_{\lambda,T} = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \quad (5.2)$$

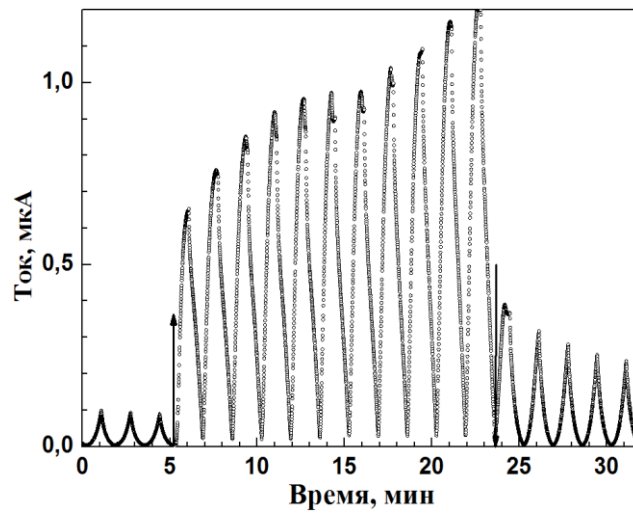
где $r_{\lambda,T}$ – спектральная плотность энергетической светимости, Вт/м³, λ – длина волны, м, T – температура излучателя, К, c – скорость света, м/с, h – постоянная Планка, Дж·с, k – постоянная Больцмана, Дж/К. А, во-вторых, приведённые на рисунке 2.9 (глава 2) характеристики пропускания используемых полосовых фильтров, показывают, что ширина пика на уровне 10% по пропусканию очень широкая, и возможно пропускание как в более коротковолновой, так и более длинноволновой областях спектра. И, в-третьих, рост величины фототока может быть обусловлен длинноволновым сдвигом максимума потока излучения АЧТ при увеличении температуры АЧТ. Основным выводом из этой серии экспериментов можно считать наличие фоточувствительности плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с содержанием олова $x \approx 0,3 - 0,33$ в исследуемом диапазоне длин волн.



59 К



65 К



75 К

Рисунок 5.3. Временные зависимости тока через структуру на основе плёнки $\text{Pb}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{Te}:\text{In}$ для трёх различных температур (59, 65 и 75 К) АЧТ с использованием фильтра, максимум пропускания которого приходится на 33,8 мкм. Стрелками вверх показан момент открытия заслонки, стрелками вниз – момент закрытия заслонки.

Следующим экспериментом по определению чувствительности плёнок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с $x \approx 0,3 - 0,33$ было освещение образцов ЛСЭ с энергией, меньшей ширины запрещённой зоны. Кроме чувствительности, это позволит определить наличие уровней захвата в запрещённой зоне полупроводника. Как было сказано выше для диапазона составов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с $x \approx 0,3 - 0,33$ ширина запрещённой зоны $E_g \approx 0,027 - 0,011$ эВ, теоретическая красная граница фоточувствительности находится в диапазоне $\lambda_{кр.} \approx 45,9 - 112,2$ мкм, соответственно. В качестве источника излучения был использован ЛСЭ, расположенный в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, с двумя фиксированными длинами волн: $\lambda_{ЛСЭ} \approx 141 \pm 0,5$ мкм и $\lambda_{ЛСЭ} \approx 205 \pm 0,5$ мкм ($E \approx 8,8 \pm 0,035$ мэВ и $E \approx 6,0 \pm 0,015$ мэВ). Для определения чувствительности в ТГц излучения использовались структуры типа металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ – металл.

На рисунке 5.4 представлены временные зависимости тока через структуру для $\lambda_{ЛСЭ} \approx 205 \pm 0,5$ мкм для различного напряжения смещения на структуре: $U_{фП} = 25$ мВ, $U_{фП} = 820$ мВ. Из рисунка 5.4 видно, что фототок зависит от напряжения на структуре, и это может быть связано не только с увеличением электрического поля, но и с заполнением уровней захвата вследствие инжекции электронов из контактов. Так, согласно режиму ТОПЗ в присутствии ловушек (см. § 1.2.6 настоящей работы), для напряжения смещения $U_{фП} = 820$ мВ, структура находится в состоянии, когда часть уровней заполнена электронами, и фототок обусловлен выбросом электронов с этих уровней. При малых напряжениях смещения (кривая 1) наличие фототока может быть объяснено тем, что из-за разницы работ выхода (см. таблицу 5.1) между металлом и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ создаётся слой обогащённый электронами, поскольку приложенного напряжения недостаточно для заполнения уровней в запрещённой зоне. Именно этот слой отвечает за наличие тока. Поскольку значение работы выхода для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ неизвестно, то для оценки использовалось значение работы выхода для PbTe $A_{PbTe} = 4.6$ эВ. Именно выбросом электронов в зону проводимости с обогащённых уровней под действием света обусловлен фототок в структуре.

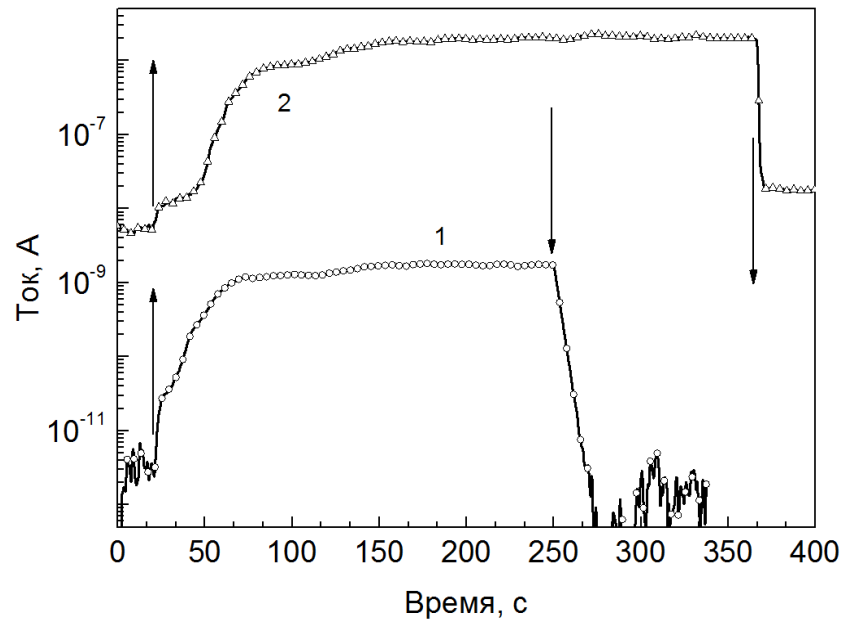
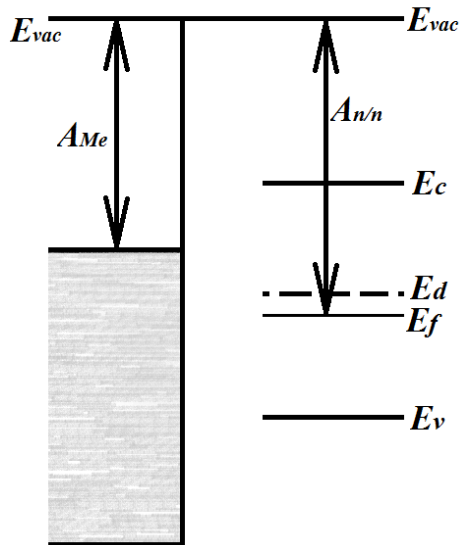
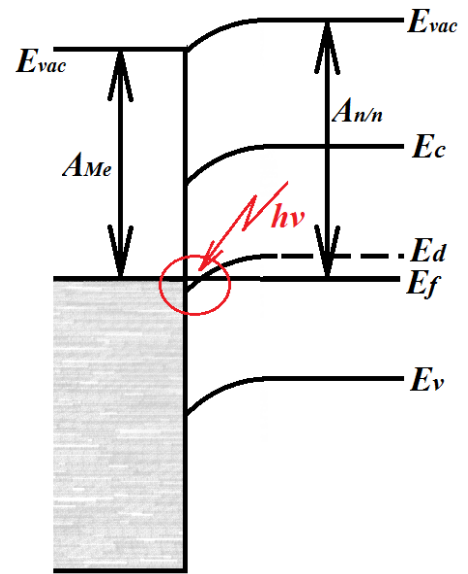


Рисунок 5.4. Временная зависимость тока ФП при открытии и закрытии заслонки. 1 – $U_{ФП} = 25$ мВ, 2 – $U_{ФП} = 820$ мВ. Длина волны ЛСЭ $\lambda_{ЛСЭ} \approx 205 \pm 0,5$ мкм.

Схематично процесс образования обогащённого слоя представлен на рисунке 5.5а и 5.5б. На рисунке 5.5а схематично показана область энергетических зон металл-Pb_{1-x}Sn_xTe:In до контакта. На рисунке: A_{Me} – работа выхода электрона из контакта, $A_{n/n}$ – работа выхода электрона из PbSnTe:In, E_{vac} – уровень вакуума, E_c – дно зоны проводимости, E_v – потолок валентной зоны, E_f – уровень Ферми, E_d – донорный уровень. При контакте происходит смещение уровня Ферми по энергии к общему значению для двух областей и, соответственно, изгиб зон. На рисунке для простоты показан только один донорный уровень в зоне, но надо понимать, что уровней много, но они либо заполнены и энергии падающего излучения достаточно для выброса электрона в зону проводимости, либо пусты. В нашем случае работа выхода из металла меньше работы выхода из Pb_{1-x}Sn_xTe:In, следовательно, зоны изгибаются вниз по энергии (рисунок 5.5б). Кружком отмечена область, где образуется обогащённый электронами слой, с которого при воздействии излучением электроны выбрасываются в зону проводимости. Так же надо понимать, что глубина данного уровня по отношению к зоне проводимости совпадает с энергией падающего излучения, т.е. $|E_c - E_d| \approx hv$.

Таблица 5.1. Работа выхода используемых в эксперименте металлов

Металл	In	Al	Ni+Al
Работа выхода, эВ	3,8	4,25	4,5

Рисунок 5.5а. Схематичное изображение энергетических зон металла и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ до контакта.Рисунок 5.5б. Схематичное изображение энергетических зон области контакта металл- $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$. Кругком отмечена область обогащённая электронами. $h\nu$ - падающее излучение.

A_{Me} – работа выхода электрона из контакта, $A_{n/n}$ – работа выхода электрона из $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$, E_{vac} – уровень вакуума, E_c – дно зоны проводимости, E_v – потолок валентной зоны, E_f – уровень Ферми, E_d – донорный уровень.

5.2. Определение мощности эквивалентной шуму

Для определения МЭШ использовались структуры типа металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ – металл с различными длинами зазора $L = 8, 16, 32, 64$ мкм. Содержание олова в структурах $x \approx 0,32$, концентрация индия около 0,8 ат. %. Освещение проводилось источником АЧТ. Ампер-ваттная чувствительность при освещении источником АЧТ рассчитывалась для стационарного значения тока. Падающий поток излучения при этом рассчитывался по формуле:

$$P = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \frac{A}{\pi \cdot L^2} \cdot \sigma(T_1^4 - T_2^4),$$

где: P – мощность, Вт, d – диаметр выходной диафрагмы излучателя, A – площадь фотоприёмной площадки, L – расстояние от диафрагмы до фотоприёмной площадки; T_1 – температура излучателя; T_2 – температура фотоприёмника. На рисунке 5.5 приведена зависимость ампер-ваттной чувствительности от температуры АЧТ для $L = 32$ мкм.

Измерения шума проводились при помощи селективного усилителя напряжения на частоте 1025 Гц на сопротивлении нагрузки $R_H = 4,45$ МОм. Ширина шумовой полосы усилителя составляла $\Delta f = 20,5$ Гц. Среднеквадратичный шум образца рассчитывался как разность квадратов шумовых напряжений при напряжении смещения $U_{см} = 0,14$ В и $U_{см} = 0$. Среднее значение шумового тока составило $1,9 \cdot 10^{-13}$ А. Рассчитанные на основе измеренных значений ампер-ваттной чувствительности и шума значения обнаружительной способности D^* и МЭШ приведены в таблице 5.2. Состав образца $x = 0,32$. Также в таблице представлены рассчитанные D^* и МЭШ из эксперимента с ЛСЭ $\lambda_{ЛСЭ} \approx 141 \pm 0,5$ мкм. Падающая на структуру мощность излучения была примерно равна $P_{ЛСЭ} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Вт.

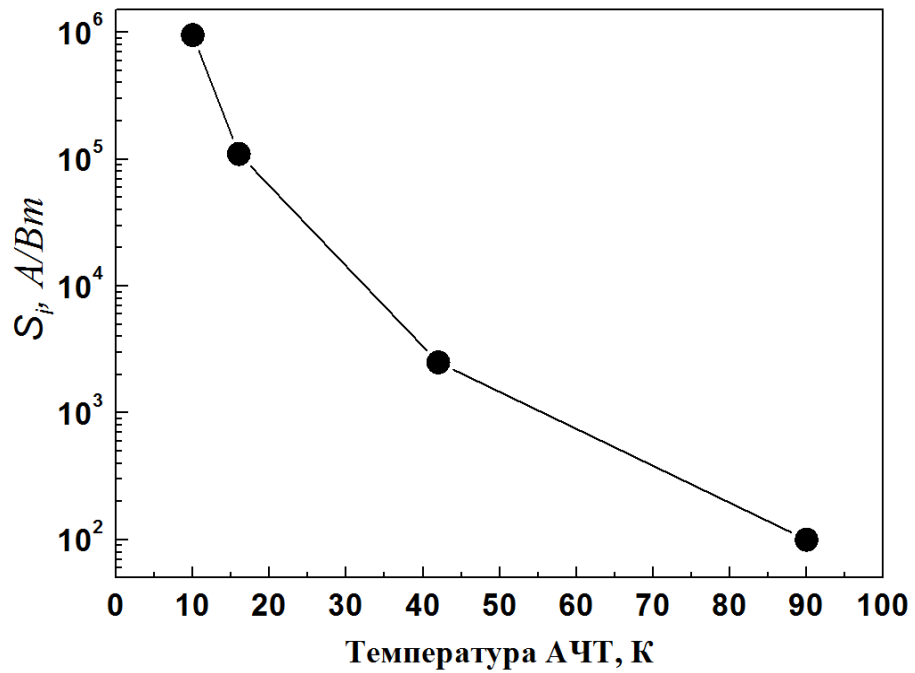


Рисунок 5.5. Зависимость ампер-ваттной чувствительности структуры металл – $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ – металл состава $x = 0,32$ с содержанием индия 0,8 ат.% от температуры АЧТ. Напряжение смещения на образце $U_{см} = 0,14$ В.

Таблица 5.2. Обнаружительная способность и МЭШ структур металл – $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ – металл состава $x = 0,32$ с содержанием индия 0,8 ат.%.

Температура АЧТ, К	Обнаружительная способность D^* , см·Гц ^{1/2} /Вт	МЭШ, Вт/Гц ^{1/2}
15	$8.2 \cdot 10^{16}$	$3.1 \cdot 10^{-19}$
42	$1.2 \cdot 10^{15}$	$2.1 \cdot 10^{-17}$
90	$6.4 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{-16}$
$141 \pm 0,5$ мкм	10^8	$5 \cdot 10^{-9}$

Приведённые результаты показывают, что плёнки PbSnTe:In обладают свойствами необходимым для создания ФПУ для дальнего ИК и ТГц диапазонов длин волн. Сравнение полученных параметров $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с представленными в работах [Аб, 89] характеристиками ФПУ для длин волн 20 – 200 мкм на основе различных материалов таких, как примесные германий, кремний и сверхпроводники, показало, что основным преимуществом ФПУ на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ является его универсальность, т.е. чувствительность в широком диапазоне длин волн от 20 до 500 мкм [согласно различным литературным данным, например, 11 – 13, 21 – 29]. Таким образом, изменяя напряжение, приложенное к чувствительной области, возможно менять предел чувствительности ФПУ. Для длин волн больше 30 мкм преимуществом ФПУ на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ является рабочая температура ФПУ (до 10 К), которая выше температуры работы ФПУ на основе примесных германия и кремния (2 – 7 К), а также сверхпроводников (доли кельвина). Для области длин волн до 30 мкм преимуществом ФПУ на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ является рекордные величины МЭШ. И, наконец, использование технологии МЛЭ позволяет совместить создание ФПУ на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с развитой кремниевой технологией.

5.3. Влияние материала инжектирующих контактов на ВАХ плёнок

К моменту начала работы над диссертацией отсутствовали данные, которые бы учитывали реальную структуру контактов к чувствительной области $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$. Например, в работе [29] считалось, что резервуар электронов при инжекции неограничен. Однако, реальная структура и тип контактов могут играть существенную роль, определяя распределение потенциала как вблизи катода, так и вблизи анода, и оказывать влияние на протекание тока и на вид ВАХ. Поэтому в диссертации были проведены исследования по определению роли различных металлических контактов на ВАХ структур.

Измерения ВАХ были проведены на структурах с тремя типами контактов из разных металлов и разной длиной чувствительной области $L = 8, 16, 32, 64$ мкм. В качестве контактов использовались: алюминий, индий и алюминий с подслоем никеля. На рисунке 5.6а приведены ВАХ без освещения для 4-х зазоров структуры $\text{Al} - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In} - \text{Al}$. В целом, полученные зависимости описываются в рамках теории токов, ограниченных пространственным зарядом. При малых напряжениях наблюдаются участки ВАХ, которые аппроксимируются линейной зависимостью, а затем и квадратичной зависимостью тока от напряжения (показано на рисунке 5.6б). При дальнейшем росте напряжения наблюдается быстрое нарастание тока на 5 – 6 порядков, а потом – снова квадратичная зависимость.

Начальный линейный участок соответствует току, создаваемому термически-возбужденными электронами с очень мелких ловушек (согласно [64]). Следующий за ним квадратичный участок соответствует интенсивному захвату носителей заряда инжектированных из контакта в плёнку на ловушки в запрещённой зоне. По мере заполнения последних наблюдается быстрый рост тока и при напряжении равном напряжению полностью заполненных ловушек на ВАХ наблюдается резкий рост тока. При высоких напряжениях кривая переходит в квадратичный закон, соответствующий полному заполнению ловушек.

На рисунке 5.7 показаны ВАХ для трёх структур с разными металлами, но с одинаковым зазором 32 мкм. Видно, что общая форма кривых соответствует теории ТОПЗ, однако имеются заметные различия. Так, ВАХ структур с контактами из In и Al сдвинуты по оси напряжений, но переход к квадратичной зависимости тока от напряжения наблюдается для всех трёх структур при одном токе – около 10 мА. ВАХ структуры с контактом Ni+Al отличается от них по форме: ток резко возрастает при напряжении около 50 мВ от значений меньших, чем 1 пА, и пересекает зависимость тока структуры с In. Для всех структур не выполняется соотношение для токов и ширины зазора, соответствующее теории ТОПЗ.

Если предположить, что весь объем плёнки, а также локализованные состояния имеют одинаковые параметры (равновесные концентрации носителей заряда, подвижность, диэлектрическая проницаемость, энергетическое положение и концентрация состояний), то наблюдаемые ВАХ говорят о том, что сдвиг по оси напряжений связан с падением потенциала на элементе цепи, последовательно включённом по отношению к структуре. Действительно, если принять за действительное падение напряжение на структуре с контактами из Al, то заряд, инжектируемый из контактов и равный произведению ёмкости на напряжение на высокоомном слое, оказывается значительно больше, чем для структур с контактами из индия и никеля, чего не может быть для одной и той же плёнки. Для выяснения справедливости предположения измеренное напряжение на структуре с Al было уменьшено в 6 раз при токе перехода к безловушечному режиму. Результаты показаны врезке к рисунку 5.7. Как видно из рисунка, ВАХ структур с Al и с In совпадают с хорошей точностью в деталях друг с другом, но отличаются от ВАХ структуры с Ni+Al.

Из рассмотрения экспериментальных ВАХ без освещения видно, что переход к режиму полного заполнения ловушек для структуры с контактами Ni+Al наблюдается при меньших напряжениях, чем для структуры с контактами из Al, т.е. при одном и том же напряжении менее ~ 0,8 В заполнение ловушек электронами у первой структуры выше, чем у второй. Это означает, что фототок при освещении АЧТ с низкой температурой может вызывать фототок в структуре с контактами Ni+Al больший, чем в структуре с контактами из Al.

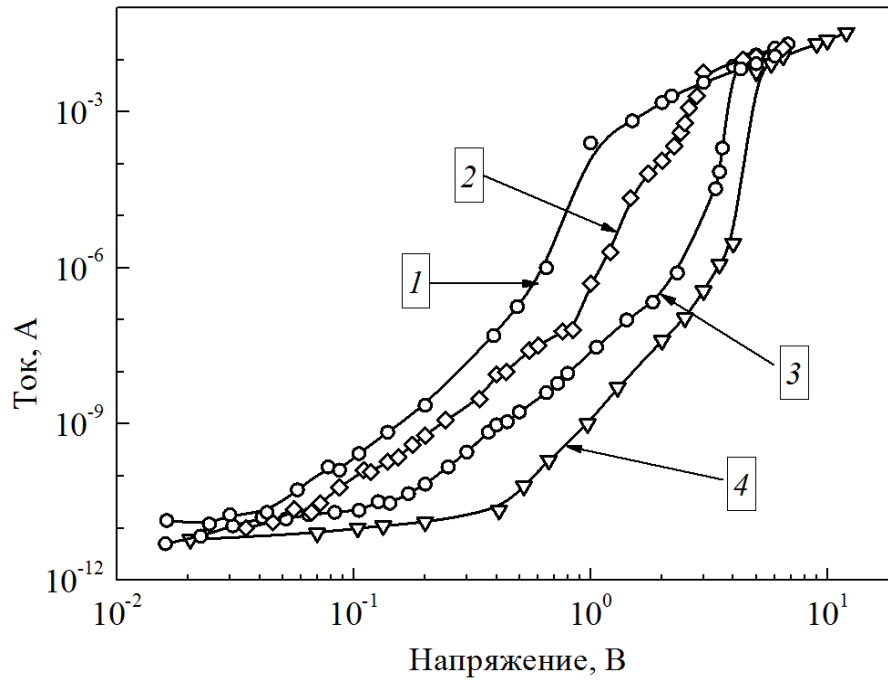


Рисунок 5.6а. ВАХ структур с алюминиевыми контактами для разных зазоров между контактами. Цифрами обозначены величины зазоров: 1 – 8 мкм, 2 – 16 мкм, 3 – 32 мкм, 4 – 64 мкм [А3].

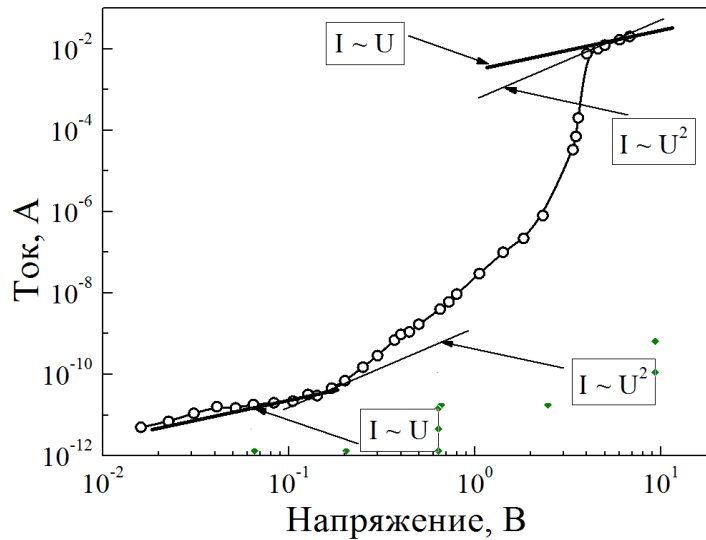


Рисунок 5.6б. ВАХ структур с алюминиевыми контактами для зазора между контактами 32 мкм. Показаны линейная и квадратичная зависимости в области напряжений до и после заполнения ловушек.

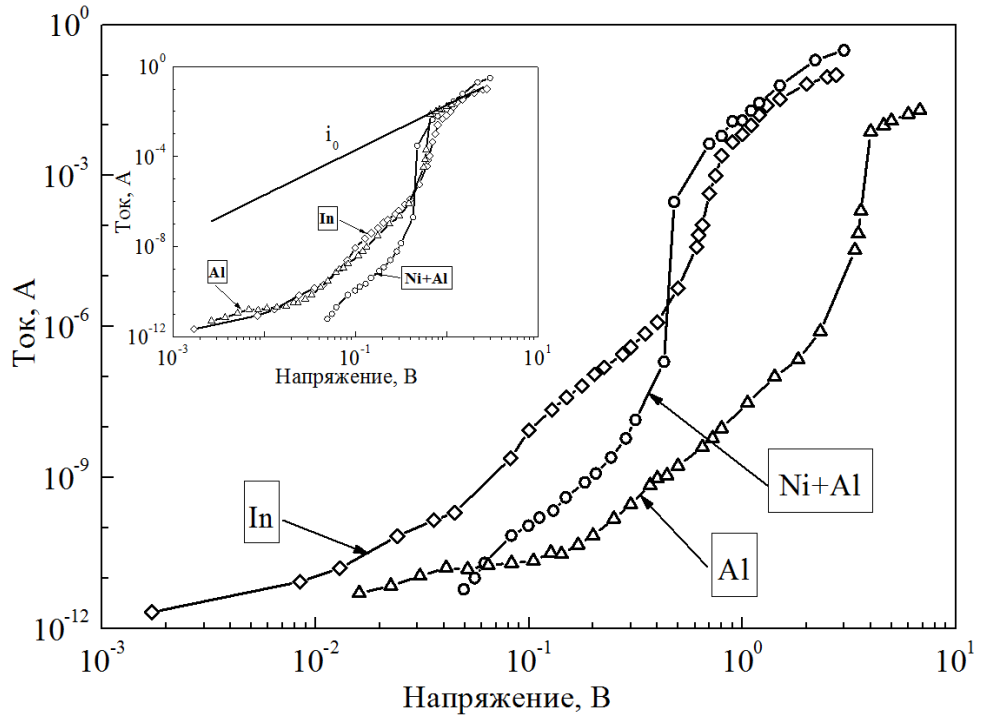


Рисунок 5.7. ВАХ структур с зазором 32 мкм и контактами из различных материалов, где: 1 – In, 2 – Al, 3 – Ni+Al. Во врезке ВАХ структуры с контактами из Al с уменьшенным в 6 раз напряжением, i_0 – расчётное значение тока в образце с теми же параметрами, что в реальной плёнке, но без ловушек [A3].

Можно ожидать, что и фототок будет разным для структур с различными металлическими контактами. Была измерена зависимость фототока (рисунок 5.8) от температуры излучателя типа АЧТ, размещённым в вакуумированной полости и снабжённым выходным окном из полипропилена, расположенным вблизи образцов. Как видно из рисунок 5.8, наблюдаются следующие отличия в поведении зависимостей фототока для структур с контактами из Ni+Al и контактами из Al:

- ток для структуры с Ni+Al в области $T_{АЧТ} = 30 - 100$ К примерно на три порядка больше, чем для структуры с Al;

- нарастание тока при $T_{АЧТ} > 100$ К для структуры с Ni+Al, меньше, чем для структуры с Al, так что токи в температурной области $T_{АЧТ} > 150$ К отличаются между собой для этих структур только на порядок.

Вместе с тем форма зависимости тока похожа: имеется область насыщения (или слабого роста) при изменении $T_{АЧТ}$ от 30 до 110 – 120 К с последующим сильным (особенно для структуры с Al) ростом тока.

Возникновение фототока (рисунок 5.8) при $T_{АЧТ} < 20$ К определяется переходами электронов из локализованных состояний в зону проводимости. Действительно, ширина запрещённой зоны исследуемых образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с $x = 0,3$ равна $E_g = 0,027$ эВ, что соответствует длинноволновому краю собственного поглощения около 46 мкм. При низких температурах излучателя ($T_{АЧТ} \leq 20$ К) интенсивность излучения в области 40 мкм значительно ниже, чем в более длинноволновой области. Фоточувствительность при этих температурах с большой вероятностью будет определяться примесными состояниями в запрещённой зоне. С увеличением температуры коротковолновый край спектра АЧТ сдвигается в сторону меньших длин волн [88] и увеличивается по интенсивности во всем диапазоне длин волн (так, при температуре АЧТ $T_{АЧТ} = 10$ К спектральная плотность излучения $r_{\lambda,T} = 10^{-20}$ Вт/м³ уже при $\lambda = 17$ мкм, для $T_{АЧТ} = 77$ К $r_{\lambda,T} = 10^{-20}$ Вт/м³ при $\lambda = 3,7$ мкм, а при $\lambda = 17$ мкм $r_{\lambda,T} = 4,4 \cdot 10^{-7}$ Вт/м³ для $T_{АЧТ} = 77$ К). По примесным переходам происходит насыщение или слабый рост тока (рисунок 5.8) в диапазоне температур от 30 до 110 – 120К, связанные с истощением по электронам уровней, с которых происходят переходы. С дальнейшим ростом температуры АЧТ преобладающими становятся переходы в собственной области поглощения. Различие в величине фототока для двух структур с контактами из разных металлов при одном и том же внешнем напряжении смещения может быть связано, как было сказано выше, как с разным энергетическим распределением локализованных центров, так и с разным значением потенциала, падающем на собственном объёме $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ в этих двух случаях.

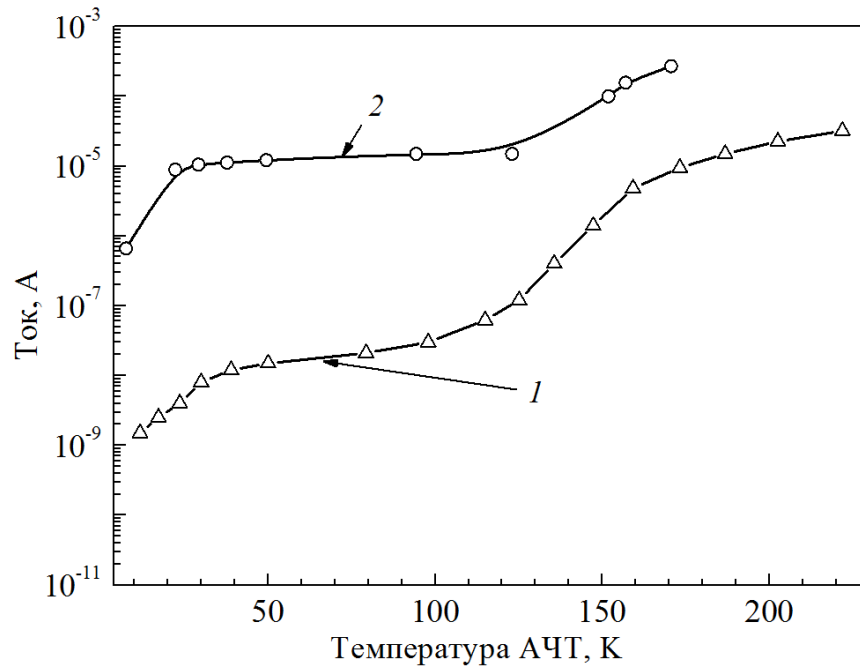


Рисунок 5.8. Зависимость фототока от температуры АЧТ для структур с контактами из различных металлов: 1 – Al, 2 – Ni+Al [A3].

5.4. Выводы к главе 5

Исследование фоточувствительности образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с содержанием олова $x \approx 0,30 - 0,33$ и содержанием индия $0,8 - 1,2$ ат.% в зависимости от длины волны падающего излучения и от материала контактов позволило сделать следующие выводы:

- Плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с содержанием олова $x = 0,30 - 0,33$ обладают чувствительностью в температурном интервале АЧТ от ~ 10 до ~ 180 К (максимум излучения, согласно закону Вина, на длинах волн от $\lambda_{\text{max}} \approx 290$ мкм до $\lambda_{\text{max}} \approx 16$ мкм).

- Установлено наличие двух механизмов, определяющих чувствительность плёнок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ в разных диапазонах длин волн. Первый механизм соответствует переходам с примесных уровней в зону проводимости и определяет фоточувствительность при низких температурах АЧТ (для состава $\text{Pb}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{Te:In}$ с $E_g = 0,027$ эВ при температуре излучателя $T = 62$ К и ниже). Второй механизм соответствует фундаментальному поглощению, и фототок обусловлен возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости.

- Наличие чувствительности в широком интервале длин волн показывает, что в запрещённой зоне существуют не дискретные уровни индия, а примесные зоны с различной глубиной залегания.

- Максимальное значение обнаружительной способности по интегральному источнику излучения типа АЧТ, полученное при напряжении смещения на образцах $U_{\text{см}} = 0,14$ В и температуре $T_{\text{АЧТ}} = 15$ К, составило $D^* = 8,2 \cdot 10^{16}$ см \cdot Гц $^2 \cdot$ Вт $^{-1}$, что соответствует МЭШ = $3,1 \cdot 10^{-19}$ Вт \cdot Гц 2 .

- Показано, что замена металла контакта индия на алюминий сопровождается сдвигом ВАХ по напряжению, что обусловлено изменением работы выхода металлов, при этом плотность энергетически активных ловушек на границе металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ существенно не изменяется. Использование контакта Ni+Al не приводит к сдвигу ВАХ по напряжению (по сравнению со структурой In – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ – In), но существенно изменяет форму ВАХ, что объясняется изменением плотности электрически активных ловушек на границе Ni – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$.

- Плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с содержанием олова $x \approx 0,30 - 0,33$ могут быть использованы в качестве высокочувствительных приёмников дальнего ИК (фундаментальное поглощение) и ТГц (примесное поглощение) излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты настоящей диссертационной работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Впервые методом локального легирования индием были получены образцы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с содержанием олова $x \approx 0,30 - 0,33$, в которых наблюдается переход в высокоомное состояние при понижении до гелиевой температуры, причём установлено, что минимальная концентрация носителей заряда зависит от состава нелегированного образца и от концентрации введённого индия. При использовании этого метода получены $p^+ - i - p^+$ -структуры ($p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} - i - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In} - p^+ - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ -структуры).

2. Разработана модель энергетического строения запрещённой зоны $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с учётом наличия локальных уровней и примесных зон, основанная на положениях теории неупорядоченных систем и на представлениях о спонтанной диссоциации нейтральной примеси, механизмах внедрения индия в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, а также на имеющихся экспериментальных данных.

3. С использованием развитой модели были проведены расчёты температурной зависимости положения уровня Ферми, рассчитаны температурные зависимости концентрации носителей заряда при различной концентрации введённого индия. Показано, что при концентрации индия $C_{In} \leq 0,1 \%$ в плёнках $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x \approx 0,30 - 0,33$ концентрация носителей заряда не зависит от температуры, а при $C_{In} \approx 0,1 - 2,0 \%$ концентрация носителей заряда уменьшается при изменении температуры от комнатной до гелиевой.

4. Проведённые расчёты и сравнение с экспериментом показывают, что при легировании индием в запрещённой зоне $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x \approx 0,30 - 0,33$ образуется система примесных уровней и не исключено образование примесных зон.

5. Установлено, что с увеличением содержания олова время жизни излучательной рекомбинации для собственного полупроводника уменьшается. Динамика фототока определяется наличием центров захвата для электронов. На основе проведённых расчётов показано, что релаксация фототока при излучательной рекомбинации для различного содержания олова и одного центра захвата дают качественное согласие при воздействии на структуру излучения различной интенсивности.

6. Плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с содержанием олова $x = 0,30 - 0,33$ обладают чувствительностью в температурном интервале АЧТ от 10 до 180 К (максимум излучения, согласно закону Вина, на длинах волн от $\lambda_{\text{max}} = 290$ мкм до $\lambda_{\text{max}} = 16$ мкм). Установлено наличие двух механизмов, определяющих чувствительность плёнок $\text{PbSnTe}:\text{In}$ в разных диапазонах длин волн. Первый механизм соответствует переходам с примесных уровней в зону проводимости и определяет фоточувстви-

тельность при низких температурах АЧТ (для состава $\text{Pb}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{Te:In}$ с $E_g = 0,027$ эВ при температуре излучателя $T = 62$ К и ниже). Второй механизм соответствует фундаментальному поглощению, и фототок обусловлен возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости.

7. Плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ с содержанием олова $x = 0,30 - 0,33$ могут быть использованы в качестве высокочувствительных приёмников дальнего ИК (фундаментальное поглощение) и ТГц (примесное поглощение) излучения. Максимальное значение обнаружительной способности по интегральному источнику излучения типа АЧТ, полученное при напряжении смещения на образцах $U_{см} = 0,14$ В и температуре $T_{АЧТ} = 15$ К, составило $D^* = 8,2 \cdot 10^{16}$ см \cdot Гц $^{-2} \cdot$ Вт $^{-1}$, что соответствует МЭШ = $3,1 \cdot 10^{-19}$ Вт \cdot Гц $^{-2}$.

8. Показано, что замена металла контакта индия на алюминий сопровождается сдвигом ВАХ по напряжению, что обусловлено изменением работы выхода металлов, при этом плотность энергетически активных ловушек на границе металл – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ существенно не изменяется. Использование контакта Ni+Al не приводит к сдвигу ВАХ по напряжению (по сравнению со структурой In – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ – In), но существенно изменяет форму ВАХ, что объясняется изменением плотности электрически активных ловушек на границе Ni – $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выполнение данной работы было бы невозможно без помощи и поддержки коллег, которым автор выражает искреннюю благодарность. Автор выражает благодарность Шумскому Владимиру Николаевичу, который инициировал исследование $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с составом большим по сравнению с встречающимся ранее в литературе, за огромное терпение и помощь в течение всего времени написания диссертации, Климову Александру Эдуардовичу за ценные идеи и указания в постановке экспериментов, Супруну Сергей Петровичу за ценные указания в обсуждении экспериментальных данных и выращиванию буферных слоёв, Акимову Алексею Николаевичу за выращивание нелегированных эпитаксиальных плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$, Антоненко Алевтине Ивановне за химическую обработку поверхностей, Молодцовой Екатерине Леонидовне, Шерстяковой Валентине Николаевне, Пашину Николаю Сергеевичу, Эпову Владимиру Станиславовичу за помощь в проведении экспериментов, Арисову Владимиру Васильевичу, Плеханову Александру Владимировичу за изготовление оправок, держателей и масок для экспериментов, Качановой Марине Михайловне за помощь в создании образцов, Кожухову Антону Сергеевичу за измерения на АСМ, Кучумову Борису Максимовичу за проведение экспериментов с EDX, Тыщенко Иде Евгеньевне за проявленное терпение и ценные замечания.

Отдельная глубокая благодарность научному руководителю, советнику РАН, Неизвестному Игорю Георгиевичу.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК

- A1 Приёмники излучения в терагерцовом диапазоне на основе плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ / А.Н. Акимов, Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, И.Г. Неизвестный, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский, В.С. Эпов // Автометрия. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 86–92.
- A2 Перспективы применения твёрдых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с $x > 0.3$ для фотоприемников с расширенным спектральным диапазоном чувствительности / А.Н. Акимов, Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, И.Г. Неизвестный, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский // Микроэлектроника. – 2013. – Т. 42, вып. 2. – С. 83–87.
- A3 Влияние материала инжектирующих контактов на ВАХ плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ / А.Н. Акимов, Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, И.Г. Неизвестный, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский // Микроэлектроника. – 2013. – Т. 42. – № 2. – С. 88–92.
- A4 Твёрдый раствор $PbSnTe:In$ – уровни захвата, гальваномагнитные свойства и ТГц фоточувствительность / Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, В.Н. Шумский, В.С. Эпов // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50, вып. 12. – С. 1662–1668.
- A5 Ищенко Д.В. Исследование особенностей ВАХ плёнок $PbSnTe:In$ в магнитном поле в режиме инжекции из контактов / Д.В. Ищенко, В.С. Эпов // Автометрия. – 2016. – Т. 52. – № 5. – С. 26–30.
- A6 Приёмное устройство радиолокатора дальнего ИК-и ТГц-диапазона / Е.М. Ильин, Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, Н.С. Пашин, А.И. Полубехин, С.П. Супрун, Е.В. Федосенко, А.Г. Черевко, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский // Вестник СибГУТИ. – 2016. – № 3. – С. 176–191.
- A7 Ищенко Д. В. Разработка методики локального легирования и коррекции проводимости эпитаксиальных слоёв $PbSnTe$ путём диффузии индия из поверхностных нанометровых плёнок / Д. В. Ищенко, Б. М. Кучумов // Микроэлектроника. – 2017. – Т. 46. – № 4. – С. 301–304.
- A8 Ищенко Д.В. Излучательная рекомбинация, захват носителей заряда на ловушки и релаксация фототока в $PbSnTe:In$ с составом вблизи инверсии зон / Д.В. Ищенко, И.Г. Неизвестный // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52, вып. 7. – С. 694–698.
- A9 Особенности протекания фототока в инжекционных структурах на основе плёнок $PbSnTe:In$ / Д.В. Ищенко, И.Г. Неизвестный, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова // Микроэлектроника. – 2018. – Т. 47. – № 4. – С. 3–6.

Тезисы докладов и труды конференций

A10 Исследование гальваномагнитных и фотоэлектрических свойств твёрдых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ в зависимости от содержания олова / А.Н. Акимов, А.Э. Климов, Д.В. Ищенко, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский // Российская конференция и школа по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоэлектроники «Фотоника 2011», август 22–26. – Новосибирск, Россия, 2011. – С. 108.

A11 Влияние материала инжектирующих контактов на ВАХ пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ / А.Н. Акимов, Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский // XXII Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 2012, май 22 – 25. – Москва, Россия, 2012. – С. 57–59.

A12 Перспективы применения твёрдых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с $x > 0,3$ для фотоприемников с расширенным спектральным диапазоном / А.Н. Акимов, Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский // XXII Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 2012, май 22 – 25. – Москва, Россия, 2012. – С. 190–191.

A13 Ищенко Д.В. Чувствительность плёнок $PbSnTe:In$ в зависимости от температуры излучателя / Д.В. Ищенко // Материалы международной научно-технической конференции INTERMATIC-2012, декабрь 3 – 7. – Москва, Россия, 2012. – Ч. 2. – С. 114–117.

A14 Ищенко Д.В. Влияние температуры излучателя на чувствительность плёнок $PbSnTe:In$ / Д.В. Ищенко // Материалы 51-й международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс - 2013», апрель 12 – 18. – Новосибирск, Россия, 2013. – С. 30.

A15 Время жизни носителей заряда в твёрдом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированного индием, в области состава $x \approx 0,3 \div 0,33$ / Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, В.Н. Шумский // XI Российская конференция по физике полупроводников, 2013, сентябрь 19 – 20. – Санкт-Петербург, Россия, 2013. – С. 166.

A16 Temperature Resolution of $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ -based photosensing film structure under illumination with blackbody radiation / Denis V. Ishchenko, Alexander E. Klimov, Igor G. Neizvestny, Nikolay S. Paschin, Valentina N. Sherstyakova, Vladimir N. Shumsky // 15th international conference on micro/nanotechnologies and electron devices EDM 2014, June 30 – July 5. – Russia, Altai, 2014. – Pp. 85–89.

A17 Investigation of Photoelectrical Properties of $PbSnTe$ Doped with Indium with Tin Content $x = 0.3 - 0.33$ [Электронный ресурс] / Denis Ishchenko, Aleksey Akimov, Aleksander

Klimov, Igor Neizvestny, Nikolay Paschin, Valentina Sherstyakova, Vladimir Shumsky // 32nd International conference on the Physics of semiconductors, 10-17 August 2014. – Texas, USA, 2014. – Режим доступа: <http://www.icps2014.org/program/> (дата обращения: 01.10.2014).

A18 Спектральная чувствительность пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с $x > 0.3$ / А.Н. Акимов, Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский // Труды XVIII международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника», 2014, март 10–14. – Нижний Новгород, 2014. – С. 487–488.

A19 Плёнки $PbSnTe:In$ для сверхдального ИК (свыше 30 мкм) и ТГц диапазонов / А.Н. Акимов, Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский, В.С. Эпов // XXIII Международная научно-техническая конференция, школа молодых специалистов и выставка по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 28-30 мая, 2014 : труды. – Москва, Россия, 2014. – С. 170–172.

A20 Структуры n-i-p, p-i-p, n-i-p на основе эпитаксиальных плёнок $PbSnTe:In$: изготовление и свойства / А.Н. Акимов, Д.В. Ищенко, Н.С. Пашин, С.П. Супрун, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский // Тезисы Российской конференции по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники (Фотоника 2015), 12-16 октября 2015. – Новосибирск, 2015. – С. 108.

A21 Особенности ВАХ пленок $PbSnTe:In$ в режиме инжекции из контактов и ограничения тока пространственным зарядом в магнитном поле: эксперимент и расчет / А.Н. Акимов, Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, И.Г. Неизвестный, В.Н. Шумский, В.С. Эпов // Тезисы XII Российской конференции по физике полупроводников, 21 – 25 сентября 2015. – Звенигород, 2015. – С. 166.

A22 Термостимулированные токи в $PbSnTe:In$ при заполнении центров захвата освещением и инжекцией из контактов / А.Н. Акимов, Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, И.Г. Неизвестный, В.Н. Шумский, В.С. Эпов // Тезисы XII Российской конференции по физике полупроводников, 21 – 25 сентября 2015. – Звенигород, 2015. – С. 332.

A23 Фотопроводимость плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с $x \geq 0.3$ вблизи области собственного поглощения / Д.В. Ищенко, А.Э. Климов, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский // Материалы XX международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника». – 2016. – Т. 2. – С. 596 – 597.

A24 Planar Barrier Structures Based on Thin Films of $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ for the Far IR Photodetector: Preparation and Properties / Alekey N. Akimov, Denis V. Ishchenko, Alexander E. Klimov, Nikolay S. Paschin, Andrey S. Tarasov, Valentina N. Sherstyakova // 18th international conference on micro/nanotechnologies and electron devices EDM 2017, June 29 – July 3. – Russia, Altai, 2017. – Pp. 30 – 33.

A25 Features of Photoconductivity of PbSnTe:In Films Under the Variable Illumination/ Alekey N. Akimov, Denis V. Ishchenko, Alexander E. Klimov, Nikolay S. Paschin, Artem N. Papantopulo, Valentina N. Sherstyakova // 18th international conference on micro/nanotechnologies and electron devices EDM 2017, June 29 – July 3. – Russia, Altai, 2017. – Pp. 18 – 21.

A26 Фотопроводимость в *p-i-p* структурах на основе плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ при межзонном возбуждении / А.Э. Климов, Д.В. Ищенко, Н.С. Пашин, В.Н. Шерстякова // XIII Российская конференция по физике полупроводников, РКФП-2017, 2–6 октября. – Россия, Екатеринбург, 2017. – С. 304.

A27 Климов А.Э. Исследование электрофизических свойств эпитаксиальных слоёв твёрдого раствора PbSnTe при введении индия / А.Э. Климов, Д.В. Ищенко, С.П. Супрун // XIII Российская конференция по физике полупроводников, РКФП-2017, 2–6 октября. – Россия, Екатеринбург, 2017. – С. 415.

A28 The effect of surface on conductivity of PbSnTe:In/BaF₂ topological crystalline insulator in space charge limited regime / A.E. Klimov, A.N. Akimov, V.S. Epov, E.V. Fedosenko, D.V. Ishchenko, N.S. Paschin, V.N. Sherstyakova, O.E. Tereshchenko // Proceeding of The fourth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials ASCONANOMAT 2018, September 23 – 28. – Russia, Vladivostok, 2018. – Pp. 82 – 83.

A29 The effect of chemical treatment on properties of thin films of PbSnTe:In topological crystalline insulator / A.N. Akimov, V.S. Epov, E.V. Fedosenko, D.V. Ishchenko, A.E. Klimov, N.S. Paschin, V.N. Sherstyakova, S.P. Suprun, O.E. Tereshchenko // Book of abstracts of 9th International conference on materials science and condensed matter physics MSCMP 2018, September 25 – 28. – Moldova, Chisinau, 2018. – Pp. 108.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimmock J.O. Band structure and laser action in $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ / J.O. Dimmock, I. Melngailis, A.J. Strauss // *Physical Review Letters*. – 1966. – Vol. 16. – No. 26. – Pp. 1193–1196.
2. Strauss A.J. Inversion of conduction and valence bands in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloys / A.J. Strauss // *Physical Review*. – 1967. – Vol. 157. – No. 3. – Pp. 608–611.
3. Anderson W.W. Gain-frequency-current relation for $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ double heterostructure lasers / W.W. Anderson // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1977. – Vol. QE-13. – No. 7. – Pp. 532–543.
4. Thermal limitations in PbSnTe detectors / L.H. DeVaux, H. Kimura, M.J. Sheets, F.J. Renda, J.R. Balon, P.S. Chia, A.H. Lockwood // *Infrared Physics*. – 1975. – Vol. 15. – Pp. 271–277.
5. Performance of PbSnTe diodes at moderately reduced backgrounds / L.H. DeVaux, H. Kimura, D.M. Randall, F.J. Renda, J.R. Balon, P.S. Chia, A.H. Lockwood // *Infrared Physics*. – 1975. – Vol. 15. – Pp. 279–285.
6. Planar $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ photodiode array development at the night vision laboratory / P. LoVecchio, M. Jasper, J.T. Cox, M.B. Garber // *Infrared Physics*. – 1975. – Vol. 15. – Pp. 295–301.
7. Melngailis I. Photoconductivity in single-crystal $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ / I. Melngailis, T.C. Harman // *Applied Physics Letters*. – 1968. – Vol. 13. – No. 5. – Pp. 180–183.
8. Photovoltaic infrared sensor arrays in monolithic lead chalcogenides on silicon / H. Zogg, C. Maissen, J. Masek, T. Hoshino, S. Blunier and A.N. Tiwari // *Semicond. Sci. Technol.* – 1991. – No. 6. – Pp. C36–C41.
9. Zogg H. Photovoltaic IV-VI on silicon infrared devices for thermal imaging applications / H. Zogg // Part of the SPIE conference on photodetectors: materials and devices IV. – 1999. – Pp. 52–62.
10. Климов А. Э. Многоэлементные фотоприёмные устройства дальнего ИК диапазона на основе гетероэпитаксиальных плёнок PbSnTe , легированных In, на BaF_2 / А.Э. Климов, В.Н. Шумский // Матричные фотоприёмные устройства инфракрасного диапазона / под ред. С.П. Синицы. – Новосибирск: Наука, 2001. – С. 308–372.
11. Рябова Л.И. Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на основе теллурида свинца / Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // *Успехи физических наук*. – 2014. – № 184. – С. 1033–1044.
12. Перспективные материалы ИК-оптоэлектроники на основе соединений группы A^4B^6 / Б.А. Акимов, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // *Высокочистые вещества*. – 1991. – № 6. – С. 22–35.

13. Новый тип высокочувствительных приёмников излучения терагерцового диапазона / Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // Вестник МГУ, сер. Физика, астрономия. – 2005. – № 1. – С. 59–64.
14. Дрaбкин И.А. Спонтанная диссоциация нейтральных состояний примесей на положительно и отрицательно заряженные состояния / И.А. Дрaбкин, Б.Я. Мойжес // Физика и техника полупроводников. – 1981. – Т. 15, вып. 4. – С. 625–647.
15. Волков Б.А. Внутрицентровые кулоновские корреляции, зарядовые состояния и спектр примесей III группы в узкощелевых полупроводниках A^4B^6 / Б.А. Волков, О.М. Ручайский // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – Т. 62, вып. 3. – С. 205–209.
16. Особенности явлений переноса в $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ с большим содержанием индия / Б.М. Вул, И.Д. Воронова, Г.А. Калюжная, Т.С. Мамедов, Т.Ш. Рагимова // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 29, вып. 1. – С. 21–25.
17. Накопление и время релаксации электронов при фотоэффекте в $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ / Б.М. Вул, И.Д. Воронова, С.П. Гришечкина, Т.Ш. Рагимова // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 33, вып. 6. – С. 346–350.
18. Неравновесное металлическое состояние в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ / Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, С.А. Богословский, Л.И. Рябова, С.М. Чудинов // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 29, вып. 1. – С. 11–14.
19. Модель флуктуационного примесного потенциала. Описание фотоэлектрических и гальваномангнитных явлений в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с примесью In / В.С. Виноградов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1981. – Т. 15, вып. 2. – С. 361–368.
20. Deep cooling 2x128 elements hybrid photoresistor device for spectral range 6-20 micron based on epitaxial $PbSnTe<In>$ films prepared by MBE technique / V.N. Shumsky, G.N. Feofanov, A.A. Frantsuzov [et al.] // Proc. of Intern. Semiconductor Device Research Symposium. – Charlottesville, USA, 1995. – Vol.1. – Pp. 291–294.
21. Klimov A E. Far infrared and submillimeter range photosensitive devices based on $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ films results and perspectives / A.E. Klimov, V.N. Shumsky // Proceedings of SPIE. – 2005. – Vol. 5964. – Pp. 95–103.
22. Performance and spectral response of $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ far-infrared photodetectors / D.R. Khokhlov, I.I. Ivanchik [et al.] // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 76. – No. 20. – Pp. 2835–2837.
23. Klimov Alexander. Terahertz sensitivity of $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ / A. Klimov, V. Kubarev, V. Shumsky // Abstract Book of the 8th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Tsukuba, Japan, May 15-19, 2006. – P. 63.

24. Фоточувствительность плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ в терагерцовой области спектра / А.Н. Акимов, В.Г. Ерков, В.В. Кубарев, Е.Л. Молодцова, А.Э. Климов, В.Н. Шумский // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т.40, вып. 2. – С. 169–173.
25. Klimov A.E. Terahertz sensitivity of $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ / A.E. Klimov, V.V. Kubarev, V.N. Shumsky // *Ferroelectrics*. – 2007. – Vol. 347. – Pp. 111–119.
26. Чувствительность плёнок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в субмиллиметровом диапазоне / А.Н. Акимов, А.Э. Климов, И.Г. Неизвестный, В.Н. Шумский [и др.] // Прикладная физика. – 2007. – № 6. – С. 12–16.
27. Чувствительность плёнок $PbSnTe:In$ к субмиллиметровому излучению в условиях полевой инжекции электронов / А.Н. Акимов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 12. – С. 18–24.
28. Klimov A.E. $PbSnTe:In$ -based broadband detector of terahertz radiation / A.E. Klimov, V.N. Shumsky // *Proc. of Intern. Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Wave, Busan, Korea, September 21-25.* – 2009. – Pp. 316–317.
29. Klimov A.E., Shumsky V.N. Shallow traps and the space-charged-induced limitation of the injection current in $PbSnTe:In$ narrow-gap ferroelectric // *Physica B*. 2009. Vol. 404. Pp. 5028–5031.
30. Klimov A. Localized states in narrow-gap ferroelectric-semiconductor $PbSnTe:In$ injection currents, IR and TGz photosensitivity, magnetic field effects / A. Klimov, V. Shumsky // *Ferroelectrics* / ed. by MickaelLallart. – Rijeka. Croatia, 2011. – Pp. 527–552.
31. Marshall J.M. Field-effect measurements in disordered $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$ and As_2Te_3 / J.M. Marshall, A.E. Owen // *Philosophical magazine*. – 1976. – Vol. 33. – No. 3. – Pp. 457–474.
32. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах: в 2 т. / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М. : Мир. – Т. 1. – 1982. – 368 с.
33. Электрические свойства $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с примесью индия / Ю.В. Андреев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1975. – Т. 9, вып. 10. – С. 1873–1878.
34. Андроник К.И. Влияние примеси индия на электрофизические свойства $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при $x>0,3$ / К.И. Андроник, М.П. Бойко, А.В. Никорич // Физика и техника полупроводников. – 1992. – Т. 26, вып. 5. – С. 839–844.
35. Takaoka S. Anomalous resistivity near the ferroelectric phase transition in $(Pb, Ge, Sn)Te$ alloy semiconductors / S. Takaoka, K. Murase // *Physical Review B*. – 1979. – Vol. 20. – No.7. – Pp. 2823–2833.
36. Takaoka S. Investigation of Transport Properties in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Doped with Indium / S. Takaoka, T. Itoga, K. Muraze // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1984. – Vol. 23. – No. 02. – Pp. 216–222.

37. Murase K. Evidence of Fermi level pinning in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}/\text{In}$ at high magnetic field / K. Murase, S. Takaoka, T. Itoga, S. Ishida // *Lecture Notes in Physics*. 1983. V. 177. PP. 374–377.
38. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. – М.: Наука. – 1968. – 383 с.
39. Bis R.F. Applicability of Vegard's law to the $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ alloy system / R.F. Bis, J.R. Dixon // *Journal of Applied Physics*. – 1969. – Vol. 40. – No. 4. – Pp. 1918–1921.
40. Dixon J.R. Band inversion and electrical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ / J.R. Dixon, R.F. Bis // *Physical Review*. – 1968. – Vol. 176. – No. 3. – Pp. 942–949.
41. Аверкин А.А. О природе примесных состояний индия в теллуриде свинца / А.А. Аверкин, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник // *Физика и техника полупроводников*. – 1971. – Т. 5, вып. 1. – С. 91–95.
42. Cardona M. Optical properties and band structure of group IV-VI and group V materials / M. Cardona, D.L. Greenway // *Physical Review*. – 1964. – Vol. 133. – Is. 6A. – Pp. A1685–A1697.
43. Цидильковский И.М. Бесщелевые полупроводники – новый класс веществ / И.М. Цидильковский. – М.: Наука. – 1986. – 240 с.
44. Rosenberg A.J. Massive heterovalent substitutions in octahedrally coordinated semiconductors / A.J. Rosenberg, F. Wald // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1965. – Vol. 26. – Pp. 1079–1086.
45. Кайданов В.И. Исследование теллурида свинца с примесью индия / В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, И.А. Черник // *Физика и техника полупроводников*. – 1973. – Т. 7, вып. 4. – С. 759–762.
46. Оптические исследования примесного уровня индия в PbTe и твердых растворах на его основе / И.А. Драбкин [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 1974. – Т. 8, вып. 10. – С. 1947–1951.
47. Carrier transport and non-equilibrium phenomena in doped PbTe and related materials / В.А. Акимов [et al.] // *Physica Status Solidi*. – 1993. – Vol. 137. – No. 9. – Pp. 09–55.
48. Зарядовые состояния In в PbTe / И.А. Драбкин [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 1982. – Т. 16, вып. 7. – С. 1276–1277.
49. Decay kinetics of photoconductivity of PbSnTe doped with indium / A. Martinez, F. Santiago, J.L. Davis, В. Houston // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 58. – No. 12. – Pp. 4618–4620.
50. Эффект Холла и фотопроводимость в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с индием / Виноградов В.С. [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. – 1980. – Т. 32, вып. 1. – С. 22 – 26.

51. Dynamics of the semiconductor-metal transition induced by infrared illumination in $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ alloys / В.А. Акимов [et al.] // *Physics Letters*. – 1982. – Vol. 82A. – No. 9. – Pp. 483–486.
52. Effect of illumination and magnetic fields on the electron transport properties of $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ doped with indium / A. Martinez [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 57. – No. 4. – Pp. 1165–1170.
53. Хохлов Д.Р. Релаксация задержанной фотопроводимости в электрическом поле в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ / Д.Р. Хохлов, С.Н. Чесноков // *Физика и техника полупроводников*. – 1992. – Т. 26, вып. 6. – С. 1135–1138.
54. Волков Б.А. Ян-теллеровская неустойчивость кристаллического окружения точечных дефектов в полупроводников A^4B^6 / Б.А. Волков, О.А. Панкратов // *Доклады Академии наук СССР*. – 1980. – Т. 255, вып. 1. – С. 93–97.
55. Волков Б.А. Безмассовые двумерные электроны в инверсном контакте / Б.А. Волков, О.А. Панкратов // *Письма в ЖЭТФ*. – 1985. – Т. 42, вып. 4. – С. 145–148.
56. Спектр фотопроводимости эпитаксиальных слоёв $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ / И.И. Засавицкий [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 1986. – Т. 20, вып. 2. – С. 214–220.
57. Засавицкий И.И. О Ян-Теллеровском центре в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ / И.И. Засавицкий, К. Лишка, Х. Хайнрих // *Физика и техника полупроводников*. – 1985. – Т. 19, вып. 6. – С. 1058–1063.
58. Температурные особенности релаксации фотопроводимости в плёнках $PbSnTe:In$ при межзонном возбуждении / А.Н. Акимов [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2016. – Т.50, вып. 4. – С. 447–453.
59. Калюжная Г.А. Проблема стехиометрии в полупроводниках переменного состава типа A^2B^6 и A^4B^6 / Г.А. Калюжная, К.В. Киселева // *Труды физического института имени П.Н. Лебедева*. – 1987. – Т. 177. – С. 5–84.
60. Проводимость сплавов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(In)$ при комбинированном воздействии электрического и магнитных полей / Б.А. Акимов [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 1989. – Т. 23, вып. 4. – С. 668–672.
61. Токи инжекции в узкозонном диэлектрике $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ / А.Н. Акимов [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2005. – Т. 39, вып. 5. – С. 563–568.
62. Klimov A. E. Traps in $PbSnTe:In$ alloy: effect on transport and optical phenomena / A. E. Klimov, V. N. Shumsky // 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2012), September 11-14, 2012. Chisinau, Moldova. – P.119.
63. Осциллирующие переходные токи в $PbSnTe:In$ в бесфоновом режиме / А.Н. Акимов [и др.] // *Микроэлектроника*. – 2011. – Т. 40. № 2. – С. 83–88.
64. Ламперт М. Инжекционные токи в твёрдых телах / М. Ламперт, П. Марк // М.: Мир. – 1973. – 416 с.

65. Рогальский А. Инфракрасные детекторы / А. Рогальский // Новосибирск: Наука. – 2003. – 636 с.
66. Фотопроводимость узкощелевых полупроводников $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в терагерцовой спектральной области / А.В. Галеева [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 91, вып. 1. – С. 37–39.
67. Фотопроводимость легированных сплавов на основе теллурида свинца в субмиллиметровом диапазоне / К.Г. Кристовский [и др.] // Физика твёрдого тела. – 2004. – Т.46, вып.1. – С. 123–125.
68. Рябова Л.И. Проблема примесных состояний в узкощелевых полупроводниках на основе теллурида свинца / Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 80, вып. 4. – С. 143 – 149.
69. Кайданов В.И. Глубокие резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, Ю.И. Равич // Успехи физических наук. – 1985. – Т. 145, вып. 1. – С. 51–86.
70. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках / Б.И. Болтакс // М.: Государственное издательство физико-математической литературы. – 1961. – 462 с.
71. Vasil'eva L.F. Effect of low-temperature diffusion annealing on the properties of $PbSnTe<In>$ epilayers / L.F. Vasil'eva, A.E. Klimov, N.I. A.E.Petikov, V.N. Shumskii // Inorganic Material. – 2001. – Vol. 37. – No. 2. – Pp. 144–148.
72. XPS and ab initio study of the interaction of $PbTe$ with molecular oxygen / T.S. Zyubina [et al.] // Surface Science. – 2004. – No. 574. – Pp. 52–64.
73. XPS study of $SnTe(100)$ oxidation by molecular oxygen / V.S. Neudachina [et al.] // Surface Science. – 2004. – No. 584. – Pp. 77–82.
74. Кайданов В.И. Глубокие резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, Ю.И. Равич // Успехи физических наук. – 1985. – Т. 145, вып. 1. – С. 51–86.
75. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / Бонч-Бруевич В.Л. [и др.] // М.: Наука. – 1981. – 386 с.
76. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах / В.Ф. Гантмахер // М.: Физматлит. – 2013. – 290 с.
77. Равич Ю.И. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в твёрдых растворах $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ / Ю.И. Равич, С.А. Немов, В.И. Прошин // Физика и техника полупроводников. – 1995. – Т.29, вып. 8. – С. 1448–1452.
78. Равич Ю.И. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в $PbTe$ и твёрдых растворах на его основе / Ю.И. Равич, С.А. Немов // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т.36, вып. 1. – С. 3–23.

79. Volkov B. A. Electronic structure of point defects in A4B6 semiconductors / B. A. Volkov, O.A. Pankratov // SP JETP. – 1985. – Vol. 61. – No. 1. – Pp. 164–171.
80. Рябова Л.И. Зондирование локальных электронных состояний в узкощелевых полупроводниках $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ с помощью лазерного излучения / Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97, вып. 12. – С. 825–831.
81. Климов А.Э. Фоточувствительность плёнок $Pb_{1-x}Sb_xTe<In>$ в области собственного поглощения / А.Э. Климов, В.Н. Шумский // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, вып. 2. – С. 147–152.
82. W. van Roosbroeck. Photon-radiative recombination of electrons and holes in germanium / W. van Roosbroeck, W. Shockley // Physical Review. – 1954. – V.94. – No. 6. – Pp. 1558–1560.
83. Вавилов В.С. Излучательная рекомбинация в полупроводниках / В.С. Вавилов // Успехи физических наук. – 1959. – Т. 68, вып. 2. – С. 247–260.
84. Шуберт Ф.Е. Светодиоды / Ф.Е. Шуберт // М.: Физматлит. – 2008. – 496 с.
85. Икусов Д.Г. Механизмы рекомбинации неравновесных носителей в эпитаксиальных слоях $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0.20 - 0.23$) / Д.Г. Икусов, Ф.Ф. Сизов, С.В. Старый, В.В. Тетеркин // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, вып. 2. – С. 134–139.
86. Шалимова К.В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова // СПб.: Лань. – 2010. – 400 с.
87. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках / С.М. Рывкин // М.: Государственное издательство физико-математической литературы. – 1963. – 496 с.
88. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. IV. Оптика / Д.В. Сивухин // М.: Наука. – 1980. – 752 с.
89. Неизвестный И.Г. Приёмники излучения на основе плёнок $PbSnTe:In$, чувствительных в терагерцовой области спектра / И.Г. Неизвестный, А.Э. Климов, В.В. Кубарев, В.Н Шумский // Автометрия. – 2016. – Т. 52, № 5. – С. 55–70.