

Félvezető kadmiumsulfid egykristályok elektromos tulajdonságai

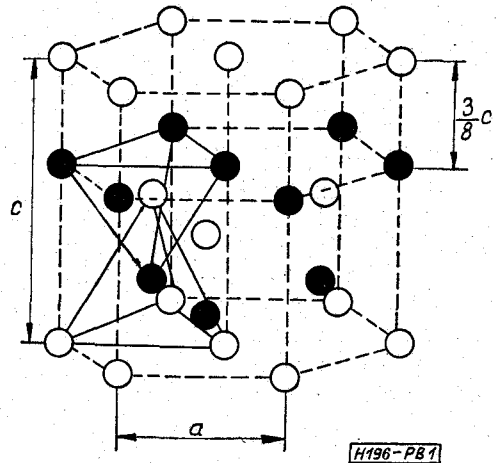
ETO 546.48/221-162:548.55:537.311.322

A kadmiumsulfid (CdS) széles tilossávú félvezető, az $A^{II}B^{VI}$ típusú félvezető család egyik legjellegzetesebb s egyben talán legismertebb tagja. Eddig elsősorban optikai, lumineszcens, és fotovezetési tulajdonságait tanulmányozták behatóbban, elsősorban nagy fajlagos ellenállású ($\rho \approx 100$ ohmcm) kristályokban [1, 2]. E tulajdonságai alapján alkalmazták egykristály, polikristály vagy kristályos por formájában mint fotovezető, napelem, lumineszcens por stb. alapanyagát [1]. Nemrég kerültek előtérbe a CdS akusztoelektromos tulajdonságai, amelyek akusztoelektromos félvezető eszközök és akusztikus erősítők konstrukcióját teszik lehetővé [1]. Az utóbbi években ugyancsak az érdeklődés előtérbe kerültek az alacsonyabb fajlagos ellenállású ($\rho < 100$ ohmcm) kristályok ún. „klasszikus” félvezető tulajdonságainak vizsgálata is.

Jelen dolgozatban először röviden összefoglaljuk a CdS egykristályok fontosabb fizikai és félvezető tulajdonságait, utána pedig ismertetjük a félvezető egykristályok egy lehetséges, laboratóriumunkban alkalmazott előállítási módját, majd az így nyert félvezető, alacsony fajlagos ellenállású CdS kristályok elektromos tulajdonságait.

az analog félvezető tulajdonságok kialakulása e kristályoknál is.

A vezetési sáv abszolút minimuma és a valencia sáv abszolút maximuma a Brillouin zóna közepén a



1. ábra. A CdS kristályszerkezete, a wurtzit-rács

1. táblázat

CDS egykristályok fizikai tulajdonságai

Tulajdonság	Számérték	Irodalom, megjegyzések
Rácsállandó (10^{-8} cm)c	6,72	[1, 2] $c/a = 1,624$
a	4,14	
Olvadáspont ($^{\circ}\text{C}$)	1475	[2]
Minimális nyomás olvásponton (atm)	3,8	[2]
Sűrűség (g/cm^{-3})	4,83	[2]
Vickers mikrokeménység (kpond/mm^2)	50–70*	
Tiltott sáv szélessége (eV) A	2,583	$T \leq 15\text{K}$ [2, 4]
B	2,598	
C	2,661	
Tiltott sáv szélességének hőmérsékleti egy. (eV/K)	$-5,2 \times 10^{-4}$	[1]
Elektronok effektív tömege	0,18— —0,22**	[1, 2, 3, 6, 7] nincs megbízható adat
Lyukak effektív tömege	—	
Elektronok mozgékony-sága 300K (cm^2/Vs)	300—350***	[1, 2]
Lyukak mozgékony-sága 300K (cm^2/Vs)	25—30	[1, 2, 12, 13]

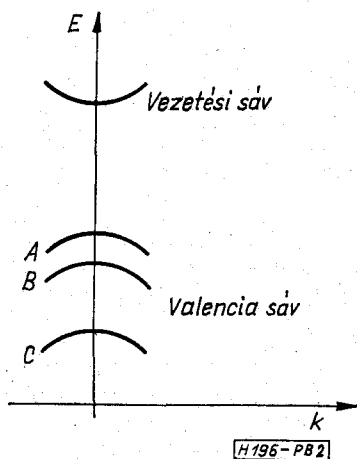
* Lendvay Ö. mérései. ** Különböző módszerekkel mérve. *** Irodalmi és saját mérési adatok szerint.

1. A CdS egykristályok fizikai tulajdonságai

A CdS egykristályok általában a hexagonális (wurtzit) módosulatban állíthatók elő [1, 2], köbös módosulat igen ritka [3]. Az irodalomban található vizsgálati adatok a hexagonális kristályokra vonatkoznak.

A wurtzit szerkezet két egymásba illesztett hexagonális rácsból áll. Az egyik alrácst a kationok (Cd), a másikat az anionok alkotják (1. 1. ábra).

A rácsállandókat a többi fontosabb fizikai és elektromos paraméterrel együtt az 1. táblázat foglalja össze. A két alrácst egymáshoz képest $3/8c$ távolságra van eltolva a c tengely mentén (1. ábra). Az ideális wurtzit-rácsban (amelyre jellemző, hogy $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ [2], v. ö. az 1. táblázat szerinti mérési adat) a legközelebbi szomszédok koordinációja tetraéderes ugyanúgy, mint a vele rokon szfalerit- és gyémánt-rácsban. Azaz minden Cd atomot négy S atom vesz körül és viszont (1. ábra). Sőt, a második szomszédok elhelyezkedése is megfelel még a szfalerit, illetve a gyémánt rácsnak, az eltérések csupán a harmadik szomszédoknál kezdődnek. A rács szerkezet ilyen alakulása révén a wurtzit-rácsú kristályok elektronszerkezete szoros analógiát mutat a szfalerit-, illetve a gyémánt-rácsú kristályokéval, így érthető



2. ábra. A CdS sávszerkezete a vezetési sáv abszolút minimuma és a valenciasáv abszolút maximuma ($k=0$) környezetében

$k=0$ pontban van (l. 2. ábra), tehát a sávének megfelelő optikai átmenetek direkték (ugyanúgy, mint pl. GaAs esetében). A wurzit-rácsnak a szfalerit-rácstól némileg eltérő szimmetriatulajdonságai miatt a szfalerit-, illetve a gyémánt-rácsban a $k=0$ pontban elfajult valencia sáv (könnyű és nehéz lyukak sávja) felhasad, s így a spin-pálya kölcsönhatás miatt amúgy is fennálló felhasadás miatt három valenciasáv (A, B és C a 2. ábrán) alakul ki [2]. A B és C sáv maximuma a legfelső valencia-sávtól 0,015, illetve 0,08 eV távolságra van (l. táblázat). A sávszerkezetre és a sávékre vonatkozó ismereteink elsősorban optikai mérésekből származnak [1, 2, 4].

A vezetési sáv minimumának alakja és az elektronok effektív tömege elég pontosan ismert. A minimum enyhén lapított forgási ellipszoid alakú, az effektív tömeg anizotrópiája legfeljebb 5–10% [1, 2]. Az elektron effektív tömeg legvalószínűbb értéke a legújabb mérések szerint 0,18–0,19 [5, 6, 7].

A lyukak effektív tömegére vonatkozóan csak igen kevés és bizonytalan adat áll rendelkezésre. A valencia-sávokban valószínűleg jóval nagyobb az anizotrópia, mint a vezetési sávban [1, 2]. Az A és B sávokban a lyukak effektív tömegének nagysága kb. 1–3 [2, 8].

A CdS egykristályokban (s egyben az $A^{\text{VI}}B^{\text{VI}}$ típusú kristályokban) elektromos (és optikai, valamint lumineszcens) aktivitás szempontjából a legfontosabb szennyezők a periódusos rendszer I, III és VII oszlopbeli elemei [1, 2]. A III oszlopbeli elemek (Al, Ga, In) a kationt (Cd) helyettesítik, a VII oszlopbeli elemek (F, Cl, Br, J) pedig az aniont (S) helyettesítik és sekély hidrogénszerű donorként viselkednek, melyek ionizációs energiája kb. 30 meV [2, 9, 10]. A legfontosabb akceptorok az Ib oszlop elemei (Cu, Ag, Au) [2]. Ezen akceptorok mélyenfekvő szinteket hoznak létre és fontos szerepük van a CdS optikai lumineszcens és fotovezetési tulajdonságainak meghatározásában.

Sokszor azonban még a szennyezőknél is fontosabb szerepet játszanak a sztöchiometriai eltérésekből eredő ponthibák, azaz a Cd és S vakanciák (rácslyukak) és a Cd és S intersticiálisok (rácsközi atomok), továbbá ezek bonyolultabb komplexei [1, 2, 9]. Az S

vakancia és a Cd intersticiális atom donor szinteket hoz létre, a Cd vakancia és az S intersticiális atom pedig akceptorként viselkedik. Az így kialakult energiaszintek egy része sekély (mint pl. az S vakancia), másik része mély (mint pl. a Cd vakancia). Annak ellenére hogy nagy mennyiségű kísérleti adat áll rendelkezésre, az irodalomban ezen intrinsic ponthibákra vonatkozóan, még távolról sem alakult ki egységes és végleges kép a különböző ponthibák és hibakomplexek jellegzetes aktivációs energiáira vonatkozóan [1, 2, 11].

A különböző ponthibák (minden valószínűség szerint a Cd főlöslégből eredő S vakanciák vagy Cd intersticiális atomok) állandó jelenléte, esetleg maradék szennyezőkkel való kombinációban okozzák azt, hogy a CdS-t eddig egyensúlyi folyamattal csak n-típusú kis ellenállású vagy nagy ellenállású fotovezető formában állították elő. Az elektronok mozgékonyasága Hali-effektus mérések révén elég pontosan ismert (l. 1. táblázat), de a lyukak mozgékonyaságát csak mint külső behatás révén generált kisebbségi töltéshordozók mozgékonyaságát mérték meg, nem túl nagy pontossággal [12, 13].

2. A CdS egykristályok előállítása

A vizsgált kristályokat zárt rendszerben, szublimációs módszerrel egy E. Kaldis [14] által először leírt eljáráshoz hasonlóan növesztettük.* A kiindulási anyag „lumineszcens tisztaságú” CdS por volt. A kristálynövesztés előtt a következő előkezeléseket alkalmaztuk. A kadmiumsulfid port száraz H_2S (kénhidrogén) atmoszférában hevítettük, esetenként különböző hőmérsékleteken 600 és 1100 °C között. A kísérletek egy részénél (kb. a növesztések felénél) az ampulla lezárása előtt vákuumhőkezelést is alkalmaztunk, 2–300 °C hőmérsékleten.

Egy kúpos végződésű kvarc ampullába kb. 4 g kadmiumsulfid port helyeztünk, és az ampullát 10^{-5} torr vákuum alatt lezártuk. A kúpos csúcsához egy 3 mm átmérőjű kvarcrúd csatlakozott, a kristályosodási hő elvezetése céljából. A 3. ábrán látható módon az ampullát egy függőleges ellenállásfűtésű kályha homogén hőzónájába helyeztük, melynek hőmérséklete 1180 °C volt. Ezután kb. 1–2 mm/h sebességgel keresztülhúztuk az ampullát egy kb. 5–10° C/cm gradiensű hőzónán. Kb. 50 óra múlva, miután az ampulla csúcsa elérte a kályha 1130 °C-os pontját, az ampulla húzását abbahagytuk, és az egész rendszert 50 °C/óra hűtési sebességgel lehűtöttük (l. 3. ábra).

Az előkezelés körülményeinek változásai (a CdS por izzítási hőmérséklete, illetve az ampulla lezárása előtti vákuumhőkezelés) megváltoztatták a növesztett kristályok morfológiáját és tulajdonságait (szín, optikai abszorpció, elektromos tulajdonságok) [15]. Ha a CdS por 900 °C-nál magasabb hőmérsékleten volt kiizzítva, és a vákuum hőkezelést is végrehajtottuk, a kúpos csúcsban nőtt az egykristály. Ellenkező esetben csak részleges transzportot figyeltünk meg. Ugyanakkor az ampulla fenekén is nőtt egy

* A kristályokat Hársy Miklós, az Intézet tudományos munkatársa növesztette. Részletekre vonatkozóan l. [15].

sötétebb színű CdS egykristály. A kúpos végen nőtt kristályoknál a hexagonális tengely kb. 10–20°-os szöget zárt be a növesztési iránnyal.

A CdS előkezelésétől függően a növesztett kristályok különböző sztöchiometriai eltéréseket mutattak. A vákuumbeli hőkezelés hatására a kiindulási anyagból S párolgott el. A növesztési folyamat során a sztöchiometriától való eltérés tovább nőtt [15]. A nyert kristályokba az előkezelés és a növesztés kö-

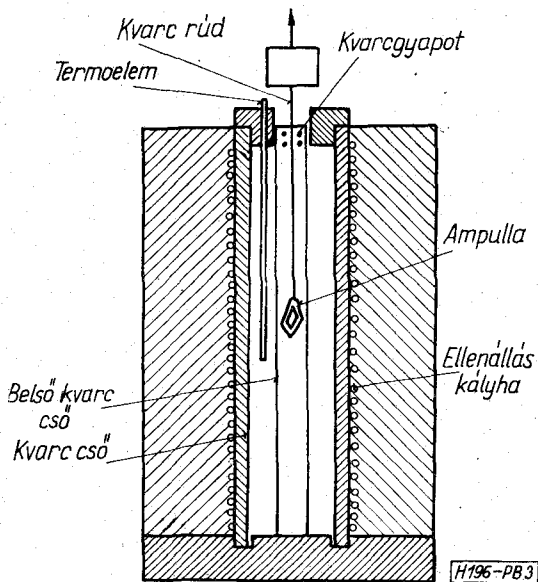
3. Mérési technika és mérési eredmények

A növesztett egykristályokból kb. 4×3×0,3 mm méretű lemezeket vágunk ki. Kémiai maratás után elektromos kontaktusokat készítettünk indiumnak 10⁻⁵ torr vákuumban való felpárolgatásával és 500 °C hőmérsékleten végzett beötvozésével. A kontaktusok mérete kb. 300 μ volt. A méréseket a Van der Pauw eljárás szerint végeztük a 80–400 °K hőmérsékleti tartományban. A mérések becsült hibája max. 10%, főleg a minták kis méretéből kifolyólag.

Több mintán végeztük el az elektron-koncentráció, fajlagos vezetőképesség és elektron-mozgékony-ság mérését a hőmérséklet függvényében. Az általunk növesztett kristályokon kívül több olyan mintát is mértünk, melyeket egy ultra nagy tisztaságú, Eagle-Picher Co. gyártmányú kristályból vágunk ki. A minták szobahőmérsékleten mért fajlagos ellenállása a 0,01 és 10 ohmcm között volt, az ennek megfelelő töltéshordozó-koncentrációk 4×10¹⁵ cm⁻³ és 3×10¹⁸ cm⁻³ között, a mozgékony-ságok pedig 315 cm²/Vs és 120 cm²/Vs között voltak. A minták elektromos adatait a 2. táblázat foglalja össze.

A következő ábrákon bemutatjuk a tipikus mérési eredményeinket. A 4. ábrán látható fajlagos vezetőképesség-hőmérséklet görbék háromféle jellegzetes viselkedést mutatnak. A legnagyobb vezetőképességű minták esetében a vezetőképesség közelítőleg független a hőmérséklettől, mely a nagy elektronkoncentráció miatti töltéshordozó-degenerációra utal (100°K-en a Fermi szint ζ = +4). Az összes többi minta esetében, kivéve az EP1 jelűt, a vezetőképesség alacsony hőmérsékleteken csökkenő tendenciát mutat. Ez egyrészt a szennyezők deionizációjának, másrészt a részleges donor-akceptor kompenzációnak a következménye.

Az 5. ábrán látható Hali-állandó görbék is ennek megfelelően csoportosíthatók. A legmagasabb vezetőképességű minta Hali-állandója a legalacsonyabb, és független a hőmérséklettől. A többi minta esetében sekély donorszint jelenlétére lehet következtetni. Míg az EP1 minta esetében a Hali-állandó szobahőmérsékleten telítést mutat, a többi minta még itt



3. ábra. CdS kristály növesztésére használt kemence vázlatja [15]

rülményeitől függően különböző mennyiségű Cd felesleg épült be.

A kristályok elektromos tulajdonságai határozott korrelációt mutattak az előkezelés körülményeivel. Az előizzítás hőmérsékletének növelésével a szabad elektronkoncentráció és a donorkoncentráció és a vezetőképesség monoton nőtt [15, 16]. A kristályok fajlagos ellenállása 10⁻² és 10 ohmcm között változott.

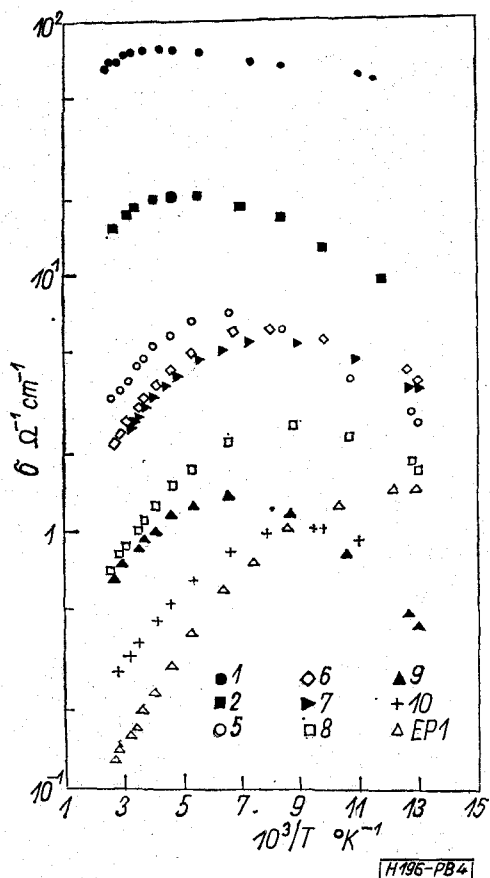
2. táblázat

Mjinta száma	n_{300} cm ⁻³	μ_{300} cm ² /Vs	N_d cm ⁻³	N_a cm ⁻³	$K_n = \frac{N_a}{N_d}$	E_g meV	$\frac{m^*}{m}$
1	$2,9 \times 10^{18}$	165	$(6-8) \times 10^{18}$	$(3-5) \times 10^{18}$ *	0,5–0,7	0	0,2**
2	$4,1 \times 10^{17}$	270	$7,2 \times 10^{17}$	$1,5 \times 10^{17}$	0,21	4,3	0,27*
3	$5,2 \times 10^{17}$	270	$9,0 \times 10^{17}$	$1,5 \times 10^{17}$	0,17	7,1	0,31
4	$1,75 \times 10^{17}$	120	$3,3 \times 10^{17}$	$1,0 \times 10^{17}$	0,30	13,2	0,25
5	$1,5 \times 10^{17}$	170	$3,1 \times 10^{17}$	$8,0 \times 10^{16}$	0,26	7,5	0,13
6	$9,3 \times 10^{16}$	200	$1,6 \times 10^{17}$	$5,0 \times 10^{16}$	0,32	15,8	0,24
7	$7,5 \times 10^{16}$	245	$1,4 \times 10^{17}$	$5,0 \times 10^{16}$	0,36	15,5	0,25
8	$4,9 \times 10^{16}$	125	$1,1 \times 10^{17}$	$5,0 \times 10^{16}$	0,46	13,6	0,20
9	$3,1 \times 10^{16}$	170	$4,6 \times 10^{16}$	$1,0 \times 10^{16}$	0,22	26,5	0,15
10	$7,0 \times 10^{15}$	315	$8,8 \times 10^{16}$	$8,0 \times 10^{16}$	0,91	10,4	0,19
EP 1	$3,5 \times 10^{15}$	310	$4,5 \times 10^{15}$ ***	$1,0 \times 10^{15}$ ***	0,22	—	—

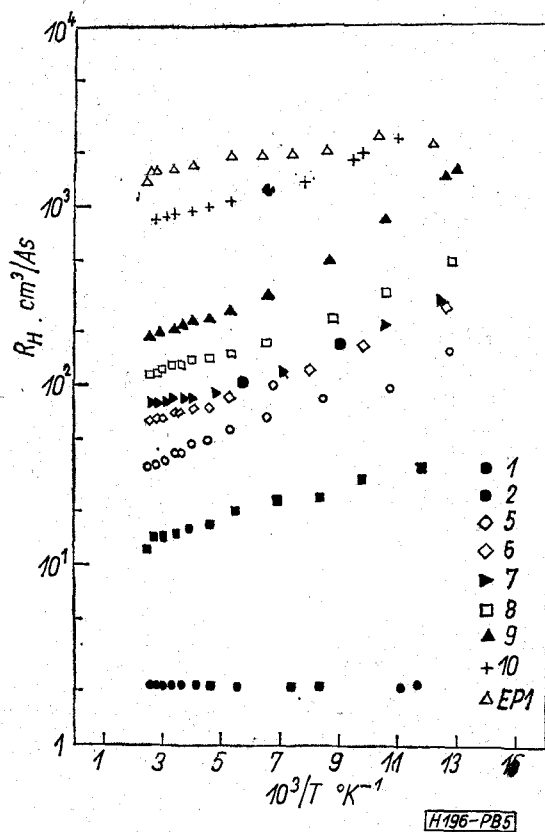
* Alacsony hőmérsékleten mért mozgékony-ság értékéből becsülve.

** Feltételezett érték.

*** Közelítő adatok.



4. ábra. Fajlagos vezetőképesség a reciprok hőmérséklet függvényében. Jelölések, mint a 2. táblázatban



5. ábra. Hali-állandó a reciprok hőmérséklet függvényében

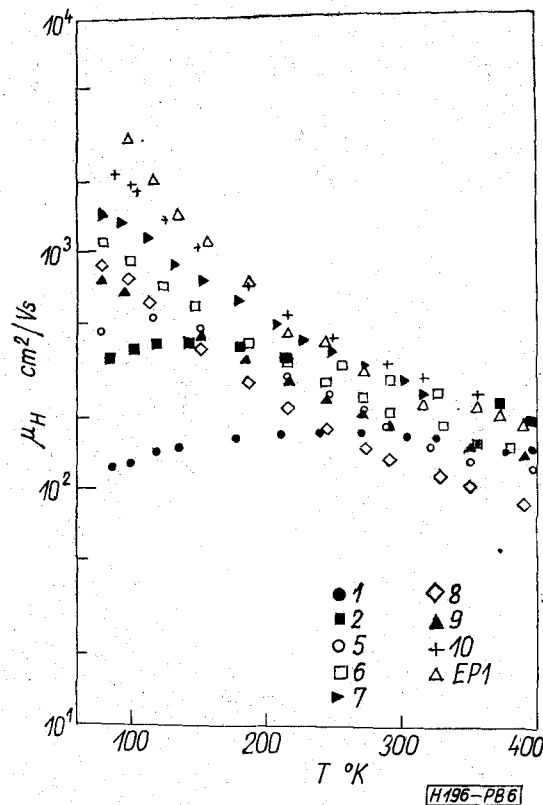
sem éri el a telítést, részben az erősebb kompenzáció, részben a donorok nagyobb sűrűsége miatt.

A mozgékonyának a hőmérséklettől való függése (l. 6. ábra) már bonyolultabb. A legalacsonyabb töltéshordozó-koncentrációjú két minta, 10 és EP1 mutatja a legnagyobb mozgékonyaságot az egész vizsgált hőmérséklet-tartományban. A 10, 7, 5, 2. és 1. számú minták növekvő mértékben mutatják a szennyezési szórás hatását, elsősorban alacsony hőmérsékleten. Ugyanakkor a minták egy másik csoportja (a 6. ábrán a 6, 8, 9. számú minták) esetében a szobahőmérsékleti mozgékonyaság abnormálisan alacsony, és a mozgékonyaság görbék egymással közel párhuzamosan haladnak.

4. A mérési eredmények analízise

A kísérleti eredmények analízisét két problémakörre koncentráltuk. Az első ezek közül a domináns donorok ionizációs energiájának, és az ionizációs energiának a donor koncentrációtól való függésének a meghatározása, továbbá a donorok természetének vizsgálata volt. A második pedig a töltéshordozók szórási mechanizmusának vizsgálata volt, azaz a domináns rácsszórási mechanizmus felderítése, valamint az ionizált és semleges szórási centrumok hatásának vizsgálata [16].

Egysávbeli vezetést feltételezve az elektronkoncentrációt az $n=r/eR_H$ összefüggésből lehet meghatározni. A szórási kép bonyolultsága miatt $r=1$ értéket tételeztünk fel, mely azonban nem okoz lényeges hibát [16].



6. ábra. Hali-mozgékonyaság a hőmérséklet függvényében

A Hali-együtthatók hőmérsékletfüggéséből kapott töltéshordozó koncentráció görbék analizésénél a jól ismert egy donor-egy akceptor modellt használtuk.

$$\frac{n(n+N_a)}{(N_d-N_a-n)N_c'} = g \left(\frac{m^x}{m}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

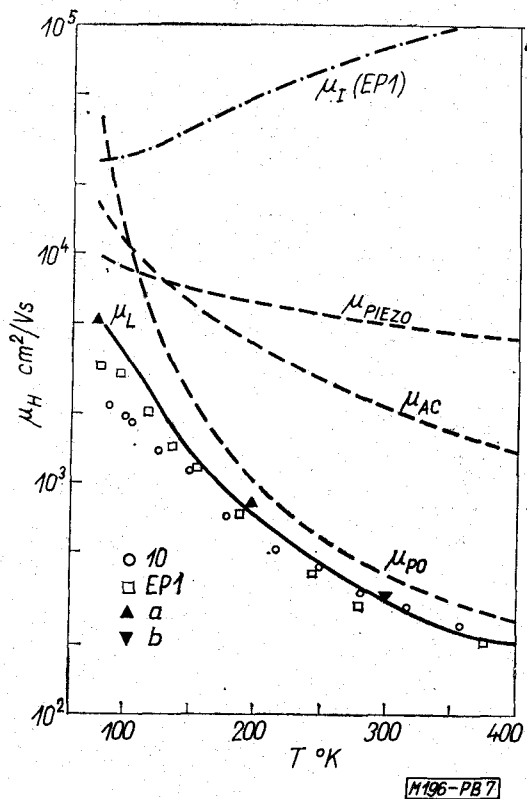
ahol $N_c' = 2(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$, m a szabad elektrontömeg, g a donorszintek elfajulási tényezője, n , N_d , és N_a a vezetési elektronok, a donorok és az akceptorok koncentrációja, és E_d a donorok termikus ionizációs energiája. A fenti egyenletnek a mérési adatokhoz való illesztésével 4 paraméter határozható meg: N_d , N_a , E_d és $g\left(\frac{m^x}{m}\right)^{3/2}$. A paraméterek meghatározásánál az irodalomból ismert „próbálgatásos” görbeillesztési módszert alkalmaztuk. Ezen eljárás szerint N_d és $N_d - N_a$ értékeit felvéve, azokat addig változtatjuk, míg az egyenlet bal oldalát a reciprokon hőmérséklet függvényében féllogaritmikus léptékben ábrázolva egyenest nem kapunk. Ezen egyenes meredeksége adja E_d -t, és az egyenesnek az $1/T=0$ tengelyen való metszéke pedig $g\left(\frac{m^x}{m}\right)^{3/2}$ -t adja. A donorszintek elfajulási tényezőjét $g=1/2$ -nek véve, ebből az effektív tömeg adódik.

A mért Hali-görbéket analizáltuk a fenti modell alapján. Az analizis során nyert N_d , N_a , $\frac{m^x}{m}$ és E_d értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

Az illesztési módszer nagyon érzékeny $N_d - N_a$ megváltoztatására, főleg a magas hőmérsékleti szakaszon. Ugyanakkor az egyenesek hajlásszögéből (meredekségéből) meghatározható aktivációs energiák eléggé keveset változnak az $N_d - N_a$ értékeinek széles tartományában, így nagyobb pontossággal határozhatók meg. A kompenzáló akceptorok koncentrációja (N_a) meglehetősen nagy bizonytalansággal adódik (30–40%) a mérések korlátozott hőmérsékleti tartománya miatt. Az analizis eredményeként az adódott, hogy a kristályok kompenzációfoka két kivétellel $K_n = 20 - 30\%$. A donorok aktivációs energiájára 0 és 25 meV közötti értékek adódtak, általában nagyobb donorkoncentrációhoz alacsonyabb aktivációs energia tartozik. A kettő közötti korrelációt később diszkutáljuk.

Az 1. táblázatból látható, hogy az effektív tömeg értékei két kivétellel $m^x/m \sim 1/4$ körül vannak és az effektív tömeg átlagértékére $m^x/m = 0,23 \pm 0,05$ adódik. Megjegyezzük, hogy ez az eljárás nem ad túl pontos értéket az effektív tömegről, de így is megnyugtató, hogy a nyert érték igen közel van az infravörös ciklotronrezonancia mérésekből 77 °K hőmérsékleten mért $0,19 \pm 0,01$ értékhez [5]. Megjegyezzük még, hogy a két, az átlagosnál nagyobb kompenzációjú minta esetében, amikor is a fenti analizis pontosabb eredményre vezet, $0,19$ és $0,20$ adódott.

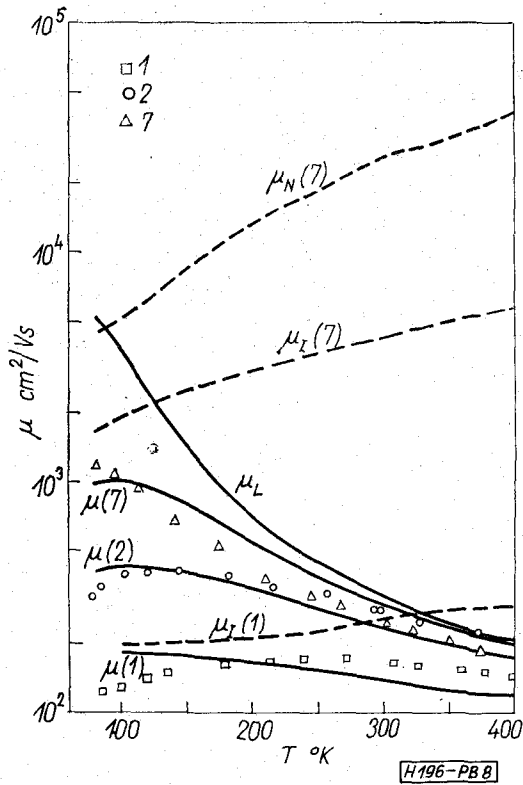
A mozgékonyaságnak a töltéshordozó-koncentrációval való szisztematikus változása, elsősorban alacsony hőmérsékleten lehetővé teszi a kristályainkban szerepet játszó különböző szórési mechanizmusok részletes analizését. A méréseink alapján a rácsszórást, valamint az ionizált és semleges centrumok okozta szórást vizsgáltuk behatóan.



7. ábra. A rácsszórás által limitált mozgékonyaság analizise. a — [18]-ből, b — [17]-ből vett adat(ok). Az elméleti görbék $m^x/m = 0,18$ és $E_d = 13$ eV értékre vannak kiszámolva. Az EP 1 minta esetében feltüntettük az ionizált szennyezők szórása által létrehozott járulékat is

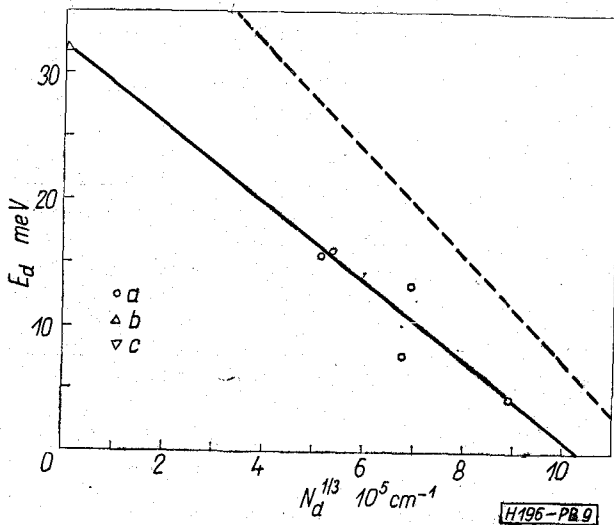
A legnagyobb mozgékonyasáértéket a vizsgált hőmérséklettartományban a 10 és az EP1 mintákon figyeltük meg (6. és 7. ábrák). A mért mozgékonyaságok közel vannak egymáshoz annak ellenére, hogy a szennyezőkoncentrációk, melyeket a Hali-állandóból határoztunk meg, egy nagyságrendet térnek el. A 10 mintán az alacsony hőmérsékleten megfigyelt mozgékonyaságcsökkenés ezen minta nagyobb donorkoncentrációjának és nagyobb kompenzációs fokának a rovására írható. Arra következtethetünk, hogy közbelső és magasabb hőmérsékleten ezen mintákon mért mozgékonyaság a rácsszórás által limitált mozgékonyaságra jellemző. A 300 és 100 °K hőmérsékleten mért legnagyobb mozgékonyaság 315, illetve 3000 cm²/Vs, jó egyezésben az irodalmi adatokkal [2, 17, 18, 19, 20]. A 7. ábrán egyébként néhány irodalmi adatot is feltüntettünk, melyek megint csak ezt a következtetést igazolják.

Az irodalmi adatok szerint tiszta CdS-egy kristályokban az elektronmozgékonyaságot az általunk vizsgált hőmérséklettartományban a poláris optikai fonon, valamint piezoelektromos szórás határozza meg, melyek közül az előbbi a magasabb, az utóbbi pedig az alacsonyabb hőmérsékleteken dominál [2]. A legújabb vizsgálatok szerint az akusztikus fononokon való elektronszóródás hatása sem elhanyagolható e hőmérsékleti tartományban [21, 22, 23, 24]. Megkíséreltük a $\mu_L^{-1} = \mu_{PO}^{-1} + \mu_{PIÉZO}^{-1} + \mu_{AC}^{-1}$ számítható elméleti mozgékonyasággörbét a kísérleti adatokhoz illeszteni [16]. Az anyagi paraméterek értékeinek



8. ábra. Teljes mozgékonyaság analízis. μ_L — rácszórás, μ_I — ionizált szennyezőszórás, μ_N — semleges szennyezőszórás

gondos megválasztása után [16], az effektív tömeget $m^*/m=0,18$ -nak vettük [2, 5, 24], és a deformációs potenciál értékét, tekintettel arra, hogy erre vonatkozóan az irodalomban egymással ellentmondó adatok vannak [2, 24] szabadon változtattuk és kerestük a legjobb illeszkedést. Ezt a deformációs potenciál $E_1=13$ eV-os értékére kaptuk (l. 7. ábra). A 7. ábra görbéi alapján látható, hogy a régebbi irodalommal



9. ábra. A donorkoncentrációjának függvényében. *a* — saját adataink, *b* — [26]-ból, *c* — [25]-ből vett adatok. Teljes vonal: saját adataink alapján, szaggatott vonal: a megfelelő görbe az 50 meV-os donorszintre [12]

ellentétben [1, 2] szobahőmérséklet környékén a poláris optikai fononokon való szóródás mellett az akusztikus fononszórás a másik fő mozgékonyaságkorlátozó tényező [16, 24], és a piezoelektromos szórás csak 100°K alatti hőmérsékleteken válik jelentőssé. Ugyanezen ábrán feltüntettük az ionizált centrumok okozta szórás által létrehozott mozgékonyaság járulékot az EP1 minta esetében.

Az összes további kristály esetében a mért mozgékonyaságok lényegesen kisebbek, mint az elméleti értékek, az eltérés csökkenő hőmérséklet, illetve növekvő donor és akceptor koncentráció esetén egyre nagyobb. A mozgékonyaság ezen csökkenése az ionizált és semleges szennyezőcentrumok szórásának a következménye. Ekkor $\mu^{-1} = \mu_L^{-1} + \mu_N^{-1} + \mu_I^{-1}$. Az ionizált centrumok okozta mozgékonyaság redukción a Brooks-Herring, míg a semleges centrumok okozta mozgékonyaság redukción az Erginsoy formulával határoztuk meg. A semleges és ionizált centrumok koncentrációját a Hali-görbék analízise során nyert donor és akceptorkoncentrációkból határoztuk meg: $N_I = 2N_a + n$ és $N_N = N_d - N_a - n$. Így tehát itt már nincs szabad paraméter. A számított és mért értékeket egypár minta esetében a 8. ábra mutatja. Mint látható az egyezés elég jó. Megállapítható volt, hogy a vizsgált minták esetében a semleges centrumok szóró hatása majdnem olyan nagy volt, mint az ionizált centrumoké. Látható, hogy a töltéshordozó-koncentráció hőmérsékletgörbék analíziséből nyert donor és akceptorkoncentrációk alapján a mozgékonyaság görbék is megnyugtató módon értelmezhetők [16].

5. Az eredmények értékelése

Röviden szeretnénk megvizsgálni a donorok aktivációs energiája és a donorkoncentráció közötti összefüggést, és a donorok természetére vonatkozó kérdéseket. Végül összehasonlítjuk a mozgékonyaság analíziséből nyert eredményeinket más szerzők eredményeivel.

A kristálynövesztés körülményeinek ismeretében feltételezhetjük, hogy ugyanazon donor játszik domináns szerepet mintáinkban, tehát az aktivációs energia megfigyelt változásai a donor-koncentráció növekedésének következménye. A 9. ábrán látható az aktivációs energia függése a donor-koncentráció köbgyökétől. Az ábrán egypár az irodalomból nyert adat is fel van tüntetve. Látható, hogy az aktivációs energia E_d lineárisan függ a donor-koncentráció köbgyökétől, $N_d^{1/3}$ -tól: $E_d = E_{d0} - C \cdot N_d^{1/3}$. Itt $E_{d0} = 32 \pm 1$ meV a donorok ionizációs energiája igen kis koncentráció esetén. Ez az extrapolált érték igen jól egyezik az irodalmi 32 ± 2 meV adattal melyet közvetlenül tiszta, adalékolatlan mintákon mért Hali-állandók-ból nyertek [26]. A hidrogén-centrum modellből $m^*/m=0,18$ és $\kappa_s=9,19$ esetében 29 meV adódik. A mért adatokból $C=3,2 \cdot 10^{-8}$ cm·eV adódik, mely összhangban van a Pearson-Bardeen-féle elméleti modell alapján becsülhető értékkel [27].

A 30 meV-os sekély donorszinten felül gyakran figyeltek meg CdS-ban kb. 50 meV aktivációs energiájú sekély donorokat is [2, 12, 28]. A 9. ábrán [12] nyomán feltüntettük az ezen nivóra kimért $E_d - N_d$ görbét. (Hasonló görbét találunk [28]-ban is.) Az ábra

meggyőzően mutatja, hogy két egymástól különböző donorszintről van szó. Sekély, 30 meV-os donorszinteket igen gyakran figyeltek meg adalékolatlan és In, Ga Cl stb.-vel szennyezett kristályokban [2, 9, 26, 29], illetve magasabb szennyezőkoncentrációknál még sekélyebbeket. Ugyanakkor az általunk vizsgált kristályok nem voltak szándékosan adalékolva, csak a CdS por előkezelése, azaz a H₂S atmoszférában való hőkezelés hőmérséklete változott, melynek eredményeként különböző eltérések adódtak a sztöchiometriától. Ezek alapján feltehető, hogy egy a Cd felesleggel kapcsolatos intrinszc hiba játssza a domináns donorok szerepét kristályainkban [15, 16].

A Cd intersticiális atom első ionizációs energiáját rendszerint az 50 meV-os szinttel azonosítják [28, 30]. J. Woods szerint [31] a S vakancia sekély donort hoz létre kb. 20 meV-os aktivációs energiával. [32]-ben kimutatták, hogy az alacsony ellenállású nem-sztöchiometrikus kristályokban, amelyek növesztési körülményei hasonlóak az általunk is alkalmazottakhoz, a Cd felesleg mint S vakancia épül be a kristályokba és sekély donorokat hoz létre. A fentiek alapján úgy véljük, hogy az általunk előállított s vizsgált kristályokban vagy S vakanciák, vagy valamely a S vakanciával kapcsolatos hibakomplex játssza a domináns donor szerepét. Az előző esetben az analízis eredményeként adódott 32 meV-os aktivációs energia a S vakancia ionizációs energiájával azonosítható [16].

Érdeemes megjegyezni, hogy a S vakancia és a közönséges szennyezők (donorok) ionizációs energiája igen közel van egymáshoz, szinte azonosak. Ez magyarázatul szolgálhat arra is, hogy az irodalomban igen sok esetben figyelték meg ugyanazon donorszintet 0 és 30 meV között az adalékolástól és a kristály szennyezőtől függetlenül.

A mozgékonyág analízisének legérdekesebb eredménye az akusztikus fononokon való szóródás szerepének tisztázása, valamint a deformációs potenciál értékének megbecslése. A régebbi irodalommal ellentétben [1, 2] de a legújabbal összhangban (1. pl. [24]) az adódott, hogy az akusztikus fononszórás egyáltalán nem elhanyagolható tényező. A deformációs potenciál általunk meghatározott értéke (13 eV) némileg alacsonyabb, mint a más szerzők [22, 23, 24] által becsült 14,5–16 eV, valószínűleg a szennyezőszórás mozgékonyág-redukáló hatásának figyelembevétele miatt. Mindenesetre szobahőmérsékleten és alatta kb. 100 °K-ig az akusztikus fononszórás hatása felülmúlja a piezoelektromos szórás hatását. Analízisünk azt is megmutatta, hogy a CdS-ban a mozgékonyág-

nak a hőmérséklettől és a szennyezőkoncentrációtól való függése konzisztens módon értelmezhető a Hali-effektusból adódó donor és akceptorkoncentrációk alapján.

Köszönetet szeretnénk mondani Intézetünk tudományos munkatársainak, Hársy Miklósnak a kristályok növesztéséért, dr. Somogyi Máriának a kontaktusok elkészítéséért és Lendvay Ödönnek az elektromosan aktív centrumokkal kapcsolatos diszkusszióért.

IRODALOM

- [1] B. Ray, II—VI Compounds. Pergamon Press, 1969.
- [2] Physics and Chemistry of II—VI Compounds, Ed. M. Aven, J. S. Prener, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- [3] Lendvay Ö., személyes közlés.
- [4] J. J. Hopfield, D. G. Thomas, Phys. Rev. 122 35, 1961.
- [5] K. Nagasaka, G. Kido, S. Narita, J. Phys. Soc. Jap. 28 1376, 1970.
- [6] C. H. Henry, K. Nassau, Phys. Rev. B 3 997, 1970.
- [7] S. Narita, K. Nagasaka, G. Kido, Proc. Int. Conf. Semicond. Phys., Cambridge, Mass. 1970, p. 158.
- [8] J. Shah, T. C. Doman, Solid State Comm. 9 1285, 1971.
- [9] F. A. Kröger, H. J. Vink, J. Volger, Philips Res. Rept. 10 39, 1955.
- [10] K. Nassau, G. H. Henry, J. W. Shiever, Proc. Int. Conf. Semicond. Phys., Cambridge, Mass. 1970, p. 629.
- [11] G. D. Watkins, Radiation Effects, 9 105 1971.
- [12] W. E. Spear, J. Mort, Proc. Phys. Soc. 81, 130, 1963.
- [13] P. G. LeComber, W. E. Spear, A. Weinmann, Br. J. Appl. Phys. 17 467, 1966.
- [14] E. Kalds, J. Crystal Growth 5 376, 1969.
- [15] M. Hársy, J. Balázs, P. Sviszt, B. Pödör, Lendvay, J. Crystal Growth 9 209 1971.
- [16] B. Pödör, J. Balázs, M. Hársy, phys. stat. sol. 8 613 1971.
- [17] M. Ikeda, K. Itoh, H. Sato, J. Phys. Soc. Jap. 25 455 1968.
- [18] H. Fujita, K. Kobayashi, T. Kawai, K. Shiga, J. Phys. Soc. Jap. 20 109, 1965.
- [19] S. Toyotomi, K. Morigaki, J. Phys. Soc. Jap. 25 807 1968.
- [20] V. E. Henrich, G. Weinreich, Phys. Rev 178 1204, 1969.
- [21] K. Kobayashi, Proc. Int. Conf. II—VI Semicond. Compounds, Providence, Rhode Island, 1967 p. 755.
- [22] M. Saitoh, J. Phys. Soc. Jap. 21 2540 1966.
- [23] M. Onuki, K. Shiga, Proc. Int. Conf. Semicond. Phys. Kyoto, 1966, p. 427.
- [24] D. L. Rode, Phys. Rev. B 2 4036, 1970.
- [25] M. Hakura, H. Toyoda, Rev. Electr. Comm. Labor, Tokyo 14 1, 1966.
- [26] W. W. Piper, R. E. Halsted, Proc. Int. Conf. Semicond. Phys. Prague, 1960, p. 1046.
- [27] G. L. Pearson, J. Bardeen, Phys. Rev. 75 855, 1949.
- [28] R. O. Chester, J. Appl. Phys. 38 1745 1967.
- [29] R. H. Bube, Photoconductivity in Solids, Wiley and Sons, 1960.
- [30] R. Boyn, phys. stat. sol. 29 307, 1968.
- [31] J. Woods, D. A. Wright Conf. Solid State Phys. in Electron. and Telecommunications, Brussels, 1958, Academic Press, New York, p. 880.
- [32] L. Clark, J. Woods, Br. J. Appl. Phys. 17 319 1966.

LAPUNK PÉLDÁNYONKÉNT MEGVÁSÁROLHATÓ:

V., YÁCI UTCA 10,

V., BAJCSY-ZSILINSZKY ÚT 76. SZÁM ALATTI

H Í R L A P B O L T O K B A N