

С.А. Федосов¹, Д.А. Захарчук², О.В. Замуруєва¹, Ю.В. Коваль²¹Волинський національний університет імені Лесі Українки²Луцький національний технічний університет**РІВЕНЬ ФЕРМІ В КРИСТАЛАХ n -CdSb З ГЛИБОКИМИ ЕНЕРГЕТИЧНИМИ РІВНЯМИ ДЕФЕКТІВ**

За результатами температурних залежностей концентрації носіїв струму досліджено зміни положення рівня Фермі у кристалах n -CdSb, легованих домішками Te і In, до і після опромінення γ -квантами ^{60}Co . Розглянуто особливості положення рівня Фермі від температури в області домішкової та власної провідності. Дослідження базується на результатах експериментальних даних холлівських вимірювань і електропровідності. Для коректної оцінки температурної залежності рівня Фермі проведено аналіз граничних розв'язків рівняння електронейтральності, враховано температурні зміни ширини забороненої зони і рівня дефектів.

Ключові слова: рівень Фермі, антимонід кадмію, легування, домішки, гамма-опромінення, радіаційні дефекти.

S. Fedosov, D. Zakharchuk, O. Zamurujeva, Yu. Koval

FERMI LEVEL IN n -CdSb CRYSTALS WITH DEFECT DEEP ENERGY LEVELS

Changes in the position of the Fermi level in n -CdSb crystals doped with Te and In impurities before and after irradiation with ^{60}Co γ -quanta are studied based on the results of the temperature dependences of the current carrier concentration. The features of the position of the Fermi level as a function of temperature in the region of impurity and intrinsic conductivity are considered. The study is based on the results of experimental data from Hall measurements and electrical conductivity. To correctly estimate the temperature dependence of the Fermi level, we analyzed the limiting solutions of the electroneutrality equation and took into account the temperature changes in the bandgap and the level of defects.

Keywords: Fermi level, cadmium antimonide, doping, impurities, gamma radiation, radiation defects.

Постановка проблеми. При дослідженні зонної структури напівпровідників з глибокими рівнями цікавим є визначення положення рівня Фермі залежно від температури, що дає корисну інформацію про розподіл носіїв заряду в енергетичних зонах. Його положення може сильно змінюватися при введенні домішок, що створюють локалізовані стани. Перерозподіл електронів по станах при утворенні дискретних рівнів в забороненій зоні регулюється безпосередньо зміною положення рівня Фермі.

Вивченню зонної структури CdSb і оцінці положенню рівня Фермі присвячені роботи [1-4]. Зокрема автори [1] провели дослідження положення рівня Фермі для кристалів антимоніду кадмію, легованих міддю, лише при низьких температурах. До і після опромінення γ -квантами ^{60}Co досліджено положення рівня Фермі у кристалах CdSb, легованих індієм [3] і у спеціально нелегованих кристалах p -CdSb [4].

Введення дефектів у кристалічну ґратку змінюють важливі характеристики зонної структури напівпровідників, а тому вивчення проблем штучного створення матеріалів з прогнозованими характеристиками є важливим при конструюванні різного роду напівпровідникових пристроїв [5].

Постановка завдань. В роботі поставлено мету – за експериментальними результатами температурних залежностей концентрації носіїв струму розрахувати зміни від температури положення рівня Фермі $E_F(T)$ в області домішкової провідності у кристалах CdSb n -типу провідності до і після γ -опромінення. Для коректного визначення $E_F(T)$ провести аналіз розв'язку рівняння електронейтральності.

Викладення основного матеріалу. Донорні домішки, зокрема телур, активно взаємодіє з V_{Cd} . Леговані телуrom кристали CdSb<Te> мали n -тип провідності і концентрацією електронів провідності при кімнатній температурі ($T = 295$ К) $n \approx 7 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (крива 1 рис. 1). Температурний хід кривої 1 рис. 1 різко відрізняється від аналогічної залежності для p -CdSb, що не містить телур [4]. Експоненційний характер кривої 1 рис. 1 показав, що при легуванні телуrom утворюються дефекти донорного типу з енергією іонізації (визначеною за цією залежністю – $\Delta E \propto \Delta \ln n / \Delta(1/T)$) $E_C - 0,12$ еВ. У результаті опромінення γ -квантами ^{60}Co дозами 10^{18} см² концентрація електронів при $T = 295$ К зросла до $4 \cdot 10^{17}$ см³ і на температурній залежності проявлявся глибокий рівень

$E_C - 0,16$ еВ радіаційних дефектів (крива 1' рис. 1). Введення донорів також з $E_C - 0,16$ еВ спостерігали автори [6], але при нейтронному опроміненні p -CdSb дозою $2 \cdot 10^{18}$ см⁻². Отже ймовірно, що за донори з енергетичними рівнями $E_C - 0,16$ еВ, які вводяться незалежно від виду опромінення і типу легуючих домішок, відповідальні власні дефекти решітки.

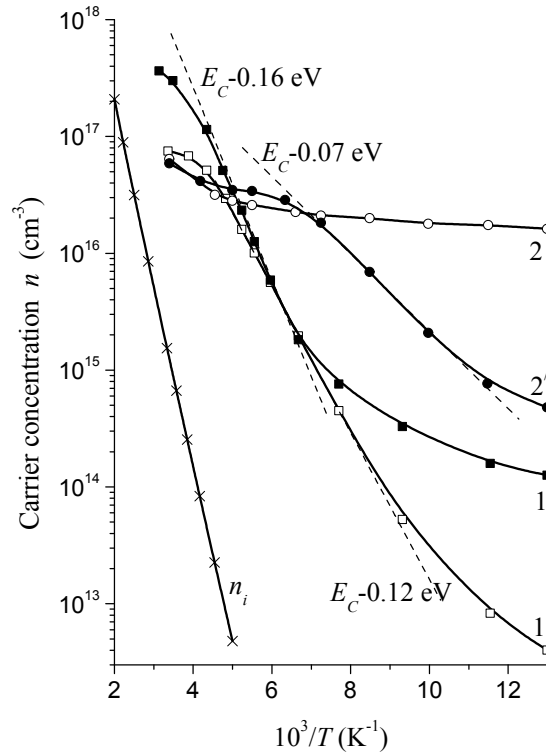


Рис. 1. Температурні залежності концентрації носіїв струму $n = f(10^3/T)$ у n -CdSb:

1 – неопромінену CdSb<Te>; 1' – γ -опромінену ($\Phi = 10^{18}$ см⁻²) CdSb<Te>; 2 – неопромінену CdSb<In>; 2' – γ -опромінену ($\Phi = 4 \cdot 10^{18}$ см⁻²) CdSb<In>

Практично відсутні зміни концентрації носіїв струму після γ -опромінення при кімнатній температурі у CdSb<In> (криві 2, 2' рис. 1). Проте при азотних температурах концентрація носіїв струму після опромінення γ -квантами ⁶⁰Со різко зменшується (крива 2' рис. 1), тобто відбувається видалення електронів із зони провідності, що зумовлено згідно [7], утворенням радіаційних дефектів з глибоким рівнем у забороненій зоні кристалу.

У напівпровідникових матеріалах енергія Фермі визначається умовою розподілу електронів по рівнях енергії валентної зони, зони провідності і дискретних рівнях локалізованих станів. Рівень Фермі може змінювати своє положення в залежності від температури і концентрації домішок. Вводячи домішки в напівпровідник, в забороненій зоні напівпровідника утворюються дискретні рівні. Розподіл носіїв зарядів по цих рівнях регулюється зміною положення рівня Фермі. Якщо в напівпровіднику є донорна і акцепторна домішки з концентраціями N_d і N_a , в результаті термічної іонізації створюється деяке число вільних електронів і дірок. Вільні носії заряду створюються за рахунок іонізації атомів домішки і основного елементу, в результаті в напівпровіднику створюється деяка кількість вільних носіїв зарядів і іонів. Але сумарний заряд довільного фізично малого об'єму повинен бути рівним нулю.

Розподіл електронів по станах описується рівнянням електронейтральності:

$$n + n_d - p - p_a = N_d - N_a = N_d', \quad (1)$$

де n – концентрація електронів в зоні провідності; p – концентрація дірок у валентній зоні; $n_d = N_d - N_d^+ = N_d - p_d$ і $p_a = N_a - N_a^- = N_a - n_a$ – концентрації електронів на донорному і дірок, що знаходяться на акцепторному рівнях. Якщо виразити n , n_d , p , p_a через E_F , то

отримаємо рівняння, за допомогою якого можна визначити положення рівня Фермі в загальному випадку.

Для напівпровідникового кристалу n -типу провідності, що містить донорну домішку з енергетичним рівнем E_d ($N_d \neq 0$, $N_a = 0$), при умові, коли $N_d \gg N_a$, рівняння (1) приймає вид:

$$n + n_d - p = N_d, \quad \text{або} \quad n = p + N_d^+. \quad (2)$$

Згідно з формулою (2), вільні електрони виникають за рахунок переходів із валентної зони, що приводить до утворення вільних дірок p і з рівня домішки, за рахунок чого виникають N_d^+ іонів донорної домішки.

При низьких температурах електрони в зоні провідності виникають тільки за рахунок іонізації атомів домішки (власна провідність відсутня ($p \ll n$)). Тоді в рівнянні (2) можна знехтувати концентрацією дірок у валентній зоні:

$$n + n_d = N_d, \quad \text{або} \quad n = p_d. \quad (3)$$

Виразивши у (3) n , p_d через E_F , одержано рівняння для знаходження рівня Фермі, коли основну роль відіграє іонізація домішки ($p \ll N_d^+$ і $n = N_d^+$)

$$E_F = E_d + kT \ln \frac{1}{4} \sqrt{1 + \frac{8N_d}{N_C} \exp \frac{\Delta E_d}{kT}} - 1 \quad (4)$$

справедливе в області від $T = 0$ К до температури насичення T_n .

При граничних випадках низьких температур, коли у (4) виконується нерівність:

$$\frac{8N_d}{N_C} \exp \frac{\Delta E_d}{kT} \gg 1, \\ E_F = \frac{E_C + E_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_d}{2N_C}. \quad (5)$$

У випадку зростання температури $N_C \gg 8N_d$, або

$$\frac{8N_d}{N_C} \exp \frac{\Delta E_d}{kT} \ll 1$$

і положення рівня Фермі визначається:

$$E_F = E_C + kT \ln \frac{N_d}{N_C}, \quad (6)$$

а концентрація електронів

$$n = N_C \exp -\frac{E_C - E_F}{kT} = N_C \exp \ln \frac{N_d}{N_C} = N_d.$$

У цьому випадку концентрація електронів не залежить від температури і рівна концентрації домішки – область виснаження домішки.

При зростанні температури $T \rightarrow T_n$ зростає концентрація дірок і може стати порівняна з концентрацією електронів. У цьому випадку рівняння (2) має вигляд:

$$n = p + N_d$$

і є справедливим, коли домішка повністю іонізована. Рівень Фермі в області від T_n і вище ($N_a^- = N_a$ і $n = N_d$) описується:

$$E_F = E_C + kT \ln \frac{N_d}{2N_C} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4n_i^2}{N_d^2}} \right). \quad (7)$$

При виконанні у (7) граничних умов:

$$\frac{4n_i^2}{N_d^2} \ll 1 \quad \text{і} \quad \frac{4n_i^2}{N_d^2} \gg 1$$

положення рівня Фермі визначається, відповідно, (6), що відповідає області виснаження домішки ($n = N_d$, $p = \frac{n_i^2}{N_d}$) та як у випадку власного напівпровідника ($n = p = n_i$):

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_V}{N_C} = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3kT}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} . \quad (8)$$

Оскільки вимірювання проводилися в діапазоні температур ($T \approx 300$ К) близьких до власної, оцінено можливий вклад власної провідності. Для цього розраховано температурну залежність концентрації власних носіїв струму $n_i = f(10^3/T)$ (рис. 1) з урахуванням залежності ширини забороненої зони від температури:

$$n_i = n = p = (N_C N_V)^{1/2} \exp - \frac{E_g}{2kT} ,$$

де $E_g(T) = 0,535 - 3,56 \cdot 10^{-4} T$ еВ [8].

Ефективні густини станів в зоні провідності і у валентній зоні відповідно дорівнюють:

$$N_C = 2,510 \cdot 10^{19} M \frac{m_n^*}{m_0}^{3/2} \frac{T}{300}^{3/2} = 4,472 \cdot 10^{18} \frac{T}{300}^{3/2} \text{ см}^{-3},$$

$$N_V = 2,510 \cdot 10^{19} M \frac{m_p^*}{m_0}^{3/2} \frac{T}{300}^{3/2} = 8,216 \cdot 10^{18} \frac{T}{300}^{3/2} \text{ см}^{-3},$$

де $M = 2$ – число екстремумів зон; $m_n^* \approx 0,2 m_0$ і $m_p^* \approx 0,3 m_0$ – ефективні маси густини станів відповідно електронів та дірок [9].

Вважаючи, що концентрація донорів у вихідному (неопромінену) CdSb<In> (криві 2 рис. 1а) має значення $N_d \approx 2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, розраховано для граничних умов (криві 1-3 рис. 2а) положення $E_F(T)$ за формулами: 1 – (5); 2 – (6); 3 – (8). Аналіз теоретичних розрахунків показує, що для даних кристалів температура насичення (виснаження) T_n є меншою 50 К (перетин кривих 1 і 2 рис. 2а), а температура переходу від виснаження домішки до власної провідності (перетин кривих 2 і 3 рис. 2а) ≈ 380 К.

Досліджуваний діапазон температур в основному відповідає області виснаження: домішка уся іонізована, концентрація електронів $n = N_d$ залишається сталою (крива 2 рис. 1), концентрація дірок $p = n_i$ (неосновних носіїв струму) зростає, рівень Фермі визначається згідно (6) як:

$$E_F = E_C + kT \ln \frac{n}{N_C}$$

і прямує до середини забороненої зони (крива 4 рис. 2а). При $T \approx 200$ К для неопромінених CdSb<In> з подальшим ростом p відбувається і зростання n (уся домішка іонізована і необхідно врахувати іонізацію основної речовини $n = n_i + N_d$):

$$E_F = E_C + kT \ln \frac{n_i + N_d}{N_C} . \quad (9)$$

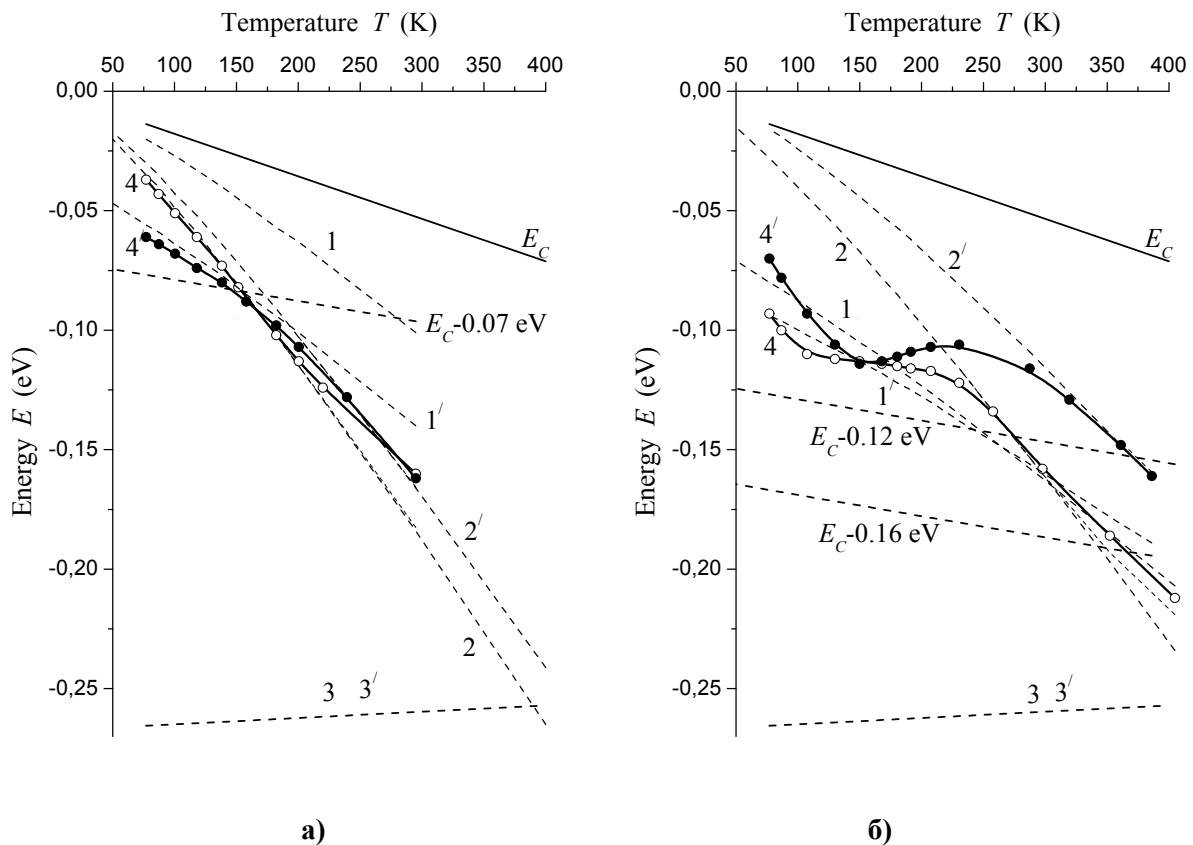


Рис. 2. Температурні залежності положення рівня Фермі $E_F = f(T)$ в легованих (а) In і (б) Te кристалах n -CdSb до (1-4) і після (1'-4') опромінення (1-3, 1'-3' – розраховані за граничними умовами)

Для опроміненого γ -квантами ^{60}Co ($\Phi = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) n -CdSb<In> з $N_d \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (крива 2' рис. 1) в досліджуваному діапазоні температур ($T = 77 \div 300 \text{ K}$) спостерігається прояв рівня $E_C - 0,07 \text{ eV}$, що ускладнює розрахунок $E_F(T)$. На основі аналогічного неопроміненому CdSb<In> аналізу та експериментальних результатів зроблено відповідні побудови для γ -опроміненого CdSb<In> з $N_d \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (криві 1'-4' рис. 2а). Залежність 4 рис. 2а в області низьких температур $T \approx 200 \text{ K}$, при виконанні граничної умови, описується згідно (5), а з подальшим ростом температури умовами (6) і (9). Для цих напівпровідників іонізація основної речовини стає відчутною при $T > 300 \text{ K}$.

Як видно з рис. 2б одержані залежності $E_F(T)$ для CdSb<Te> можна умовно поділити на три температурні діапазони: область низьких температур, область виснаження домішки та область високих температур. При низьких температурах середня енергія теплових коливань ґратки значно менша за ширину забороненої зони, внаслідок чого ці коливання не можуть забезпечити суттєвого збудження електронів валентної зони та їх перехід у зону провідності. Проте необхідно відмітити, що цієї енергії виявляється достатньо для збудження та переходу в зону провідності носіїв заряду з глибоких енергетичних рівнів. Тому в області низьких температур відбувається збудження практично лише домішкових носіїв заряду.

З підвищенням температури концентрація носіїв заряду в зоні провідності збільшується, а на глибоких рівнях зменшується, тобто вони виснажуються. При повному виснаженні домішки концентрація носіїв заряду в зоні провідності стає практично рівною концентрації донорної домішки. При подальшому підвищенні температури починається більш інтенсивне збудження власних носіїв, внаслідок чого рівень Фермі прямує в напрямку до середини забороненої зони.

Дещо інший хід залежності $E_F(T)$ одержано для γ -опроміненого ($\Phi = 10^{18} \text{ см}^{-2}$) CdSb<Te>. У даному випадку спостерігається лише дві чітко виражені області. У першій (при

відносно низьких температурах), як для CdSb<Te> до опромінення, відбувається збудження носіїв заряду з глибокого рівня, а у другій (при $T > 200$ K) починається його виснаження. Наявність зсуву температури переходу від першої до другої області для опромінених кристалів в порівнянні з неопроміненими в область більш високих температур пояснюється іонізацією глибокого рівня $E_C - 0,16$ eВ при вищих температурах, а ніж для рівня $E_C - 0,12$ eВ.

Висновки. Одержані результати мають практичне значення, зокрема для різноманітних розрахунків, в яких використовуються значення рівня Фермі в залежності від температури. Аналіз теоретичної оцінки показує, що для n -CdSb температура насичення (виснаження) T_n і температура переходу від виснаження домішки до власної провідності суттєво залежить від типу і кількості домішок. Для коректної оцінки положення рівня Фермі необхідним є детальний аналіз процесів утворення вільних носіїв струму, впливу неосновних носіїв струму, необхідністю враховувати іонізацію основної речовини.

Список використаних джерел:

1. Андроник И. К., Арушанов Э. К., Емельяненко О. В., Наследов Д. Н. Электрические свойства легированных кристаллов CdSb при низких температурах. *Физика и техника полупроводников*. 1968. Т. 2, № 9. С. 1248–1252.
2. Bercha D. M., Slipukhina I. V., Sznajder M., Rashchanskii K. Z. Elementary Energy Bands in the Band Structure of the Narrow-band-gap Semiconductor CdSb. *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70, № 23. P. 235206-1–235206-8.
3. Федосов А. В., Коваль Ю. В., Захарчук Д. А., Ящинський Л. В., Федосов С. А. Температурная зависимость уровня Ферми в монокристаллах антимионид кадмия при наличии глубокого энергетического уровня $E_C - 0,3$ эВ. *Радиационная физика твердого тела* : труды XVI Междунар. совещания, 3-8 июля 2006 г., г. Севастополь, Украина. М. : ГНУ “НИИ ПМТ”, 2006. С. 183–185.
4. Федосов С. А., Замуруєва О. В., Захарчук Д. А., Сахнюк В. Є., Панасюк Л. І. Рівень Фермі в кристалах антимионіду кадмію при наявності радіаційних дефектів. *Наукові нотатки*. 2022. № 73. С. 143–148.
5. Баранський П. І. Федосов А. В., Гайдар Г. П. *Неоднорідності напівпровідників і актуальні задачі міждефектної взаємодії в радіаційній фізиці і нанотехнології*. Київ-Луцьк : РВВ Луцьк. нац. техн. ун-ту, 2006. 316 с.
6. Федосов С. А., Давидюк Г. Е., Божко В. В. [и др.]. Влияние радиационных дефектов на некоторые электрические и оптические свойства монокристаллов антимионид кадмия. *Неорганические материалы*. 1996. Т. 32, № 11. С. 1333–1337.
7. Семенюк А. К. *Радіаційні ефекти в багатодолінних напівпровідниках*. Луцьк : Надстир'я, 2001. 323 с.
8. Abraham A. Photoelectric Effect in CdSb. *Czech. J. Phys.* 1965. Vol. 15, № 2. P. 138–140.
9. Семизоров А. Ф. Об анизотропии термо ЭДС CdSb. *Термоэлектричество*. 2004. № 2. С. 25–29.