ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 4 (2011) С. 834-848

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 4 (2011) P. 834-848

УДК 539.2

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, О.М. Возняк,
І.В. Горічок, Т.О. Паращук, С.Д. Бардашевська

Локалізовані стани електронів у напівпровідниках. III. Енергетичні рівні точкових дефектів у цинк, кадмій і плюмбум телуридах *(огляд)*

Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, Україна

Представлено аналіз результатів експериментальних і теоретичних досліджень енергетичних рівнів власних та домішкових дефектів у цинк, кадмій і плюмбум телуридах. У роботі розглянуто як нові, так і вже відомі роботи з питань дослідження енергетичного спектру точкових дефектів у кристалах $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$.

Ключові слова: локалізовані стани, донорні рівні, акцепторні рівні, енергія йонізації дефектів.

Стаття поступила до редакції 15.04.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Зміст

Вступ
I. Цинк телурид
II. Кадмій телурид
III. Плюмбум телурид
Висновки
Література

Вступ

Головною причиною підвищеного інтересу до напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ є їх широке застосування як у практичній діяльності, так і у модельних дослідженнях. Зокрема, сполуки $A^{II}B^{VI}$ застосовуються у напівпровідниковій і квантовій електроніці – сонячні батареї і детектори X- та γ-випромінювання з CdTe, лазери з CdS, приймачі інфрачервоного випромінювання на основі CdHgTe і ін., а напівпровідники $A^{IV}B^{VI}$ – для виготовлення фоторезисторів на основі PbS, лазерів інжекційного типу з PbSe, напівпровідникових термоелектричних генераторів з PbTe та ін. Основні робочі характеристики усіх вищеперелічених приладів визначаються енергетичною зонною структурою матеріалів, на яку значно впливають власні і домішкові точкові дефекти.

Для визначення енергетичних параметрів дефектної підсистеми кристалів використовується ряд підходів. Теоретичні розрахунки дозволяють визначити положення енергетичних рівнів, зумовлених різного роду дефектами, як власними, так і домішковими [1]. Для уточнення і підтвердження теоретичних розрахунків використовуються експериментальні методи дослідження [2]. Така взаємодія теорії і експерименту дає можливість отримати реальну енергетичну структуру дефектних кристалів та на її основі робити адекватні прогнози щодо можливого впливу дефектів на оптичні, електричні та інші властивості напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$.

Однак, не дивлячись на тривалі наукові дослідження, проблема вивчення особливостей енергетичної структури дефектів у кристалах $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ є актуальною і сьогодні. Основною метою даного огляду є розгляд представлених у літературі параметрів енергетичних рівнів дефектів у телуридах цинку, кадмію та плюмбуму. Вибір цих матеріалів зумовлений, в першу чергу, їх відносно нескладною та достатньо дослідженою технологією синтезу, та

наявністю усіх характерних властивостей, притаманних відповідним групам матеріалів.

I. Цинк телурид

Будучи прямозонним напівпровідником, ZnTe має високу фоточутливість і може з успіхом застосовуватися для ефективного перетворення сонячної енергії [3].

Нелегований цинк телурид характеризується p-типом провідності, тому інформації про донорні рівні небагато. Згідно високотемпературних досліджень ефекту Холла і провідності, домінуючий акцепторний дефект повинен бути двозарядний, наприклад V_{Zn}^{2-} або Te_i^{2-} [3]. Проте дані по самодифузії компонентів [3] свідчать про нейтральність Te_i. Отже, в енергетичному інтервалі від E_v до $E_g/2$ слід шукати енергії йонізації тільки двозарядних і однозарядних вакансій Цинку, а також їх комплексів [3].

На основі результатів дослідження фотопровідності (ФП) та фотолюмінесценції (ФЛ) у легованому Алюмінієм цинк телуриді [3], було визначено два акцепторних рівні E_v+0,25 еВ і E_v+(0,6-0,65) еВ. Інтенсивність люмінесценції збільшувалася при термічній обробці кристалів у парах Телуру і зменшувалася при такій же обробці в парах Цинку. Виходячи з цього можна зробити висновок, що згадані рівні обумовлені або вакансіями Цинку або їх комплексами [3].

У роботі [4], на основі аналізу загальних закономірностей у зміні спектрів фотостимульованого електронного парамагнітного резонансу (фото-ЕПР) та ФЛ для ряду сполук $A^{II}B^{VI}$, запропоновано наступну модель розміщення енергетичних рівнів вакансій у ZnTe: V_{Te}^{+} – E_v+0,729 еВ, V_{Te}^{2+} – E_v+0,212 еВ, V_{Zn}^{-} – E_v-0,106 еВ, V_{Zn}^{2-} – E_v+0,400 еВ.

Дещо відмінне значення енергії йонізації двократно йонізованої вакансії Цинку наведено у [5]: E_v+0,7 еВ. А у роботі [6] вакансії Цинку у станах V_{Zn}^{0}, V_{Zn}^{-} приписано рівні E_v+0,45 еВ і E_v+0,26 еВ, відповідно

У плівках ZnTe з власними дефектами, проте не уточнено авторами з якими конкретно, пов'язують рівні із енергіями активації відповідно E_1=(0,21±0,01) еВ, E_2=(0,58±0,02) еВ [6].

Аналіз температурної залежності ЕП, проведений у [7], показує, що в області кімнатних температур вона визначається глибокими центрами з енергією активації ~0,88 еВ [7], що за даними авторів відповідає енергії йонізації атомів Купруму і вакансій Цинку.

Таблиця 1

Розташування енергетичних рівнів власних дефектів у ZnTe

Тип дефекту	Енергетичне розташування рівня, еВ	Метод визначення	Література
V_{Zn}^{0}	E_v+0,45	Термостимульовані струми (ТС), індукована домішкова ФП	[6]
V_{Zn}^{-}	E_v-0,106	Фото-ЕПР, ФЛ	[4]
	E_v+0,26	ТС, індукована домішкова ФП	[6]
V_{Zn}^{2-}	E_v+0,400	Фото-ЕПР, ФЛ	[4]
V_{Te}^{+}	E_v+0,729	Фото-ЕПР, ФЛ	[4]
V_{Te}^{2+}	E_v+0,212	Фото-ЕПР, ФЛ	[4]

Домішки першої групи Li, Na, Cu у цинк телуриді розміщуються у підгратці Цинку (Li_{Zn}, Na_{Zn}, Cu_{Zn}) та створюють мілкі акцепторні рівні E_v+0,0606 еВ [9] (E_v+0,061 еВ [10], E_v+0,0627 еВ [10],[11]), E_v+0,0625 еВ [9], E_v+(0,148-149) еВ [10] (E_v+0,146 еВ [9]), відповідно. Домішки Арґентуму та Ауруму у ZnTe також належать до домішок заміщення та утворюють рівні E_v+0,123 еВ, E_v+0,272 еВ [12].

У легованих Індієм кристалах проявляються два енергетичні рівні E_v+(0,202-0,222) еВ і E_v+(0,412-0,419) еВ [8], другий з яких приписується дефектному комплексу V_{Zn}^{2-}-In_{Zn}^{+} [8]. Природа першого рівня однозначно не встановлена. У роботі аналізується також можливість утворення DX^{-}–центрів у ZnTe, для яких приведено наступні значення енергій утворення: 0,40 еВ для Ga, 0,20 еВ для Al та 0,34 еВ для In.

Домішка Олова проявляє у ZnTe амфотерні властивості і утворює одночасно донорний і акцепторний рівні з енергіями E_c-0,26 еВ та E_v+0,22 еВ відповідно [7]. При цьому, атоми Стануму займають катіонні (Sn_{Zn} – донор) та аніонні (Sn_{Te} – акцептор) вузли основної гратки.

За даними [9] атоми Фосфору займають вузли Телуру і створюють мілкі акцепторні рівні E_v+0,0635 еВ. З досліджень температурної залежності коефіцієнта Холла (КХ) у ZnTe:P [13] визначено

енергію активації домішки Фосфору, що дорівнює 0,065 еВ. Представлені результати узгоджуються з даними роботи [14], згідно з якими Фосфор у ZnTe зумовлює виникнення рівня E_v+0,078 еВ та здійснює акцепторний вплив на провідність напівпровідника.

Цікаві висновки щодо дефектів пов'язаних з домішкою Оксигену, зроблено у роботі [9], на основі дослідження динаміки зміни спектрів глибоких станів стехіометричного ZnTe на різних етапах очистки і при відпалі його в насиченій парі цинку. При цьому було використано методи низькотемпературної ФЛ та інфрачервоної Фур'є-спектроскопії [9]. Окрім багатьох мілких рівнів, авторами виявлено акцепторний рівень глибоко у забороненій зоні (E_v+0,692 еВ) що зумовлений наявністю атомів Оксигену у вузлах Телуру, а не А-центру (V_{Zn}-D), як це приймається у більшості робіт [9]. Даний рівень авторами асоціюється з Z-центром – специфічним дефектом характерним для всіх сполук $A^{II}B^{VI}$, який може бути як донором так і акцептором [9]. Цікавим є той факт, що Z-центр у цинк телуриді вдалося спостерігати тільки після відпалу кристалів у парі цинку [9]. Це, на перший погляд, дає можливість спробувати пов'язати його з власними дефектами, особливо якщо звернути увагу на результати [3],[5], в яких рівні з близькими енергіями, на думку авторів, зумовлені саме власними дефектами. Також після відпалу було виявлено рівень E_v+0,41 еВ, який на думку авторів [9] зумовлений наявністю другого зарядового стану Z-центру.

Таблиця 2

Основні характеристики Z-центру у сполуках CdTe та ZnTe [9]

Матеріал	$Z^{2+/+}$	$Z^{0/+}$	$Z^{-/0}$
CdTe	E_c-1,2 еВ	E_c-0,246 еВ	E_v+1,4 еВ
	E_v+0,41 еВ	E_v+1.36 еВ	E_c-0,206 еВ
ZnTe	E_c-1.98 еВ	-	E_v+0,629 еВ
	E_v-0,41 еВ	-	E_c-1.702 еВ

Методом нестандартної спектроскопії глибоких рівнів (НСГР) у плівках ZnTe:Cr було виявлено енергетичний рівень з енергією активації E_a=(1,09±0,03) еВ [6], який, за припущенням авторів, належить домішковому атому Cr.

При дослідженні електричних властивостей плівок ZnTe легованих Ванадієм від 0 до 10% при різних температурах авторами [15] було отримано енергії активації E_a цієї домішки. Зокрема при T=300-332 К E_a=0,34 еВ, при T=333-362 К E_a=0,518 еВ, при T=363-413 К E_a=0,608 еВ [15].

Таблиця 3

Розташування енергетичних рівнів домішкових дефектів у ZnTe

Тип домішки	**Тип дефекту**	**Енергетичне розташування рівня, еВ**	**Метод визначення**	**Література**
Li	Li_{Zn} (a*)	E_v+0,06	ФЛ, ФП	[10]
		E_v+0,0606	Низькотемпературна ФЛ, інфрачервона Фур'є-спектроскопія	[9]
		E_v+0,0627	ФЛ, ФП	[10],[11]
Na	Na_{Zn} (a)	E_v+0,0625	Низькотемпературна ФЛ, інфрачервона Фур'є-спектроскопія	[9]
Cu	Cu_{Zn} (a)	E_v+0,150	Температурна залежність питомого опору (ПО)	[10]
		E_v+0,146	Низькотемпературна ФЛ, інфрачервона Фур'є-спектроскопія	[9]
Ag	Ag_{Zn} (a)	E_v+0,123	Температурна залежність ЕП	[3]
Au	Au_{Zn} (a)	E_v+0,272	Температурна залежність ЕП	[3]
Sn	Sn_{Zn} (д**)	E_c-0,26	Електролюмінесценція (ЕЛ), температурна залежність ПО	[7]
	Sn_{Te} (a)	E_v+0,22	ЕЛ, температурна залежність ПО	[7]
P	P_{Te} (a)	E_v+0,078	Температурна залежність ЕП	[14]
		E_v+0,065	Температурна залежність КХ	[13]
		E_v+0,0635	-	[9]

Таблиця 3 (продовження)

Cl	Cl_{Te} (д)	E_v+0,16	Фото-ЕПР	[16]
Al	Al_{Te} (д)	E_v+0,20	Фото-ЕПР	[16]
Cr	-	E_a=1,09±0,03	Ємнісна спектроскопія глибоких рівнів (ЄСГР)	[6]

* - (а) – акцепторний вплив на провідність матеріалу.
** - (д) – донорний вплив на провідність матеріалу.

II. Кадмій телурид

Величина ширини забороненої зони CdTe (E_g=1,6 еВ при 0 К) визначає переспективність його використання у претворювачах сонячної енергії, а висока радіаційна стійкість дозволяє створювати неохолоджуючі детектори X- та γ-випромінювання, що функціонують при кімнатних температурах.

У роботах [20],[21],[22],[23] положення енергетичних рівнів дефектів у CdTe розраховано ab initio (табл.4.). Як і можна було очікувати, з огляду на точність квантовомеханічних методів, отримані значення енергій йонізації відрізняються між собою іноді більш, ніж удвічі.

Таблиця 4

Ab initio розрахунок енергій йонізації дефектів у CdTe

	[20]		[21]		[22]		[23]	
Дефект	E_1, еВ	E_2, еВ	E_1, еВ	E_2, еВ	E_1, еВ	E_2, еВ	E_1, еВ	E_2, еВ
V_{Cd}	E_v+0,13	E_v+0,21	E_v+0,2	E_v+0,8				
V_{Te}		E_c-0,71	E_c-0,4	E_c-0,5	E_c-0,38	E_c-0,84		
Te_i(a)		E_v+0,57						
Te_i(c)		E_v+0,57					E_v+0,95	
Cd_i(a)		E_c-0,45	E_c-0	E_c-0,2				
Cd_i(c)		E_c-0,45						
Cd_{Te}		E_c-0,1						
Te_{Cd}	E_c-0,34	E_c-0,59	E_c-0	E_c-0,4				

Експериментальне визначення енергій йонізації пов`язане з вибором моделей домінуючих точкових дефектів, що часто призводить до неоднозначних висновків [24].

У значеннях енергій йонізації міжвузлового атома Кадмію, запропонованих різними авторами, великих розбіжностей нема. Рівні E_1=E_c-(0,02 еВ [25], 0,016 еВ [26], 0,015 еВ [27]) та E_2=E_c-(0,17 еВ [28]), що спостерігаються у матеріалі, приписуються авторами відповідно першому та другому зарядовому стану міжвузлового атома Кадмію. Розрахунок [21] дає приблизно такі ж результати (табл.4).

Для вакансії Телуру є кілька варіантів розташування енергетичних рівнів у забороненій зоні. Згідно з [29] та [31] вакансія Телуру створює мілкі донорні рівні (E_1=E_c-(0,035 еВ [29], E_1=E_c-0,04 еВ [31]). Але у роботах [26], [28], [3], [24] автори вважають, що вакансії Телуру створюють глибокі донорні рівні (E_1=E_c-0,15 еВ [3]; E_2=E_c-(0,34 [28], 0,43 [26], 0,60 [26], 0,6 [24], 1,10 [24]) еВ). При теоретичних розрахунках [21], [22], [20]отримано результати, які також вказують на те, що рівні йонізації V_{Te} є глибокими (табл.4).

У роботах [30], [4], [32], опираючись на експериментальні дані (в основному ЕПР), авторами робиться висновок, що перший рівень вакансії Телуру розміщений поблизу валентної зони – E_v+0,2 еВ, а другий – у валетній зоні. Проте, у [33] висловлюється сумнів щодо такої інтерпретації сигналів ЕПР. Натомість зроблено припущення, що такий рівень скоріше може належати антиструктурному дефекту Te_{Cd}^{2+}. Зокрема під час моделювання у [33] вважали, що антиструктурні дефекти Te_{Cd} створюють у забороненій зоні кристалу глибокі донорні рівні з енергіями E_1=E_c-1,44 еВ та E_2=E_c-0,60 еВ, і при цьому отримали хорошу збіжність між теоретичними та експериментально визначеними холівськими концентраціями.

Глибокі донорні рівні (E_c-0,75 еВ), що можуть належати антиструктурному Телуру, спостерігали також у [34], [35], [36]. Проте, у всіх цих роботах досліджувались леговані кристали ([34] – CdTe:Ga, [35] – CdTe:V, [36] – CdTe:Cl), а тому зафіксований рівень може бути пов'язаний з домішкою.

У роботі [37] автори вказують на присутність у кристалах CdTe, насичених Телуром, донорного рівня E_c-(0,56-0,58) еВ, що, на думку авторів, також може належати антиструктурному дефекту. Оскільки однозначно зарядовий стан цього рівня невідомий, то він може бути або першим або другим енергетичним рівнем дефекту у забороненій зоні. Якщо цей зарядовий рівень перший, то другим може бути рівень визначений у роботі [36] – E_c-0,75 еВ, що також авторами приписується антиструктурному дефекту. Якщо ж вважати рівень E_c-(0,56-0,58) еВ створеним двократно йонізованим дефектом, то його значення з точністю до 0,01 еВ збігається з розрахунковими даними для Te_{Cd} ([22], [38], [39])E_1=E_c- 0,34 еВ та E_2=E_c-0,59 еВ) (табл. 5).

За даними [22],[38],[39] глибоким донором може бути також антиструктурний Кадмій Cd_{Te}^{2+}, який створює у забороненій зоні рівень E_c-0,1 еВ. Ці енергії йонізації є близькими до згадуваних у огляді [31] E_c-0,06 еВ та E_c-0,08 еВ, які також приписують цьому дефекту. Проте достатньо надійні експериментальні дані, які б підтвердили присутність у кристалі цього дефекту відсутні.

На думку деяких авторів [21],[22],[24] глибокі донорні рівні можуть також створювати міжвузлові атоми Кадмію, найближчими сусідами яких є атоми Кадмію (мілкі ж рівні створюють міжвузлові атоми Кадмію, найближчими сусідами яких є атоми Телуру). Так, виявлений у [24] донорний рівень E_c-0,64 еВ автори приписують Cd_i^{2+}.

Для вакансії Кадмію енергія першого рівня йонізації за даними різних авторів становить E_v+(0,05[27], 0,069[43], 0,062[44], 0,055[45], 0,05[46]) еВ або E_v+(0,13[22], 0,20[21], 0,15[29], 0,30[3]) еВ. Експериментально спостережуваний рівень E_v+(~0,06) еВ є одним з найінтенсивніших у нелегованому та легованому донорними домішками матеріалі, через що автори пов'язують його з першим зарядовим станом катіонної вакансії, яка найчастіше розглядається як компенсуючий дефект. Рівень E_v+(≈0,15) еВ також часто експериментально спостерігається [25],[29],[24], однак не у всіх зразках і з меншою інтенсивністю. Даний рівень у деяких роботах, зокрема [29],[47], приписується першому зарядовому стану міжвузлового атома Телуру.

Енергія йонізації другого електрона вакансії Кадмію становить E_v+(0,90[25], 0,90[3], 0,735[41], 0,76[24], 0,80[21], 0,20[22]) еВ.

Однак дослідження спектрів фото-ЕПР [4],[30] приводять до висновку, що рівень V_{Cd}^{2-} не може бути розміщений вище, аніж 0,47 еВ від верхньої границі валентної зони. Це припущення може бути справедливим, особливо якщо звернути увагу на роботу [28], автори якої вважають, що один з спостережуваних рівнів (E_v+0,86 еВ), який часто є домінуючим у матеріалі, і здебільшого ідентифіковується як другий зарядовий стан вакансії Кадмію, належить дислокації. Експериментально рівні E_v+(~0,4) еВ спостерігались також у роботах [36],[24].

Глибоким подвійним акцептором згідно [38],[39] може бути і міжвузловий атом Телуру: E_v+0,57 еВ, E_v+0,583[22] еВ, E_c-0,06 еВ [29]. Рівень E_v+0,57 еВ експериментально спостерігали також у [42], але висновків про те, якому дефекту він належить, автори не роблять. Проте у деяких роботах міжвузловий атом Телуру вважають нейтральним [3], чи навіть донорним дефектом [34].

Таблиця 5

Розташування енергетичних рівнів власних дефектів у CdTe

Тип дефекту	**Енергетичне розташування рівня, еВ**
V_{Cd}^{-}	E_v+(0,05[27], 0,069[43], 0,062[44], 0,055[45], 0,05[46]) E_v+(0,13[22], 0,20[21], 0,15[29], 0,30[3])
V_{Cd}^{2-}	E_v+(0,90[25], 0,90[3], 0,735[41], 0,76[24], 0,80[21], 0,20[22])
Cd_i^{+}	E_c-(0,02[25], 0,016[26], 0,015[27])
Cd_i^{2+}	E_c-(0,17[28])
V_{Te}^{+}	E_c-0,035[29], E_c-0,04[31], E_c-0,15[3]
V_{Te}^{2+}	E_c-(0,34[28], 0,43[26], 0,60[26], 0,6[24], 1,10[24])
Cd_i^{+}	E_v+0,57, E_v+0,583[22], E_c-0,06 еВ [29]
Te_{Cd}^{+}	E_c-1,44[33]
Te_{Cd}^{2+}	E_c-0,60[33]
Cd_{Te}^{2+}	E_c-0,1[22], [38], [39], E_c-0,06[31], E_c-0,08[31]

Домішка Літію у кадмій телуриді призводить до утворення складних комплексів точкових дефектів енергетичні рівні яких знаходяться на відстані 0,14-0,27 еВ вище валентної зони [56]. Натрій, заміщуючи атоми Кадмію, створює мілкі акцепторні рівні E_v+0,059 еВ [58].

Донорний рівень E_c-0,0138 еВ, який належить Ga_{Cd} було виявлено із дослідження високотемпературної ФЛ зразків CdTe легованих Галієм [58]. Мілкі донорні рівні створює і атом Індію. Так у роботі [59] із дослідження температурної залежності КХ у CdTe:In при T=(400-600)°C було визначено рівень In_{Cd} енергія якого становить E_c-0,010 еВ. Із дослідження ФЛ і резонансно-екситонної ФЛ при T=(220-280) °C у [64] було отримано значення донорного енергетичного рівня In E_c-0,014 еВ .

Легування CdTe елементами IV групи призводить до утворення високоомного матеріалу, а характеристики кристалів, легованих Ge, Sn і Pb визначаються відповідно глибокими донорними рівнями: E_v+(0,60−0,65) еВ, E_c−(0,60−0,90) еВ, E_v+(0,39−0,43) еВ [52]. Близькі до приведених значень для Германію отримано і у роботі [62],

автори якої встановили що переходу Ge^{2+}/Ge^{3+} відповідає рівень: E_c-0,95 еВ. А у роботі [61] для енергетичних рівнів Sn, Ge отримано значення E_c-0,72(0,83) еВ, E_c-0,75(0,77) еВ, відповідно.

Домішки V групи у кадмій телуриді проявляють амфотерну дію. У роботі [63] розглянуті результати електрофізичних досліджень кристалів CdTe легованих Сурмою. Аналіз температурних залежностей КХ, рухливості носіїв струму і ФП дозволяє зробити висновок, що при легуванні кристалів CdTe атомами Сурми вводяться центри Sb_{Te}, Sb_{Cd} і асоціати ($Sb_{Te}Sb_{Cd}$). Визначальними у провідності матеріалу являються однозарядні акцептори Sb_{Te}, енергія йонізації яких складає E_v+(0,28±0,01) еВ. Sb_{Cd} створює глибокі донорні рівні [63].

У роботі [57] повідомляється про існування двох центрів, які пов`язані з легуванням кристалів CdTe Вісмутом. Перший – це глибокий донорний рівень E_v+0,71 еВ, а другий – акцепторний, з енергією E_v+0,3 еВ.

Атоми заміщення Cl^+_{Te}, Br^+_{Te} та I^+_{Te}, згідно з теоретичними розрахунками [22], є донорами з енергіями йонізації E_c-0,35 еВ, E_c-0,24 еВ та E_c-0,05 еВ, відповідно. Дещо інші дані отримані у експериментальних роботах: E_c-0,014 еВ[48] для Cl^+_{Te}; для I^+_{Te} E_c-0,015 еВ [49]. А у [61] встановлено, що енергетичний рівень атома Хлору у вузлі Телуру знаходиться глибоко у забороненій зоні: E_c-(0,50-0,51) еВ.

При легуванні кадмій телуриду 3d-домішками можливі два типи електронних переходів: переходи всередині фіксованого зарядового стану домішки і переходи, які обумовлюють зміну зарядового стану домішкового центру.

У роботі [50] при дослідженні спетрів поглинання CdTe:Cu автори запропонували наступну модель енергетичних рівнів дефектів. Над валентною зоною розміщується основний стан Cu^{2+} , якому відповідає рівень E_v+0,78 еВ. Вище цього рівня на 1,15 еВ розміщений збуджений стан, що потрапляє у зону провідності. Проте таке розташування енергетичних рівнів не узгоджується з теоретичними розрахунками [22].

Атоми Хрому створюють у кристалах CdTe два домішкові енергетичні рівні E_C-0,61 еВ, E_C-1,55 еВ, що належать домішковому йону Хрому в різних зарядових станах [50].

Ванадій, заміщуючи Кадмій у вузлах гратки, знаходиться у зарядовому стані V^{2+}/V^{3+} [51] з енергією йонізації E_c-(0,8±0,1) еВ за даними [51], E_c-1,08 еВ за даними [55] та E_c-0,67 еВ за даними [54].

Атоми Fe у кадмій телуриді виконують роль глибоких донорів. Із дослідження оптичних, фотоелектричних і електричних властивостей CdTe:Fe автори [62] отримали значення енергетичних рівнів домішок Феруму: E_v+0,35 еВ.

Титан, згідно [54], створює рівень E_c-0,93 еВ.

Таблиця 6

Розташування енергетичних рівнів домішкових дефектів у CdTe

Тип домішки	**Тип дефекту**	**Енергетичне розташування рівня, еВ**	**Метод визначення**	**Література**
Na	Na_{Cd} (а)	E_v+0,02	Розрахунок методом лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (ЛППХ)	[22]
		E_v+0,059	Низькотемпературна ФЛ	[58]
	Na_i (д)	E_c-0,01	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
Cu	Cu_{Cd}	E_v+0,78(Cu^{2+}) E_v+1,15 (Cu^+)	Спектри поглинання	[50]
	Cu_{Cd} (а)	E_v+0,22	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
	Cu_i (д)	E_c+0,01	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
Au	Au_{Cd}(а)	E_v+0,2	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
Ag	Ag_{Cd}(а)	E_v+0,15	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
Ga	Ga_{Te} (д)	E_v+0,24	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
	Ga_{Cd} (д)	E_c-0,0138	Високотемпературна ФЛ	[58]
In	In_{Cd} (д)	E_c-0,05	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
		E_c-0,010	Температурна залежність КХ	[59]
		E_c-0,014	ФЛ, резонансно-екситонна ФЛ	[64]
Ti	-	E_c-0,93	ЄСГР	[54]

Таблиця 6(продовження)

Ge	(д)	E_v+(0,60-0,65)	Низькотемпературна ФЛ	[52]
	(д)	E_c-0,95	Низькотемпературна ФЛ, фотоелектрична нестаціонарна спектроскопія (ФЕНС)	[62]
	(д)	E_c-0,75(0,77)	Термоелектрична спектроскопія (ТС), ФЕНС	[61]
Sn	(д)	E_c-(0,60-0,90)	Низькотемпературна ФЛ	[52]
	(д)	E_c-0,72(0,83)	ТС, ФЕНС	[61]
Pb	-	E_v+(0,39-0,43)	Низькотемпературна ФЛ	[52]
N	N_{Te}	E_v-0,01	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
P	P_{Te} (a)	E_v+0,05	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
V	V_{Cd}	E_c-0,67	ЄСГР	[54]
		E_c-1,08	Низькотемпературні дослідження ОП, спекти фотогальванічних струмів	[55]
		E_c-(0,8±0,1)	ЕПР	[51]
As	As_{Te} (a)	E_v+0,1	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
Sb	Sb_{Te} (a)	E_v+0,23	Розрахунок методом ЛППХ	[22]
		E_v+(0,28±0,01)	Температурна залежність КХ	[63]

III. Плюмбум телурид

Складність дослідження енергетичних станів дефектів у плюмбум халькогенідах зумовлена тим, що більшість дефектів створюють резонансні рівні у дозволених зонах, що значно утруднює їх експериментальне дослідження.

Для пояснення електричної активності вакансій металу та халькогену основними є дві моделі, представлені у роботах [65] та [66].

Згідно аналітичного розрахунку проведеного у [65], вакансія Телуру створює у зоні провідності спін-орбітально розщеплений триплет (рис.1.), який є практично квазівиродженим через малість розщеплення (≈ 10 мВ), а синглетний рівень лежить вище дублетного (рис.1.). Перекриття рівнів локальних станів з неперервним спектром призводить до їх розширення. Згідно з оцінками його величина такого ж порядку, як розщеплення між синглетом і дублетом [65].

Вакансія металу, згідно [65], рівнів не створює, а видалення катіона зі свого вузла зумовлює появу двох дірок у валентній зоні.

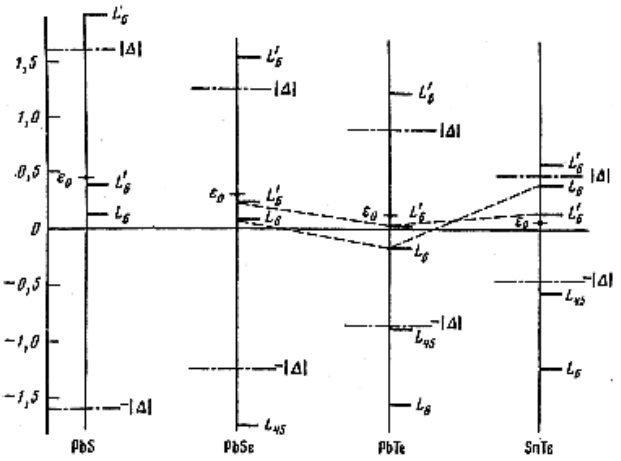

Рис. 1. Положення рівня вакансії халькогену ε_0 відносно зонних L-термів для різних сполук $A^{IV}B^{VI}$. Константа зв'язку g_{Te}=1,15. Заборонена зона E_g утворена рівнями L_6 і L_6'. Штрихпунктиром показані границі зони йонності [65]. Рух L-термів у твердих розчинах, які відповідають бінарним сполукам показано штрихованими лініями [65].

У зв'язку з наявністю виродженого дублетного рівня вакансії халькогену, авторами [67] було запропоновано модель Ян-Тейлерівської нестійкості кристалічного оточення вакансії, яка пояснює, зокрема, спостережувану у PbTe від'ємну ФП [68]. Захоплення електрона на вироджений дублетний рівень вакансії халькогену супроводжується пониженням симетрії кристалічного оточення вакансії і зняттям виродження. Енергетичний рівень електрона при цьому понижується і система стабілізується. Енергетичну діаграму Ян-Тейлерівського центру представлено на рис.2. Крива E_0 відповідає порожньому центру, E_1, E_2 – центрам, занятим одним і двома електронами відповідно.

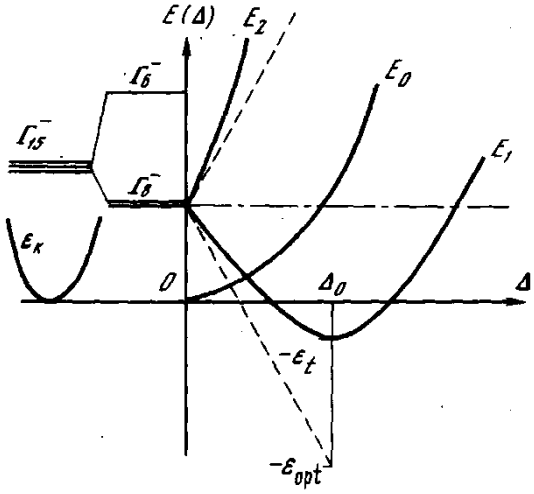

Рис. 2. Схема ЯТ-трансформації вакансії халькогену [67].

Якісно інший результат було отримано при розрахунках у [66]. Якщо у роботах [65] використовувалось одноелектронне наближення, то в роботі [66] розрахунок проводився в рамках обмеженого наближення Хартрі-Фока. Таким чином, було встановлено, що положення одноелектронних рівнів істотно залежать від чисел їх заповнення, і по суті визначаються міжелектронною взаємодією. Основний результат розрахунку, проведеного без підгоночних параметрів, полягає в тому, що він передбачає існування рівнів перезарядки вакансій в $A^{IV}B^{VI}$ поблизу країв дозволених зон. Енергетичну діаграму рівнів заселеності PbTe, PbSe, PbS наведено на рис. 3.

Рівень E_{a1}, відповідає переходу вакансії металу V_{Pb} з однократного у двократний акцепторний стан, E_{b1} – переходу вакансії халькогену V_X з однократного у двократний донорний стан. Рівні E_{a2} і E_{b2} розташовані далеко (0,6-0,8 еВ) від країв забороненої зони. Якщо рівень Фермі E_F лежить вище E_{a1}, вакансія V_{Pb} дає дві дірки. Коли $E_{a2}<E_F<E_{a1}$, маємо однозарядний акцептор . При перетині E_F рівня E_{a2} вакансія переходить у нейтральний стан V_{Pb}. Аналогічну ситуацію маємо для вакансії халькогену V_X, яка послідовно проходить стан дво-, однозарядного донора і проходить у нейтральний стан, коли рівень Фермі E_F, рухаючись вгору за енергією, перетинає рівні E_{b1} і E_{b2}.

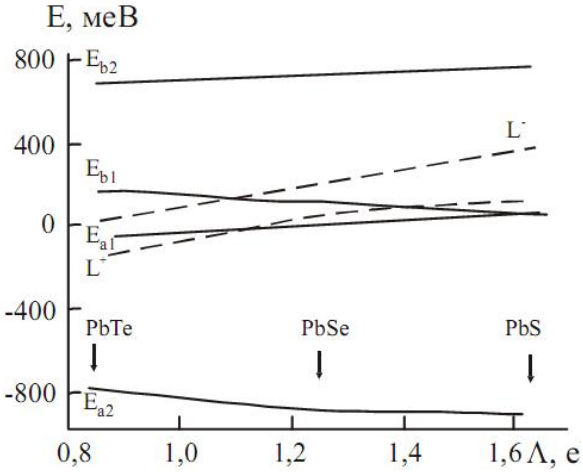

Рис. 3. Енергетична діаграма рівнів заселеності PbTe, PbSe і PbS (Λ – параметр йонності, штрихові лінії – краї забороненої зони) [68].

Незначною варіацією параметрів моделі [66] можна добитися точного співпадання рівня заселеності вакансії Плюмбуму з експериментальним значенням на 75 меВ нижче зони провідності плюмбум телуриду [66].

У огляді [68] зазначено про існування ще кількох рівнів енергія йонізація яких є близькою (E_c-0,085, E_c-0,081, E_c-(0,06-0,08)) до енергії йонізації вакансії Плюмбуму. Зокрема, згадується про рівень захоплення, що при 0 К лежить нижче дна зони провідності на 0,075 еВ і енергія його активації зменшується з ростом температури зі швидкістю $0{,}38\cdot10^{-3}$ еВ/К [68].

Акцепторний рівень з енергією активації ≈0,1 еВ спостерігали також у роботах [69],[70]. Після відпалу кристалів у атмосфері спектрально чистого Аргону при T=500–700 К даний рівень не спостерігався. Вимірювання проводили при T=77–300 К. Авторами зроблено висновок, про те що даний рівень пов'язаний з дефектами, викликаними макронапруженнями і неоднорідним розподілом атомів надстехіометричного Телуру вздовж злитку, які виникають при вирощуванні кристалів і зникають при їх відпалі [69],[70]. Проте такий рівень може бути зумовлений і вакансіями Плюмбуму, які також заліковуються під час відпалу [72].

Вакансії Телуру, згідно розрахунків [65],[66] створюють рівні вище дна зони провідності. Проте модель [66] передбачає більш глибоке їх розташування аніж модель [65]. Варто зазначити, що експериментальні дані, які вважаються підтвердженням моделі [65] піддані критиці у [68].

У [73] методом низькотемпературної калориметричної спектроскопії в полікристалічних зразках n-PbTe з незначним (≈0,1 ат %) надлишком Плюмбуму виявлена δ-подібна особливість у густині станів зони провідності, інтерпретована як вузька (≈ 0,01 еВ) смуга резонансних станів, подібних за властивостями до резонансних станів створюваних елементами третьої групи [74], пов'язаних з вакансійними дефектами у аніонній підгратці досліджуваних зразків. Оцінка енергетичного

положення вакансійного рівня над краєм зони провідності на основі даних про залежність E_F для PbTe при T=77 К дає величину енергії активації для вакансії Телуру E_a=(0,165±0,0015) еВ [73].

Також у роботі [72], із досліджень спектрів ОП у PbTe:O, окрім інших, було ідентифіковано рівень вакансії Телуру E_v-(0,245±0,010) еВ при T=300 К який при зменшенні температури до T=96 К знижується до E_v-(0,175±0,020) еВ. Згідно [75], вакансія Телуру може створювати рівні у валентній зоні, при наявності сильних деформацій.

Значно меншою є енергія йонізації вакансії Телуру згідно [78]. Так, при йонній імплантації плівок було помічено стабілізацію концентрації електронів, зумовлену квазілокальним рівнем у зоні провідності, ймовірно вакансією Телуру, з енергією йонізаці 0,055 еВ при 0 К та 0,005 еВ при 300 К. Також цікавим є цитоване у [78] припущення про те, що у кристалах PbTe:In пінінг рівня Фермі зумовлюють не атоми Індію а вакансії Телуру, що безперечно потребує додаткових доказів [78].

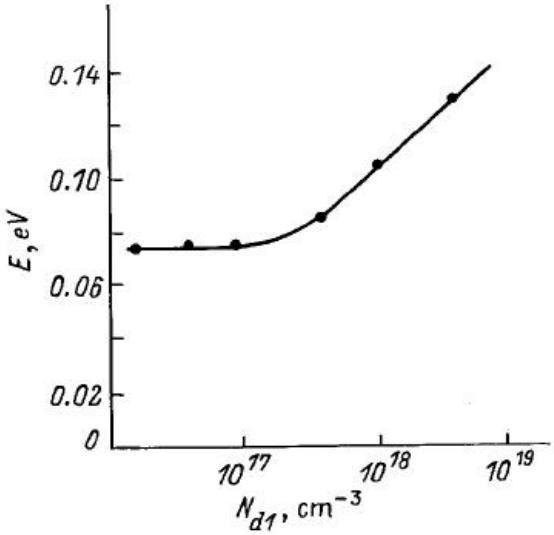

Рис. 4. Залежність положення енергетичного рівня E_1 від густини станів N_{d1} при 0 К [71].

Міжвузловий атом Плюмбуму у PbTe вважають двозарядним донором [68], що створює рівень з енергією E_c+0,055 еВ при 300 К [68]. Близький за значенням рівень, який автори також приписують міжвузловому атому Плюмбуму, виявлено при дослідженні електрофізичних властивостей плівок PbTe/KCl(KBr) [71]. Зокрема, встановлено, що температурна залежність сталої Холла визначається донорними рівнями, один з яких знаходиться у зоні провідності $E_{d1}=E_c$+0,075 еВ, а другий $E_{d2}=E_c$-0,055 еВ – у забороненій зоні. Зміна положення рівнів зі зміною температури визначається залежністю $E_{d1}/dT = (4,5\pm0,5)\cdot10^{-4}$ T еВ і $E_{d2}/dT = (3,5\pm0,7)\cdot10^{-4}$ T еВ. Енергетичне положення рівня E_1 залежить також від густини станів на рівні (рис.4.), яка в свою чергу зростає з ростом густини потужності лазерного випромінювання, яким опромінювали кристал. На думку авторів [71] перший рівень належить міжвузловому атому Плюмбуму, а другий – вакансії Телуру. Складна поведінка рівня E_1 пояснюється авторами ростом деформацій в околі міжвузлових атомів, при зростанні концентрації самих міжвузлових атомів, викликаною ростом густини потужності лазерного випромінювання. Міжвузлові атоми Плюмбуму, на думку авторів [71], перебувають у двократно йонізованому стані.

Надійної інформації про інші дефекти у сполуках $A^{IV}B^{VI}$ є небагато. Зокрема, згідно [68], міжвузловий Телур – нейтральний дефект, Плюмбум на місці халькогену – двократно заряджений акцептор, а Телур на місці Pb – двократно заряджений донор.

У огляді [68] описано ряд не ідентифікованих енергетичних рівнів. Зокрема при дослідженні ФЛ, ФП та ефекту Холла проявляються три рівні – один акцепторний і два донорних. В інтервалі T =(80-200) К енергетичне положення рівнів може бути описане як $E_v+0,147+3,5\cdot10^{-4}$ T еВ, $E_v+0,11+2,5\cdot10^{-4}$ T еВ; $E_v+0,095+2,5\cdot10^{-4}$ T еВ [68]. Положення першого рівня пізніше було уточнено [68]: $E_v+0,095+5,5\cdot10^{-4}$ T еВ при T<200 К і $E_v+0,208+1,4\cdot10^{-4}$ T еВ при T>200 К. Виявлені рівні пов'язуються з існуванням V_{Te} і V_{Pb} або асоціатів на їх основі. Ще один рівень, який дає додатковий пік у спектрах ФЛ, має енергію йонізації E_c-0,009 еВ при 6,1 К [68].

Зауважимо, що електрофізичні параметри кристалів формуються не тільки електроактивними точковими дефектами кристалічної гратки, а й пасивними в електричному відношенні дефектами типу преципітатів власних компонент, які практично завжди містяться у кристалах $A^{IV}B^{VI}$. Здатність до утворення атомних скупчень більш характерна для Телуру ніж для Плюмбуму, що підтверджується експериментально [68]. Проте, не зважаючи на нерівномірність їх розподілу по кристалах, концентрація вільних носіїв заряду є сталою по всьому об’єму [68]. Наявність преципітатів у кристалах погіршує більшість властивостей, які мають значення для практичного використання плюмбум телуриду, а їх зменшенню може сприяти легування Кадмієм чи рідкісноземельними елементами [68].

Таблиця 7

Розташування енергетичних рівнів власних дефектів у PbTe

Тип дефекту	Енергетичне розташування рівня, еВ	Метод визначення	Література
V_{Pb}	E_c-0,075	-	[66]
V_{Te}	E_c+(0,165±0,015), T=77 К	Низькотемпературна калориметрична спектроскопія	[73]
	E_v-(0,245±0,01), T=300 К	ОП	[72]
	E_v-0,175±0,020, T=96 К	ОП	[72]
	E_c+0,055, T=0 К	-	[78]
	E_c+0,005, T=300 К	-	[78]
Pb_i	E_c+0,055, T=300 К	-	[68]
	E_c+0,075	Температурна залежність ефекту Холла	[71]

Однією з особливостей домішок у плюмбум телуриді є те, що лиш обмежена кількість елементів може бути однозначно класифікована як донори (галогени) чи акцептори (Натрій, Літій) [77]. При легуванні цими елементами спостерігається збільшення концентрації носіїв пропорційно кількості введеної домішки. Для інших домішок необхідно враховувати відхилення від стехіометрії та інші фактори [77].

Найбільш дослідженими домішками у плюмбум телуриді є Галій, Індій, Талій. Властивості кристалів легованих цими елементами детально описані у роботах [77],[79], тому ми зазначимо тільки їх характерні особливості.

Для всіх перелічених елементів спостерігається насичення на залежностях n,p(N_i), тобто ефект хімічної стабілізації рівня Фермі [77]. Для PbTe:In рівень насичення відповідає значенню $n=7\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ [77] (при $N_{In} \geq 10^{20}$ см$^{-3}$[74]), для PbTe:Ga – $n=6\cdot10^{19}$ см$^{-3}$ [77],[78] (при $N_{Ga} \geq 5\cdot10^{20}$см$^{-3}$ [77], [78]), для PbTe:Tl – $p=9\cdot10^{19}$см$^{-3}$ [77] (при $N_{Tl} \geq 10^{20}$см$^{-3}$[78]). Концентрація носіїв заряду залишається сталою при додатковому легуванні донорними (Йод у PbTe:In, надстехіометричний Плюмбум у PbTe:Tl) і акцепторними (Натрій у PbTe:Tl) домішками, якщо концентрація додаткової домішки не перевищує концентрації введеного Індію чи Талію. Однак, концентрація введеної домішки практично завжди значно перевищує концентрацію носіїв при якій спостерігається пінінг рівня Фермі [77].

Найбільш практично значущими властивостями напівпровідників зі стабілізованим положенням рівня Фермі є однорідність їх електрофізичних параметрів і високі значення рухливості носіїв навіть у області високих концентрацій вільних носіїв заряду [77].

При температурі T ≈ 0 К у PbTe:Tl домішковий рівень лежить на 0,22 еВ[77] (0,20 еВ[80], 0,21 еВ[80]) нижче стелі валентної зони. Близькі значення отримані у роботі [72], де для домішки Талію отриманий енергетичний рівень E_v-(0,285±0,007) еВ при T=300 К та E_v-(0,22±0,02) еВ при T=96 К. Величина E_i у PbTe:Tl зменшується з ростом температури, як і енергетична щілина між двома максимумами валентної зони, таким чином, що домішкові стани суттєво не віддаляються від другої валентної зони [80]. При T=77 К і низькій концентрації Талію енергія йонізації становить 0,16 еВ. Дана енергія може змінюватись не тільки в залежності від температури, а й від концентрації введеного Талію та концентрації додаткової домішки [80].

Таблиця 8

Енергетична структура домішкових дефектів у PbTe

Тип домішки	Тип дефекту	Енергетичне розташування рівня, еВ	Метод визначення	Література
Al	Al_{Pb}	E_c+ 0,3	Температурна залежність КХ, ОП, ТС	[77]
Ga	Ga_{Pb}	E_c+0,21, T=77 К	-	[74]
		E_c+0,19, T=300 К	-	[74]
In	In_{Pb}	E_c+0,07, T=0 К	Температурна залежність КХ, ОП, ТС	[77],[74],[78]
		E_c-0,08, T=600 К	Температурна залежність КХ, ОП	[78]

Таблиця 8 (продовження)

Tl	Tl_{Pb}	E_v-(0,24±0,06)	ОП	[76]
		E_v-0,25	Температурна залежність КХ	[78]
		E_v-0,22, T=0 K	ОП, ТС	[77]
		E_v-0,20, T=0 K	-	[80]
		E_v-0,21, T=0 K	-	[80]
O	O_i	E_c-(0,180±0,015), T=300 K	ОП	[72]
		E_c-0,140±0,020, T=96 K	ОП	[72]
V	-	E_c-0,02	Температурна залежність питомого опору, магнітної сприйнятливості, концентрації носіїв заряду і рухливості	[82]
Cr	-	E_c+0,1	Температурна залежність КХ, ОП, тунельна спектроскопія (ТС)	[77]
Bi	-	E_c+0,2	Температурна залежність КХ, ОП, ТС	[77].
Co	-	E_c-(0,06-0,01)	Температурна залежність питомого опору, КХ, термо-ЕРС, магнітної сприйнятливості та оптичного пропускання	[83]

У PbTe:In домішковий рівень при T=0 K розміщений вище дна зони провідності на $0{,}07\text{-}3\cdot10^{-4}$T eB[77],[74],[78]. З ростом тиску зміщення цього рівня відбувається в глибину зони провідності з баричним коефіцієнтом $5\cdot10^{-6}$ eB/бар [78]. Оптична енергія йонізації при 600 K становить E_c-0,08 eB і змінюється з температурним коефіцієнтом $dE_i/dT=-2\cdot10^{-4}$ eB/K [78].

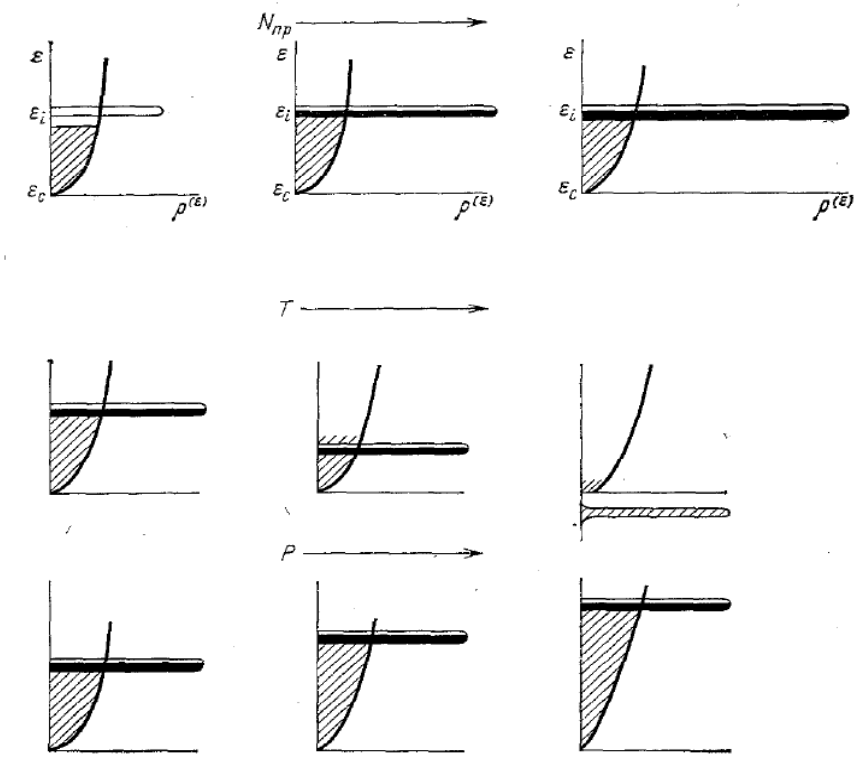

Рис. 5. Вплив квазілокальних станів на концентрацію вільних електронів для PbTe [78].

Галій характеризується наявністю двох концентраційних областей стабілізації рівня Фермі: перший відповідає концентрації електронів близькій до власної, а другий при $n=2\cdot10^{18}$см$^{-3}$ [77]. Енергія резонансного рівня становить E_c+0,21 eB при T=77 K та E_c+0,19 eB при T=300 K [74]. Легований Галієм

плюмбум телурид проявляє певні особливості у електричних та оптичних властивостях, у порівнянні з кристалами легованими Індієм і Талієм. Зокрема стабілізація рівня фермі у PbTe:Ga може відбуватися не лише у дозволених зонах, а й у верхній частині забороненої зони [77],[79]. Так у [77] приведені дані про стабілізацію на рівні E_c-0,070 еВ.

При легуванні PbTe Алюмінієм у не надто сильно компенсованих зразках *n*-типу оптичним методом виявлений рівень у зоні провідності з енергією E_c+0,3 еВ [78].

Таким чином, якщо проаналізувати положення енергетичних рівнів, що створюють елементи третьої групи у PbTe, то можна відзначити їх монотонну зміну у ряду Al – Ga – In – Tl.

Пояснення електричної активності елементів третьої групи у кристалах плюмбум телуриду було запропоновано, опираючись на ідею перемінної валентності [77]. Зовнішня оболонка атомів елементів III групи має конфігурацію s^2p^1. але у сполуках ці елементи можуть проявляти валентності +1 (конфігурація s^2p^1), +2 (конфігурація s^1p^2), +3 (конфігурація s^0p^3). При цьому конфігурація з валентністю +2 є нестійкою. Заміщуючи атом Плюмбуму у своєму вузлі, атом III групи повинен віддати два електрони для утворення зв'язку. Таким чином у конфігурації +1 атом буде однозарядним акцептором, а у конфігурації +3 – однозарядним донором. Реалізація однієї з конфігурацій визначається положенням рівня Фермі. При низьких значеннях рівня Фермі домішка елементів III групи повинна проявляти донорні властивості, а при високих – акцепторні. При деякому критичному значенні хімічного потенціалу, коли енергії обох конфігурацій співпадають, в системі домішок відбувається перерозподіл заряду, що призводить до стабілізації рівня Фермі, отже на один домішковий атом припадає два електронні стани, які можуть бути незайняті, або зайняті одним чи двома електронами. Причому, у випадку коли на домішковому рівні є два електрони, енергія їх відштовхування практично рівна нулю, або навіть, згідно представленої у [77] моделі, від'ємною, тобто утворюється негативний U-центр. Зокрема, така модель пояснює жорстку стабілізацію хімічного потенціалу [77].

Варто зауважити, що у конфігурації s^0p^3, домішкові атоми можуть створювати також мілкі донорні рівні біля краю зони провідності, що зумовлено сильним потенціалом повністю йонізованої атомної серцевини елемента III групи [77].

Квазілокальні стани виявлені також при легуванні плюмбум телуриду ізоелектронними домішками – Станумом та Германієм [77].

Оксиген у плюмбум телуриді O_i створює рівень E_v-(0,180±0,015) еВ при T=300 К [72], який при зниженні температури до 96 К зменшується до E_v-(0,140±0,020) еВ.

Легування PbTe Цинком призводить до появи в забороненій зоні локального рівня E_c-0,056 еВ, який пов'язують з комплексами, що включають в себе як V_{Pb}, так і V_{Te} [68].

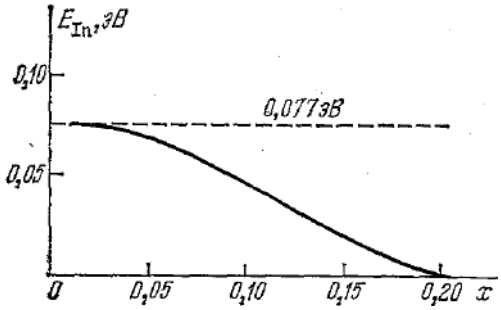

Рис. 6. Залежність положення домішкового рівня в PbTe:In від концентрації Індію при низьких температурах [78].

У PbTe, легованому Вісмутом, спостерігається широка домішкова смуга вище краю дна зони провідності приблизно на 0,2 еВ [77].

Дослідження температурної залежності питомого опору, магнітної сприйнятливості, концентрації носіїв заряду і рухливості у PbTe:V показали, що Ванадій у плюмбум телуриді проявляє донорні властивості і формує домішковий рівень E_c-0,02 еВ [82].

У роботі [83] проводилися дослідження питомого опору, КХ, термо-ЕРС, магнітної сприйнятливості та оптичного пропускання у інтервалі температур 42÷300 К плюмбум телуриду легованого Кобальтом. Згідно з представленими експериментальними даними Co у PbTe утворює енергетичний рівень E_c-(0,06 ±0,01) еВ.

Манган, Хром і Титан у PbTe проявляють донорні властивості і створюють у зоні провідності рівні на відстані E_c+(0,1-0,2) еВ від дна зони провідності [77].

Висновки

- Проведено аналіз відомих теоретичних і експериментальних даних про розміщення енергетичних рівнів точкових дефектів у зонній структурі цинк, кадмій та плюмбум телуридів. Розглянуто як власні так і домішкові дефекти у згаданих сполуках.
- У цинк телуриді власні дефекти, перебуваючи у різних зарядових станах, зумовлюють виникнення глибоких рівнів, локалізованих переважно у нижній частині забороненої зони.
- У кадмій телуриді власні дефекти створюють як мілкі так і глибокі рівні.
- Домішки першої, третьої та сьомої групи у кадмій та цинк телуридах створюють мілкі рівні, а домішки четвертої та п'ятої груп – як мілкі, так і глибокі.
- У плюмбум телуриді власні та домішкові дефекти створюють переважно резонансні рівні розміщені на фоні дозволених енергетичних зон. Для PbTe легованого елементами третьої групи характерним є явище хімічного пінінгу рівня Фермі, що має велике практичне значення.

Робота частково фінансується в рамках проектів НАН України (державний реєстраційний номер 0110U006281), МОН України (державний реєстраційний номер 0111U001766), Державного агенства з питань науки, інновацій та інформатизації України (державні реєстраційні номери 0110U007674 та 0111U005501).

Фреїк Д.М. **–** заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Чобанюк В.М. **–** кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла, доцент, проректор;
Возняк О.М. **–** кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла, доцент;
Горічок І.В. **–** кандидат хімічних наук, науковий співробітник фізико-хімічного інституту;
Паращук Т.О. **–** аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Бардашевська С.Д. **–** студент.

[1] Д.М. Фреїк, О.М. Возняк, В.М. Чобанюк. Локалізовані стани електронів у напівпровідниках: Теоретичні аспекти розрахунку // *ФХТТ,* **11**(4), сс. 797-803 (2010).
[2] Д.М. Фреїк, О.М. Возняк, Т.О. Паращук, В.М. Чобанюк, І.В. Горічок. Локалізовані стани електронів у напівпровідниках: Експериментальні методи дослідження // *ФХТТ,* **12**(2), сс. 301-311, (2011).
[3] А. Сакалас, З. Янушкевичюс. *Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях* // Вильнюс: Мокслас, 153 с. (1988).
[4] B.K. Meyer, W. Stadler. Native defect identification in II-VI materials // *Journ. of Crys. Growth.*, **161**, pp. 119-127 (1996).
[5] T. Taguchi, S. Fujita, Y. Inuishi. Growth of high-purity ZnTe single crystals by the sublimation travelling heater method // *Journ. of Crys. Growth.,* **45**, pp. 204-213 (1978).
[6] М.А. Ризаханов, Е.М. Зобов, М.М. Хамидов. Структурно сложные двухдирочние и двухелектронние медленние ловушки с бикинетическими свойствами в кристаллах p-ZnTe, n-ZnS // *ФТП,* **38**(1), 49-55 (2004).
[7] В.П. Махний, В.И. Гривул. Диффузионные слои ZnTe:Sn с электронной проводимостью // *ФТП,* **40**(7), сс. 794-795 (2006).
[8] D.N. Bose, S. Bhunia. High resistivity In-doped ZnTe: electrical and optical properties // *Bull. Mater. Sci.,* **28**(7), pp. 647-650 (2005).
[9] А.В. Квит, С.А. Медведев, Ю.В. Клевков та ін. Оптичская спектроскопия глибоких состояний в ZnTe // *ФТТ,* **40**(6), сс.1010-1017 (1998).
[10] Ю.В. Клевков, СЛ. Колосов В.С. Кривобок, В.П. Мартовицкий. С.Н. Николаев. Электрические свойства, фотопроводимость и фотолюминесценция крупнозернистого p-ZnTe // *ФТП,* **42**(11), сс.1291-1296 (2008).
[11] Y. Hishida, T. Toda, T. Yamaguchi. Characeristics of Li- and Cl-doped ZnTe grown by molecular beam epitaxy // *Journ. of Crys. Growth.,* **117**, pp. 396-399 (1992).
[12] N. Magnea, D. Bensahel, J.L. Pautrat and ot. Electrical and optical identification of the persistent acceptor as cooper in ZnTe // *Sol. State Com.,* **30,** pp. 259-263 (1979).
[13] K. Yoshino, M. Yoneta, T. Yabe and al. Optical and electrical characterization of high-quality P-doped ZnTe substrates // *Physica B,* pp.254-257 (2003).
[14] Y. Hishida, I. Hiroaki, T. Toda, T.Nina. Growth and characterization of mbe-grown ZnTe:P // *Journ. of Crys. Growth.,* **95**, pp. 517-521 (1989).
[15] M.S. Hossain, et al. Temperature effect on the electrical properties of undoped and vanadium-doped ZnTe thin films // *Renew Energy* **10**(1016), pp.1-7 2007.
[16] G.F. Neumark. Defect in wide band gap II-VI crystals // *MSE,* pp. 1-46 (1997).
[17] Yo.G. Sadofyev at al. Molecular beam epitaxy growth and characterization of ZnTe:Cr^{2+} layers on GaAs(100) // *J. Vac. Sci. Technol. B,* **19**(4), pp. 1483-1487 (2001).
[18] Ф. Крегер. *Химия несовершенних кристаллов.* Мир, М., 656 с (1969).
[19] C. Van de Walle. Nitrogen doping in ZnSe and ZnTe // *Sol. St. Com.,* **93**(5), pp. 447-550 (1995).
[20] S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert. Vacancies in CdTe: experiment and theory // *Physica B.* **38,** pp. 958–962 (2001).
[21] M.A. Berding. Native defects in CdTe *// Phys. Rev.*, **60**(12) pp. 8943–8950 (1999).
[22] W. Su-Huai, S. Zhang. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe // *Phys. Rev.,* **66**. pp. 1552111–15521110 (2002).
[23] A. Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow. Chemical trends for defect energy levels in HgCdTe // *Phys. Rev. B.,* **25**(10), pp. 6367–6379 (1982).
[24] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, at all. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe // *J. of Appl. Phys.,* **83**(4). pp. 2121–2126 (1998).
[25] D. Nobel. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride // *Phil. Res. Repts*., **14,** pp. 361–492 (1959).
[26] В.С. Іванов, В.Б. Стопачинський, В.А. Чапнін. Дифференциальная спектроскопия локальных центров в CdTe // *ФТП,*. **5**(1), сс. 101–105 (1971)

[27] А.Н. Георгобиани, М.К Шейкман. *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$* / Наука, М. 465с. (1986).

[28] Е.А. Боброва, Ю.В. Клевков, С.А. Медведєв, А.Ф. Плотников. Исследование глубоких электронных состояний в текстурированных поликристаллах p-CdTe стехиометрического состава методом DLTS // *ФТП,* **36**(12), сс. 1426–1431 *(*2002).

[29] S.S. Chern, H.R. Vydyanath, F.A. Kroger. The defect structure of CdTe: Hall data // *J. Phys. Chem. Solid,* **14**(1). pp. 33–43 (1975).

[30] B.K. Meyer. F center in CdTe // *Phys. Rev. B.,* **46**. pp. 15135–15138 (1992).

[31] X. Mathew. Photo-induced current transient spectroscopic study of the traps in CdTe // *Solar Energy Materials & Solar Cells,* **76,** pp. 225–242 (2003).

[32] W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt [a. oth.]. Optical investigation of defects in CdZnTe // *Phys. Rev. B.,* **51**(16), pp. 10619–10630 (1995).

[33] R. Grill, A. Zappettini. Point defects and diffusion in cadmium telluride // *Progress in crystal growth and characterization of materials*, **48/49,** pp. 209-244 (2004).

[34] V. Babentsov, V. Corregidor, K. Benz [a. oth.]. Defect engineering in CdTe, based on the tjtal energies of elementary defects // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **458**. pp. 85–89 (2001).

[35] M. Fiederle, C. Eiche, M. Schwarz, K.W. Benz. Modified compensation model of CdTe // *J. Appl. Phys,* **84**(12), pp. 6689–6692 (1998).

[36] M. Chu, S. Terterian, D. Ting [a. oth.]. Tellurium antisites in CdZnTe // *J. Appl. Phys,* **79**(17), pp. 2728–2780 (2001).

[37] С.Н. Максимовский, С.П. Коблева. О доминирующих точених дефетах в CdTe // *Неорг. Матер.,* **22**(6), pp.922-925 (1986).

[38] W. Su-Huai, S.B. Zhan. First-Principles Study of Doping Limits of CdTe // *Phys. stat. sol.,* **229**(1), pp. 305-310 (2002).

[39] A. Berding, A. Sher. Electronic quasichemical formalism: Application to arsenic deactivation in silicon // *Phys. Rev.* **58**(7), pp. 3853–3864 (1998).

[40] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, І.В. Горічок, У.М. Писклинець. Вплив відхилення від стехіометрії на дефектну підсистему кристалів CdTe:Cd // *ФХТТ*, **9**(2), сс. 270-273 (2008).

[41] N. Krsmanovic, K.G. Lynn, M.H. Weber [a. oth.]. Electrical compensation in CdTe and $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ by intrinsic defects // *Phys. Rew. B.,* **62**(24), pp. 279-282 (2000).

[42] Y. Matfaing. Self-compensation in II-VI compounds // *Prog. Cryst. Grow. Charact.*, **4**, pp. 317-343 (1981).

[43] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, А.В. Никитин, В.А. Сладкова. Особенности краевой фотолюминесценции кристаллов CdTe:Cl // *ФТП*, **21**(4) сс. 676–679 (1987).

[44] А.В. Савицкий, О.А. Парфенюк, М.И. Илащук [и др.]. Равновесные характеристики и низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов CdTe:Pb // *ФТП*, **38**(5), сс. 516-521 (2004).

[45] В.Д. Попович, Г.М. Григорович, Р.М. Пелещак, П.М. Ткачук. Фізичні властивості напівізолюючих монокристалів CdTe:Cl, вирощених з газової фази // *Журн. фіз. досл.,* **6**(1), сс. 86–90 (2002)

[46] О.А. Парфенюк и др. Электрофизические свойства и низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов CdTe, легированных Si // *ФТП*, **40**(2), сс.148-152 (2006).

[47] В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горічок, Є.В. Вержак. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів // *ФХТТ*, **9**(2), сс. 270-273 (2008).

[48] Д.В. Корбутяк, С. В.Мельничук, П.М.Ткачук. Домішково-дефектна структура CdTe:Cl матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання (огляд) // *УФЖ*. **44(**6), сс. 730-737 *(*1999).

[49] L. Jaesun. Low-Temperature Photoluminescence Spectroscopy from Iodine-Doped CdTe Grown by Using Molecular Beam Epitaxy // *J. of the Korean Phys. Soc.*, **36**(3), pp. 179-181 (2000).

[50] А.С. Крочук, Р.В. Гамерник, О.А. Грипа. Оптичні і фотоелектричні властивості домішкових іонів міді в кристалах CdTe і ZnTe // *Вісник львів. ун-ту. Серія фізична*, **32**, сс. 115-121 (1999).

[51] Л.Я. Міщенко. Вплив домішки ванадію на дефектоутворення в телуриді кадмію. // Автореф. дис. на здобуття наук. ступ. канд. фіз.-мат. наук. - Київ. НАНУ Інститут фізики напівпровідників, (1998). 22 с.

[52] А.В. Савицкий, О.А.Парфенюк, М.И.Илащук, А.Й.Савчук, С.Н.Чупыра. Равновесные характеристики и низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов CdTe:Pb // *ФТП*, 38(5). – сс.516-521 (2004).

[53] А.С. Крочук, Р.В. Гамерник, О.А. Грипа та ін.. Оптичні властивості кристалів CdTe:Cr // *Вісник львів. ун-ту. Серія фізична*, **33**, сс. 46-52 (2000).

[54] C. Eiche, W. Jourger, R. Schwarz, K.W. Benz. Noncontact characterization of CdTe doped with V or Ti // Jour. of Cryst. Gr., **161**, pp.271-276 (1996).

[55] А.С. Крочук, Р.В. Гамерник, О.А. Грипа. Анізотропія фотоелектричних властивостей кристалів CdTe легованих ванадієм // *Фіз. зб. НТШ*, **4**, сс. 55-60 (2001).

[56] U.V. Desnica, N.B. Urli. Self-Compensation and Interaction of Li with Thermal- and Radiation-Induced Defects in CdTe // *Phys.Rev.,* **6(**8), pp. 3044-3053 (1972).

[57] Ю.Ю. Обедзинська, П.М. Фочук, З.І. Захарук, І.М. Юрійчук, О.Е. Панчук. Вплив Бісмуту на високотемпературні електричні властивості CdTe в умовах насичення Кадмієм // *ФХТТ*, **8**(4), сс.743-747 (2007).

[58] V. Babentsov, V. Corregidor, G.L. Castano, at all., Compensation of CdTe by Doping With Gallium // *Cryst. Res. Technol.*, **36**(6), 532-542 (2001).

[59] E. Belas, R. Grill, P. Moravec, P. Horodysky and ot. Electrical and Optical Properties of In-Doped CdTe After Cd-Rich Annealing // *Ie. Trans. on Nuclear Science*, **52**(5), pp.1932-1936 (2005).

[60] B. Briat, K. Shcherbin, B. Farid, F. Ramaz. Optical and magnetooptical study of photorefractive germanium-doped cadmium telluride // *Optics Communications,* **156,** pp. 337-340 (1998).

[61] H. Elhadidy, J.Franc, P. Moravec, P. Hoschl and M. Fiederle. Deep level defects in CdTe materials studied by thermoelectric effect spectroscopy and photo-induced current transient spectroscopy // *Semic. Scin. Technol.,* **22**, pp.537-542 (2007).

[62] M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc and ot. Defect structure of Ge-doped CdTe // *Journ. of Crys. Growth.,* **243,** pp.77-86 (2002).

[63] Е.С. Никонюк, З.И. Захарук, В.Л. Шляховий і ост. Механизмы вхождения примеси сурьми в кристаллы теллурида кадмия, *ФТП,* **35**(4), сс. 417-421 (2001).

[64] F. Bassani, S. Tatarenko, K. Saminadajara and ot. Luminescence Characterization of CdTe:In grown by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. **58**(23) pp. 2651-2652 (1991).

[65] Б.А. Волков, О.А.Панкратов. Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках А4В6 // ЖЕТФ, 88(1), сс.280-293 (1985).

[66] О.А. Панкратов, П.П. Поваров. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // *ФТТ,* **30**(3), 880-882 (1988).

[67] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. Ян-Теллеровская неустойчивость кристаллического окружения точечніх дефектов в полупроводниках А4В6 // *ДАН СССР,* **255**(1), сс.93-97 (1980).

[68] Д.М. Заячук, А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси в A^4B^6 // *УФЖ,* **36**(11), сс. 1692-1713 (1991).

[69] Г.А. Ахмедова, Г.З. Багиева, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов. О природе глубоких акцепторных уровней в запрещенной зоне неотожженных образцов монокристаллов PbTe // *ФТП,* 43(11), сс.1456-1459 (2009).

[70] Н.Б.Мустафаев, Г.З.Багиева, Г.А.Ахмедова, З.Ф.Агаев, Д.Ш.Абдинов. Неоднородность єлектрических свойств монокристаллов PbTe в направлении роста // *ФТП,* **43**(2). – сс. 149-151 (2009).

[71] С.В. Пляцко. Состояние собственних дефектов в монокристалических пленках PbTe, выращених модулированной лазерним излучением эпитаксией // *ФТП,* **32**(1), сс.47-49 (1998).

[72] А.Н. Вейс. Єнергетический спектр теллурда свинца, имплантированного кислородом, по даним оптического поглощения //*ФТП,* **31**(12), сс. 1419-1421 (1997).

[73] I.A. Chernic, A.V. Berezin, S.N. Lykov and ot. Direct observation of resonant states associated with vacancy defects in the chalcogenide sublattice of PbTe // *Jetp. Let.,* **48**(10), pp. 596-600 (1988).

[74] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Резонансное рассеяние носителей тока в полупроводниках типа А4В6. // *ФТП,* **26**(2), сс. 201-222 (1992).

[75] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, Р.Ю. Крупицкая. Резонансные уровни в сильно компенсированном p-PbTe по данным ИК поглощения // *ФТП,* **22**(2), сс. 349-352 (1988).

[76] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, С.А. Немов и др.. Примесние состояния таллия в теллуриде свинца // *ФТП,* **13**(1) 1979.

[77] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р.Хохлов. Примеси с переменной вантностью в твердых растворах на основе теллурида свинца // *УФН,* **178**(8), сс.875-906 (2002).

[78] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // *УФН,* **145**(1), сс. 51-83 (1985).

[79] А.И. Белогорохов, Б.А. Волков, И.И. Иванчик, Д.Р. Хохлов. Модель «DX-подобных» примесных центров в PbTe:Ga // *Письма в ЖЭТФ,* **72**(3), сс. 178-182 (2000)

[80] С.А. Немов, Ю.И. Равич. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности // *УФН,* **168**(8) сс. 817-842. (1998).

[81] С.А. Немов, Ю.И. Равич, В.И. Корчагин. Энергия примесных резонансных состояний у теллуриде свинца с различным содержанием примеси таллия // *ФТП,* **45**(6), сс.740-742 (2011).

[82] А.И. Артамкин, А.А. Добровольський, А.А. Винокуров и др. Особенности примесних состояний ванадия в теллуриде свинца // *ФТП,* **44**(12), сс. 1591-1595 (2010).

[83] В.В. Асоцкий, Т.А. Кузнецова, Г.В. Лашкарев та ін. Електрически активное состояние примеси кобальта в теллуриде свинца // *ФТП,* **30**(1), сс. 153-158 (1996).

D.M. Freik, O.M. Voznyak, V.M. Chobanyuk, I.V. Gorichok, T.O. Parashchuk, S.D. Bardashevska

Electrons Lokalized States in Semiconductors. III. Energy levels of Point Defects in Zink, Cadmium and Plumbum Telluride *(Review)*

Physical-Chemical Institute,
Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str.,57, Ivano-Frankivsk, Ukraine

There are the results of experimental and theoretical studies of their own energy levels and impurity defects in zinc, cadmium and plumbum telluride. The paper considers both new and already known to work on the study of the energy spectrum of point defects in crystals