

©1995 г.

## ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ CdTe ИЗ РАСПЛАВА

*О.А.Матвеев, А.И.Терентьев*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 14 июля 1994 г. Принята к печати 26 июля 1994 г.)

Обычно на кристаллах CdTe наблюдается изменение свойств по длине слитка. При направленной кристаллизации CdTe из расплава установлено увеличение содержания донора от начала к концу слитка. Доказано, что этим донором является Cd; — мелкий донор, повышающий концентрацию свободных носителей в зоне проводимости. Это происходит вследствие выравнивания состава расплава по длине лодочки естественной конвекцией, вызванной градиентом температуры вдоль расплава. Показано, что уменьшение градиента температуры позволяет снизить разницу в концентрации свободных носителей заряда на концах слитка. Регулирование состава расплава путем изменения давления пара кадмия в процессе кристаллизации (при неизменном градиенте температуры) также позволяет получить выравнивание свободных носителей заряда вдоль слитка.

Методы направленной кристаллизации широко используются для выращивания кристаллов из расплава разлагающихся соединений  $A^{IV}B^{IV}$  [1],  $A^{III}B^V$  [2–5],  $A^{II}B^{VI}$  [6] и непосредственно теллурида кадмия [7–11]. Рост кристалла осуществляется как из расплава, близкого по составу к стехиометрическому [1,2,5,7], так и из расплава, обогащенного нелетучим компонентом соединения [3,4]. При этом кристаллические слитки CdTe получают сильно неоднородными по длине [9–11]. В ряде этих работ использовалась очевидная возможность управления составом расплава путем изменения давления пара летучего компонента. Однако при этом не учитывалось, что расплав, находясь в градиенте температуры, должен иметь переменный состав по своей длине. Постоянной в расплаве является температура на фронте кристаллизации (т.е. минимальная температура расплава), а максимальная его температура задается условиями эксперимента и даже может быть переменной во времени (в системах с движением фронта кристаллизации за счет снижения мощности печи). Последнее обстоятельство имеет принципиальное значение, поскольку изменение температуры расплава влечет за собой изменение в нем концентрации летучего компонента (например, кадмия в CdTe).

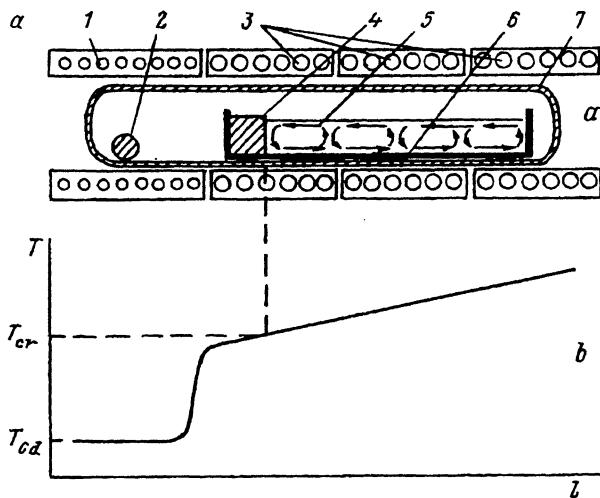


Рис. 1. *a* — схема установки для выращивания кристаллов CdTe. 1 — холодная зона печи, 2 — кадмий, 3 — зоны горячей печи, 4 — CdTe твердый, 5 — CdTe жидкий, 6 — лодочка, 7 — ампула; *b* — схема распределения температуры в печах.

Аксиальное изменение свойств кристалла, как показано в настоящей работе, обусловлено главным образом непостоянством состава расплава за счет конвективных потоков в процессе роста. Показано, что при снижении скорости конвективных потоков в расплаве и с помощью регулирования термодинамического состояния фаз газ-расплав-кристалл можно выращивать слитки с однородными полупроводниковыми свойствами. Таким образом, при определенных условиях, даже в случае расплава, находящегося в градиенте температуры на всю длину контейнера, можно обеспечить постоянство состава расплава на фронте кристаллизации во время роста.

Схема системы печей показана на рис. 1, *a*. Кристаллизация производится снижением во времени температурного градиента вдоль лодочки с расплавом за счет уменьшения мощности печи (рис. 1, *b*). Расплав, находящийся при разных температурах в равновесии с газовой фазой, характеризуется разным составом по длине лодочки в соответствии с диаграммой состояния соединения [10]. Следует отметить, что величина изменения состава расплава зависит от давления кадмия. Нижняя температура расплава равна температуре затвердевания. Верхняя — определяется выбранным градиентом температуры и длиной лодочки. Давление пара кадмия  $P_{Cd} \approx (1 \div 2)$  атм и градиент температуры  $\Delta T/l \approx (1 \div 2)$  град/см не представляют опасности для разрушения ампулы или для перелета соединения в холодную зону ампулы. Последнее, как известно, происходит лишь в условиях состояния расплава, близкого по составу к азеотропной точке газ-жидкость [12]. Приведенные выше величины  $P_{Cd}$  позволяют получать полуизолирующие кристаллы CdTe при легировании хлором [13,14].

На слитках, выращенных в таких условиях, обнаружено сильное увеличение концентрации электронов от начала к концу слитка (рис. 2, кривые 2, 3). Этот факт обычно объясняет сегрегацией доноров на фронте кристаллизации легирующих атомов  $Cl_{Te}^+$ , атомов неконтролируемой примеси или атомов собственного точечного дефекта  $Cd_i^+$ . Однако данные масс-спектрального анализа не подтверждают первое предположение. Последнее предположение также не правомочно, что

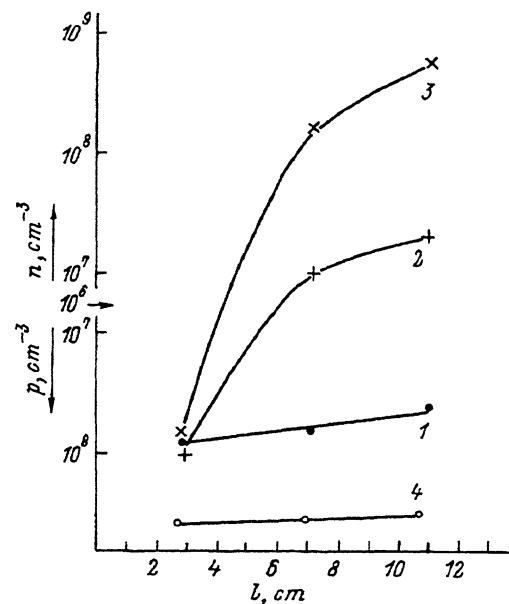


Рис. 2. Концентрация свободных носителей заряда по длине слитка при условиях: 1, 2, 3 —  $P_{\text{Cd}}(T_{\text{Cd}}) = \text{const}$ , 4 —  $P_{\text{Cd}} \neq \text{const}$ ,  $v_{\text{Te}} = 1$  град/ч; градиент температуры  $\Delta T$ , град/см: 1 — 0.5, 2, 4 — 1, 3 — 2.

было подтверждено выращиванием кристаллов в условиях, когда состав расплава выбирался равным составу кристалла ( $P_{\text{Cd}} \approx 1$  атм) при весьма малой скорости роста ( $v \approx 0.8$  см/ч).

Поэтому обогащение кристалла донором от начала к концу слитка мы связываем с обогащением расплава кадмием из паровой фазы по мере роста кристалла: температура расплава на дальнем (горячем) конце лодочки снижается, что приводит к обогащению расплава кадмием. Кривая 3 на рис. 2 отвечает наибольшему градиенту температуры вдоль расплава, что приводит к более сильному увеличению содержания кадмия к концу слитка. Следовательно, состав кристалла, как и должно быть, определяется составом расплава на фронте кристаллизации, но составом, соответствующим не минимальной температуре, т.е. температуре на фронте кристаллизации, а максимальной (или некоторой средней) температуре на горячем конце расплава, которая снижается в процессе выращивания кристалла. Это свидетельствует о том, что происходит выравнивание состава расплава вдоль лодочки и концентрация в нем летучего компонента (кадмия) соответствует температуре горячего конца расплава.

Одинаковый состав расплава в горячей части расплава и на фронте кристаллизации, т.е. по всей его длине, может обеспечиваться лишь массопереносом естественной конвекции, возникающей вследствие продольного градиента температуры. Рассмотрим эффективность этого процесса.

В случае тепло- и массопереноса в длинном горизонтальном сосуде, температуры жидкости на концах которого различны, распределение потоков при естественной конвекции показано на рис. 1,а [15]. По дну контейнера проходит поток от холодного конца (фронта кристаллизации) к более теплому, затем у нагретого конца он поднимается и идет по поверхности от горячего конца к холодному и там опускается. Кроме того, по всей длине контейнера возникают ячейки длиной  $L$ , равной

высоте расплава  $H$ , по границам которых существуют потоки, опускающиеся от поверхности вниз и обратные им. Такое сложное движение жидкости делает трудным детальный анализ потоков при термоконвекции. Однако термоконвекцию можно характеризовать важным безразмерным параметром — числом Релея

$$Ra = L^3 \beta g \Delta T / \alpha \nu,$$

где  $L \simeq 2$  см — длина ячейки,  $\beta = 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  — коэффициент объемного теплового расширения [13],  $g = 9.8 \text{ см/с}^2$  — ускорение силы тяжести,  $\Delta T$  — разность температур на расстоянии  $L$ ,  $\alpha = 5.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  — коэффициент температуропроводности [13],  $\nu = 0.41 \text{ см}^2/\text{с}$  — кинематическая вязкость [16].

Считается, что конвективные потоки не возникают пока число Релея ниже некоторой критической величины, теоретическое значение которой  $Ra = 1700$  [17]. Ламинарный характер течения сохраняется до величины  $Ra \lesssim 10^5$ . Единственно устойчивой формой пространственно-периодической конвекции в лодочке является изображенная на рис. 1,а [18]. При этом длина развитого течения, т.е. длина ячейки  $L$ , выбирается равной высоте расплава  $H$ . Вычисленная величина  $Ra = 2930$  свидетельствует о наличии ламинарной конвекции в наших условиях выращивания кристаллов CdTe.

Скорость потоков  $v$  слабо зависит от числа Релея ( $v \sim (Ra)^{1/2}$ ) и существенно — от геометрии сосуда. Для горизонтальных ячеек с  $L \simeq (2/3)H$  на примере воды и этилового спирта при  $Ra \simeq 2 \cdot 10^4$  были осуществлены модельные наблюдения потоков и определены скорости потоков [19]. Наибольшее значение горизонтальной составляющей скорости не превышало  $v \lesssim 0.3 \text{ см/с}$ . В нашем случае можно ожидать несколько меньших величин скорости потока.

Поступавший из более горячего конца лодочки расплав (движущийся вдоль поверхности) обеднен летучим компонентом — кадмием — и должен поглощать кадмий из газовой среды. Типичная величина коэффициента адсорбции  $R \simeq 10^{-3} \text{ см}^3/\text{с}$  [20] достаточна лишь для частичного насыщения расплава кадмием. Перенос поглощенного кадмия поверхностью расплава ко дну лодочки облегчается ячеистым строением потоков конвекций. Насыщенный кадмием расплав (у дна лодочки), поступая к более нагретому концу лодочки, оказывается в перегретом состоянии и может даже кипеть. Таким образом, потоки конвекции в расплаве выравнивают состав расплава в лодочке, создавая у фронта кристаллизации расплав с составом, неравновесным (обедненным кадмием) с газовой фазой.

Подтверждение тому, что равновесие фаз газ-жидкость выполняется наиболее полно в горячей области лодочки и что состав всего объема расплава близок именно к этому равновесному состоянию, было получено определением количества избыточного кадмия в холодной зоне ампулы при замораживании высокотемпературного состояния расплава для разных температур горячего конца лодочки. В процессе роста кристалла по мере уменьшения температуры расплава количество избыточного кадмия в холодной зоне ампулы уменьшалось. Расплав, а следовательно, и вновь вырастающие части кристалла обогащались кадмием по сравнению с началом слитка.

С целью получения слитка одинакового состава целесообразно использовать возможно меньший градиент температуры вдоль расплава, что подтверждается кривой 1 на рис. 2. В этом случае интенсивность перемешивания расплава конвекционными потоками значительно снижается и состав расплава на фронте кристаллизации приближается к своему равновесному значению. Из рис. 2 видно, что при градиенте температуры 2 град/см (кривая 3) концентрация носителей заряда в слитке изменяется в  $\approx 10^5$  раз на длине  $\approx 8$  см (при этом наблюдается даже смена знака проводимости), а при градиенте температуры 0.5 град/см (кривая 1) концентрация носителей заряда изменяется всего в  $\approx 1.5$  раза на такой же длине слитка, и перехода в  $n$ -тип, т.е. обогащения кадмием, не происходит.

Наряду с этим можно проводить изменение давления пара кадмия в процессе кристаллизации. Снижение  $P_{Cd}$  с понижением температуры расплава на горячем конце лодочки выполнялось так, чтобы растворимость кадмия в расплаве в равновесии с газовой фазой была постоянной. Вследствие этого (даже при градиенте температуры 1 град/см) обеспечивался постоянный состав в слитке, о чем свидетельствуют близкие величины концентрации носителей заряда в начале и конце слитка (рис. 2, кривая 4).

Таким образом, для достижения постоянной концентрации носителей заряда по длине слитка необходимо обеспечить малую скорость конвективных потоков, производящих понижение концентрации летучего компонента в расплаве по сравнению с равновесной его концентрацией. Это может быть достигнуто уменьшением градиента температуры в расплаве, что в свою очередь может оказаться неблагоприятным непосредственно для процесса кристаллизации. Однако градиент температуры 0.3 град/см удовлетворяет этим двум условиям, и слиток получается с большими кристаллическими блоками и с практически постоянной концентрацией носителей заряда по длине. Управление снижением  $P_{Cd}$  в процессе кристаллизации с целью стабилизации концентрации кадмия в расплаве целесообразно осуществлять только в случае изменяющейся температуры расплава на горячем конце лодочки. Во многих методиках направленной кристаллизации из расплава температура горячей области расплава постоянна в процессе роста кристалла и поэтому выбор наименьшего оптимального градиента температуры однозначно обеспечит однородное распределение концентрации носителей заряда по длине слитка и хорошие условия кристаллизации.

#### Список литературы

- [1] D.J. Lawson. J. Appl. Phys., 22, 1444 (1951); D.J. Lawson. J. Appl. Phys., 23, 493 (1952).
- [2] I.T. Tdmund, R.F. Broom, F.A. Cunnel. Services Electron. Res. Lab. Techn. J., 6, 123 (1957).
- [3] J. Boomgard. Phil. Res. Rep., 12, 127 (1957).
- [4] E.P. Stambaugh, I.F. Miller, R.C. Himes. *Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors* (N.Y., Intersci Publ., 1961) v. 6, p. 317.
- [5] L.R. Weisberg, F.D. Rost, P.G. Herkart. *Properties of Elemental and Compound Semiconductors* (N.Y., Intersci Publ., 1960) v. 5, p. 25.
- [6] D.M. Heinz, E. Banks. J. Chem. Phys., 24, 381 (1956).

- [7] О.А. Матвеев, С.В. Прокофьев, Ю.В. Рудь. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 5, 1175 (1969).
- [8] V.P. Karpenko, P.G. Kasherininov, J.A. Matveev et al. *Proc. Int. Symp. on CdTe as material for Gamma-ray detectors* (Strasbourg, France, 1971) p. III-1.
- [9] N.R. Kyle. *Proc. Int. Symp. on CdTe as material for Gamma-ray detectors* (Strasbourg, France, 1971) p. IV-1.
- [10] R. Triboulet. *Proc. Int. Symp. on CdTe as material for Gamma-ray detectors* (Strasbourg, France, 1971) p. V-1.
- [11] P. Rudolph, M. Muhlberg. *J.Mater. Sci. Engineer. B*, 16, 8 (1993).
- [12] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969) с. 654.
- [13] K. Zanio. *Cadmium Telluride, Semiconductors and semimetals* (N.Y., Acad. Press. 1978) v. 13, p. 230.
- [14] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. *ФТП*, 27, 1694 (1993).
- [15] Р. Лодиз, Р. Крер. *Рост монокристаллов* (М., Мир, 1974).
- [16] В.М. Глазов, С.Н. Чичевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967) с. 242.
- [17] Й. Джалурия. *Естественная конвекция* (М., Мир, 1983).
- [18] Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкий, А.А. Непомнящий. *Устойчивость конвективных течений* (М., Наука, 1989) с. 318.
- [19] А.Г. Кидяшкин. *Гидромеханика и процессы переноса в невесомости* (Свердловск, УНЦ АН СССР, 1983) с. 126.
- [20] *Полупроводники*, под ред. Н.Б. Хеннея (М., Иностран. лит., 1962).

Редактор Т.А. Полянская

## A particularity in growing CdTe crystals from the melt

*S.A. Matveev, A.I. Terent'ev*

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021, St.Petersburg, Russia