

САМОКОМПЕНСАЦИЯ В ОБЛАСТИ СОБСТВЕННОЙ ПРОВОДИМОСТИ CdTe (Cl) В УСЛОВИЯХ ДВУХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛ—ГАЗ

О. А. Матвеев, А. И. Терентьев

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 21 июня 1993 г. Принята к печати 28 июня 1993 г.)

Показано, что для проведения высокотемпературного отжига полуизолирующих кристаллов CdTe(Cl) под управляемым давлением паров Cd необходимо строгое соблюдение двухфазного равновесия кристалл—газ с целью исключения даже незначительного изменения концентрации собственных дефектов в кристалле на стадии его нагревания. Разработана методика отжига таких кристаллов при температурах 900—980 °С и медленном охлаждении до комнатной температуры под управляемым давлением паров кадмия. Полученные результаты исследования самокомпенсации в условиях двухфазного равновесия от давления паров кадмия, температуры отжига и концентрации хлора позволили достичь точности компенсации, близкой к предельной, что дало возможность впервые получить зависимость инверсии типа проводимости $n_i - p_i$ от давления паров кадмия. Показано, что в области инверсии типа проводимости на уровне концентраций $n(p) \approx 10^7 \text{ см}^{-3}$ происходит наиболее полное взаимодействие дефектов с образованием электрически нейтральных ассоциатов.

Теллурид кадмия является перспективным материалом для различных приложений, в том числе для детекторов рентгеновского и ядерного излучений [1–3], для оптических модуляторов, окон [4, 5] и многих других приборов. Для большинства применений необходимы полуизолирующие кристаллы n - и p -типа проводимости с высокими транспортными характеристиками носителей заряда.

Получение полуизолирующего CdTe(Cl) определяется самокомпенсацией точечных дефектов в кристалле, заключающейся в генерации дефектов типа V_{Cd}^- в соответствии с концентрацией Cl_{Te}^+ [6, 7]. Степень самокомпенсации существенно возрастает и изменяются величины параметров, характеризующих перенос носителей заряда, в случае образования донорно-акцепторных комплексов между примесными и собственными точечными дефектами (СТД) [8–11]. Взаимодействие V_{Cd}^- и Cl_{Te}^+ понижает концентрации заряженных центров в кристалле до $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и стабилизирует уровень Ферми E_F [12–14]. Весьма полное прохождение этого процесса возможно при медленном снижении температуры (t) до $\sim 400 \text{ °C}$, что приводит к образованию электрически нейтральных ассоциатов и этим обеспечивается «самоочистка» кристалла [14].

Основные работы по получению полуизолирующего CdTe(Cl) и изучению его электрических характеристик были выполнены либо при условиях выращивания из расплава, значительно обогащенного теллуrom, и, таким образом, кристалл максимально насыщался V_{Cd} [15–18], либо закалкой высокотемпературного равновесного состояния газ-кристалл [19]. В первом случае получают кристаллы только p -типа проводимости. Во втором — кристаллы n - и p -типа проводимости с концентрацией $n(p) > 10^{14} \text{ см}^{-3}$, так как высокие температуры эксперимента не позволяли достигнуть точной компенсации заряженных центров.

Область n - p -инверсии типа проводимости в связи с этим могла быть изучена лишь на низкоомных кристаллах с $n(p) > 10^{14}$ см⁻³.

Остающаяся неисследованной область инверсии в полуизолирующих кристаллах, т. е. при более низких $n(p)$ и более низком содержании заряженных центров, сдерживала уверенное управление типом проводимости и составом дефектов при изготовлении полуизолирующего CdTe(Cl). Поэтому изучение области n_i - p_i -инверсии типа проводимости в полуизолирующих кристаллах CdTe(Cl) являлось целью настоящей работы. В процессе выращивания методом горизонтальной направленной кристаллизации под управляемым давлением паров кадмия (P_{Cd}) и послеростового охлаждения CdTe(Cl) нами было показано, что можно получать полуизолирующие кристаллы n - и p -типа проводимости [3].

В настоящей работе предлагается разработанная методика управления n - p -инверсией типа проводимости полуизолирующих и низкоомных кристаллов CdTe(Cl) при температурах, позволяющих осуществлять диффузионное выравнивание концентраций дефектов в объеме материала. Представлены результаты исследования самокомпенсации при двухфазном равновесии системы кристалл-газ в зависимости от P_{Cd} , t , а также от концентрации хлора, направленного на получение полуизолирующего CdTe(Cl) в области инверсии типа проводимости n_i - p_i .

Известно, что отжигом кристаллов в закрытой системе, изменяя температуру кристалла и давление пара летучего компонента (Cd), можно управлять в широком диапазоне концентраций собственных дефектов [15, 20, 21], главным образом — концентрацией V_{Cd} . Однако, поскольку, как было сказано выше, главный интерес представляет непосредственное изучение области инверсии типа проводимости n_i - p_i , которая происходит в очень узком интервале концентраций собственных дефектов [21], то методика отжига должна обеспечить в кристалле, нагретом до температуры отжига, неизменность концентрации собственных дефектов (V_{Cd} , V_{Te} , Cd_i , Te_i) по сравнению с его исходным полуизолирующим состоянием. В противном случае образцы, взятые до отжига одинаковыми, будут иметь разные концентрации дефектов, как только будет достигнута температура отжига. Кроме этого, если не принять соответствующих мер, то на стадии нагрева будет происходить газовое травление поверхности образца (заполнение объема замкнутой системы парами Te и CdTe) и эпитаксиальное наращивание слоя на поверхности на стадии охлаждения.

Вследствие длительности процессов нагревания, отжига и охлаждения всей замкнутой системы для исключения влияния кинетики установления равновесия кристалла с газовой фазой в систему (ампулу), кроме образца и небольшого количества кадмия, помещается порошок теллурида кадмия — «засыпка». Засыпка готовится измельчением кристаллов CdTe из того же слитка, что и образцы для отжига. Большая поверхность кристалликов засыпки демпфирует массообмен образца (сублимацию или осаждение) с газовой фазой. Очень важным параметром для выбора режима отжига являются температуры засыпки (t_p) и образца (t_{cr}), поскольку необходимо не только предотвратить массоперенос материала образца, но и сохранить в нем на стадии нагрева исходную концентрацию собственных дефектов. Это положение подтверждается следующим экспериментом. Одинаковые образцы, вырезанные из одного участка слитка полуизолирующего кристалла p -типа проводимости, вместе с засыпкой и избыточным кадмием (~1 г) помещались в вакуумированную (10^{-4} Па) ампулу, которая устанавливалась в трехзонную печь (рис. 1, а). Образцы размещались как в зоне 1, так и в зоне 2 — зоне засыпки. Температура зоны 2 поддерживалась на 5 °C выше температуры зоны 1 (рис. 1, б). Все отожженные образцы получались полуизолирующими, однако образцы из зоны 1 имели проводимость p -типа, а образцы из зоны 2 — n -типа. При этом ни газового подтравливания, ни следов эпитаксиального наращивания не было ни на каких образцах. Однако эксперимент отчетливо

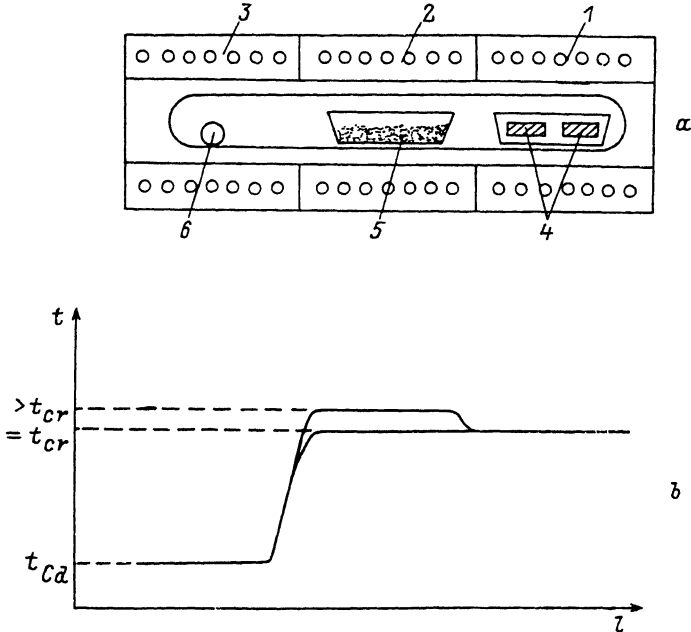


Рис. 1. *a* — схема установки отжига кристаллов: 1 — зона печи отжига образцов, 2 — зона печи засыпки, 3 — зона холодная, задающая P_{Cd} , 4 — отжигаемые кристаллы, 5 — засыпка, 6 — кадмий. *b* — схема распределения температуры в системе по длине печи 1 при отжиге кристаллов.

показывает, что образцы, находящиеся в температурной зоне засыпки, не были полностью «заэкранированы» ею от изменения концентрации дефектов на стадиях нагревания, температуры отжига и охлаждения системы и проводимость кристалла, отдавшего, по-видимому, очень небольшое количество T_e , перешла в n -тип. (Если температура кристалла $-t_{cr} = t_p + 5^\circ C$, то образец, находящийся в зоне 1, также становился образцом n -типа проводимости). Эти эксперименты явились основой при разработке методики отжига образцов, проводимого с целью детального исследования области перехода проводимости из одного типа в другой в полуизолирующих кристаллах.

Температура отжига была выбрана $\geq 800^\circ C$, чтобы обеспечить высокую растворимость собственных дефектов в кристалле и достаточно большой коэффициент их диффузии [22, 23]. Конкретный режим охлаждения образца после отжига выбран на основе наших специальных исследований по охлаждению кристаллического слитка после его выращивания [24]. Скорость охлаждения от температуры отжига до $t \approx 700^\circ C$ составляла $v \approx 70$ град/ч, а ниже до $t \approx 400^\circ C - v \approx 40$ град/ч. Затем кристалл охлаждался в режиме выключенной печи.

Время отжига 5 ч обеспечивало однородное распределение концентрации собственных дефектов по образцу. С другой стороны, указанный режим охлаждения не позволял достичь полного равновесия всего объема образца с газовой фазой. Лишь только приповерхностные слои образца успевали отреагировать так, что изменялась концентрация дефектов. При этом объем образца сохранял концентрацию дефектов, соответствующую температуре и давлению кадмия на стадии отжига. При охлаждении эти собственные дефекты взаимодействовали с примесными дефектами, образуя ассоциаты, и обеспечивалась самоочистка кристалла [14].

Образцы для отжига приготавливались из монокристаллов $CdTe(Cl)$, выращенных из середины кристаллического слитка. Концентрация хлора варьировалась

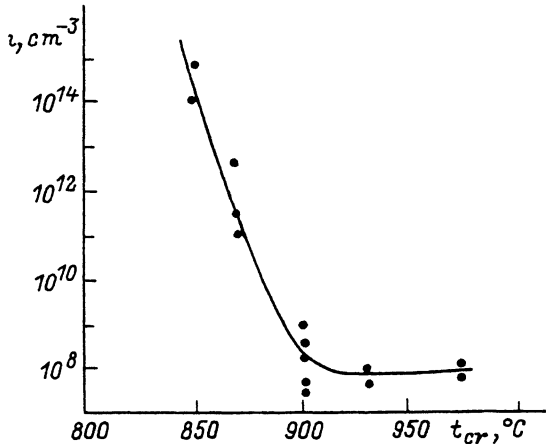


Рис. 2. Концентрация свободных носителей заряда в образце в зависимости от температуры отжига t_{cr} при постоянном давлении $P_{Cd} = 1.1P_{Cd, min}$ и $t_{cr} = t_p$. $N_{Cl} = 2.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

от $2 \cdot 10^{18}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В настоящей работе использовались кристаллы p -типа проводимости с $p = (1+4) \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ и подвижностью дырок $\sim 40 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Для более строгого определения оптимального диапазона температур отжига была снята зависимость концентрации носителей заряда от температуры отжига кристаллов в условиях максимального содержания собственных точечных дефектов — V_{Cd} . Это достигается, когда давление паров кадмия P_{Cd} в системе близко к некоторому значению $P_{Cd, min}$. Эксперименты проводились при $P_{Cd} \approx 1.1P_{Cd, min}$ и $t_{cr} = t_p$. Полученная зависимость представлена на рис. 2. Видно, что в этих условиях концентрация носителей заряда, близкая к собственной концентрации, создается отжигом в интервале температур $900 \div 980^\circ \text{C}$. Спектры фотопроводимости свидетельствуют о введении при этом акцепторного центра с глубоким уровнем $E_v + 0.83 \text{ эВ}$, идентифицированного как V_{Cd}^- [20]. При $t_{cr} > 980^\circ \text{C}$ происходит массоперенос части образца и засыпки в холодную зону ампулы. Температуры отжига ниже 900°C приводят к резкому возрастанию концентрации электронов, что свидетельствует об уменьшении концентрации акцепторных собственных дефектов (V_{Cd}) и об относительном возрастании донорных дефектов — Cl_{Te}^+ , т. е. свободного хлора, не связанного в ассоциаты с V_{Cd} . Это происходит в результате уменьшения содержания V_{Cd} в кристалле в соответствии с диаграммой состояния системы $Cd-CdTe-Te$ [20, 21]. Таким образом, диапазон температур $900 \div 980^\circ \text{C}$ является оптимальным для проведения отжигов по изучению области перехода проводимости в полуизолирующих кристаллах в зависимости от давления паров Cd . Ясно, что этот диапазон температур может несколько изменяться в зависимости от уровня легирования хлором. Однако эти изменения не могут быть существенны для используемого в работе диапазона легирования хлором $[(2.1 \div 5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}]$, который позволяет получать полуизолирующие кристаллы с высокими транспортными характеристиками носителей заряда.

При полном равновесии кристалла $CdTe$ с газом растворимость в нем заряженных СТД зависит от парциального давления P_{Cd} . Полученные из измерений на отожженных образцах величины n (p) в зависимости от P_{Cd} приведены на рис. 3, 4. Основным варьируемым параметром экспериментов, результаты которых изображены на рисунках, является температура засыпки. Отметим общие закономерности. При низких P_{Cd} имеет место сублимация образца, это отражено штриховыми участками кривых. При высоких P_{Cd} концентрация $n \rightarrow 10^{17} \text{ см}^{-3}$ контролировалась легирующим хлором (на рисунках не указана). В области

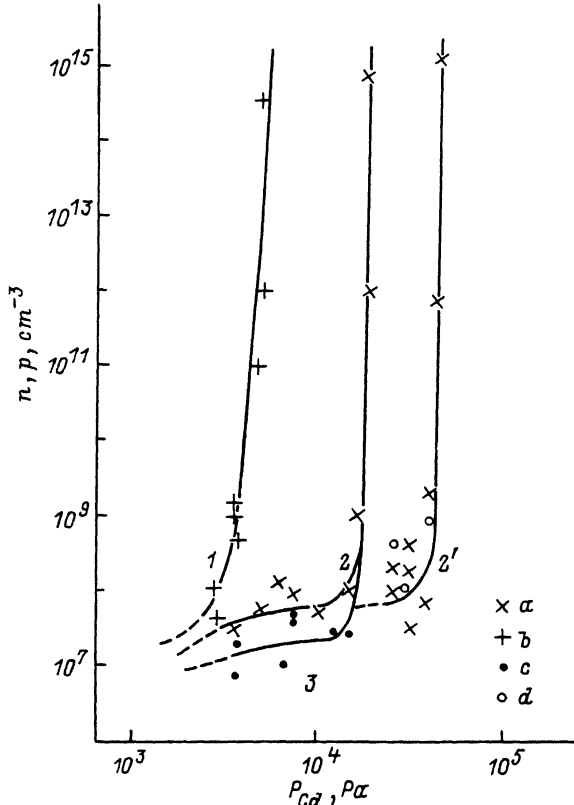


Рис. 3. Зависимость концентрации свободных электронов (а—с) и дырок (d) отожженных образцов CdTe(Cl) от давления пара кадмия. $t_p = t_{cr1}$ (t_{cr2}). 1—3 — $t_{cr1} = 900^\circ\text{C}$, 2' — $t_{cr2} = 975^\circ\text{C}$. N_{Cl} , 10^{18} см^{-3} : 1 — 2.0, 2, 2' — 2.5, 3 — 3.5.

средних величин P_{Cd} получены низкие концентрации носителей заряда, отражающие точную компенсацию дефектов в материале по механизму самокомпенсации.

На рис. 3 (кривые 1—3) приведены результаты измерений эффекта Холла на кристаллах, когда температура $t_p = t_{cr1}$ ($t_{cr1} = 900^\circ\text{C}$, т. е. на нижнем пределе температурного диапазона отжига). После отжига при температуре t_{cr1} получались образцы n -типа проводимости (за исключением случая сильного легирования, обсуждаемого далее). Можно отметить два хорошо выраженных участка кривой 2: с низкой и примерно постоянной концентрацией $n = 10^6 \div 10^7\text{ см}^{-3}$ и с концентрацией, увеличивающейся с P_{Cd} от $n \approx 10^9$ до $n \approx 10^{15}\text{ см}^{-3}$. Первый соответствует компенсированному состоянию донорных и акцепторных дефектов, второй — переходу от этого состояния к механизму контролируемой донором проводимости. Такой характер кривой типичен в случае, когда доминируют центры с глубокими уровнями в запрещенной зоне полупроводника, которые и обуславливают положение уровня Ферми во всем диапазоне измерения концентрации носителей заряда [20]. Как отмечалось выше, таким центром является V_{Cd}^{-2} . Времена жизни электронов τ_e и дырок τ_h , измеренные на этих образцах, были низкими $\tau_e(\tau_h) = 5 \cdot 10^{-8} \div 10^{-7}\text{ с}$, что объясняется большой концентрацией введенных V_{Cd}^{-2} , являющихся рекомбинационными центрами.

Образцы, отожженные при температуре $t_{cr2} = 980^\circ\text{C}$ и $t_p = t_{cr2}$ (кривая 2'), имели как n -, так и p -тип проводимости в области малых концентраций носителей

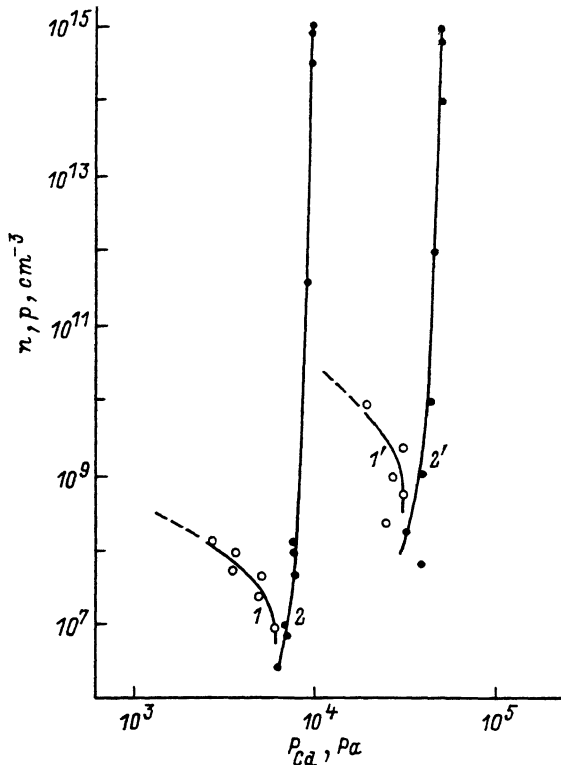
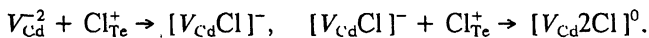


Рис. 4. Зависимость концентрации свободных дырок (1, 1') электронов (2, 2') в отожженных образцах CdTe(Cl) от давления пара кадмия. $t_p = t_{cr1} (t_{cr2}) + 5^\circ \text{C}$. 1, 2 — $t_{cr1} = 900^\circ \text{C}$; 1', 2' — $t_{cr2} = 975^\circ \text{C}$.

заряда и не характеризовались зависимостью типа проводимости от P_{Cd} . Возможно, это связано с тем, что имело место очень слабое газовое травление, так как поверхность образца в этом случае была слегка деформирована.

Отметим, что концентрации $n(p)$ в области компенсированной проводимости примерно одинаковы для отожженных образцов при t_{cr1} (кривая 2) и t_{cr2} (кривая 2'). Это, видимо, объясняется условиями охлаждения образцов. Время охлаждения от t_{cr2} до t_{cr1} мало по сравнению с временем охлаждения до комнатной температуры, а последнее одинаково для этих отжигов. Вместе с тем самокомпенсация происходит именно на низкотемпературном участке охлаждения [8–11, 13, 14].

Имели место два отличительных факта. Первый — получение кристаллов p -типа проводимости (кривая 2'). Второй — время жизни носителей заряда было хоть и незначительно, но больше для образцов, отожженных при t_{cr2} , чем отожженных при t_{cr1} , $\tau_e (\tau_h) \approx 10^{-7}$ с, т. е. при увеличении t_{cr} в кристалле уменьшалась концентрация центров, имеющих глубокий уровень в запрещенной зоне полупроводника. Первый факт можно объяснить увеличением концентрации акцепторов V_{Cd} при увеличении t_{cr} , что способствовало смещению E_F к валентной зоне. Кроме того, известно, что увеличение концентрации V_{Cd} должно приводить к интенсификации процессов ассоциации заряженных дефектов [8, 20]:



Таким образом, концентрация V_{Cd}^{-2} уменьшается. Уровень комплекса $[V_{\text{Cd}}\text{Cl}]^{-}$ в запрещенной зоне соответствует энергии $E_v + 0.15$ эВ [9], а ионизированный

комплекс $[V_{Cd}2Cl_1]$ дает либо мелкий уровень $E_c—0.05$ эВ $[9, 10]$, либо уровень, попадающий в разрешенную зону, что приводит к возрастанию времен жизни носителей заряда.

Интервал ΔP_{Cd} , в котором наблюдается низкая концентрация $n(p)$, меньше по величине для t_{cr2} , чем для t_{cr1} (кривые 2' и 2 на рис. 3).

Это происходит вследствие более резкой температурной зависимости $K_i = p$, чем $K'_s = N_{V_{Cd}}^- N_{V_{Te}}^+$ и $K'_F = N_{V_{Cd}}^- N_{Cd_i}^+$, где N с соответствующими индексами — концентрации дефектов. Концентрации заряженных СТД при увеличении температуры все больше определяются ионизацией за счет генерации носителей заряда из валентной зоны. Нельзя воспроизводить получать кристаллы с отклонением от стехиометрии меньше, чем $K_i^{1/2}$ $[20]$. Этим мы объясняем случайность получения компенсированных кристаллов p - или n -типа проводимости при температуре отжига t_{cr2} .

При t_{cr1} отжиг дает кристаллы только n -типа проводимости, как уже отмечалось, вследствие ограничения содержания V_{Cd}^- по сравнению с содержанием хлора, а также вследствие наличия доноров типа V_{Te}^+ . Количество V_{Te}^+ и V_{Cd}^- в исходном образце меньше равновесного при t_{cr} . При установлении термодинамического равновесного состояния дополнительные вакансии образуются за счет массопереноса материала образца в газовую фазу. Засыпка при $t_p = t_{cr}$ лишь участвует в заполнении объема ампулы газовой фазы атомами Cd и Te , но, как показано выше, не защищает образец полностью от появления дополнительных, неуправляемых создаваемых вакансий.

Поэтому для исключения массообмена за счет материала кристалла в рассмотренных на рис. 4 отжигах была установлена $t_p = t_{cr} + 5^\circ C$. Составы засыпки и кристалла одинаковы. Материал засыпки, нагретый до $t_p > t_{cr}$, по сравнению с кристаллом создает более высокие парциальные давления P_{Cd} и P_{Te} . Образец $CdTe$, таким образом, находится в условиях насыщенных за счет засыпки паров Cd и Te . Кристалл оказывается в условиях, подходящих для наращивания на его поверхности материала засыпки. Однако разница температур $t_p - t_{cr} = 5^\circ C$ для этого процесса очень мала, и наблюдался лишь тонкий рельеф на поверхности образца.

В зависимости от P_{Cd} происходит обогащение или обеднение материала кадмием в границах области растворимости СТД уже без фазового перехода газ-кристалл. Равновесие в газовой фазе устанавливается в этом случае между кадмием в холодной зоне и засыпкой в горячей зоне, защищая, таким образом, материал образца от сублимации. Так как концентрация СТД в кристалле, находящемся при давлении, близком к P_{min} , внутри области гомогенности растет с понижением температуры экспоненциально, то даже изменение t_{cr} на $5^\circ C$ приводит к изменению концентрации СТД в ~ 2 раза, что существенно для точной компенсации их заряда.

Зависимость n от P_{Cd} в этих условиях характеризуется резким наклоном (кривые 2 и 2' для t_{cr1} и t_{cr2} на рис. 4). Минимальная величина n определяется P_{Cd} , при котором происходит инверсия типа проводимости полупроводника. Кривые зависимости p от P_{Cd} (1 и 1' для t_{cr1} и t_{cr2} на рис. 4) — более пологие. Наиболее высокие значения времени жизни носителей заряда наблюдались у кристаллов в точке инверсии типа проводимости, $\tau_f(\tau_h) = (3+4) \cdot 10^{-7}$ с. При увеличении значений концентраций до $p(n) = 10^8$ см $^{-3}$ для t_{cr1} и $p(n) = 10^9$ см $^{-3}$ для t_{cr2} $\tau_e(\tau_h)$ уменьшались в ~ 2 раза. Оцененная из примесной фотопроводимости концентрация рекомбинационных центров с энергией $E_v + 0.83$ эВ была ниже, чем при отжиге в условиях $t_p = t_{cr}$.

Полученные результаты можно объяснить оптимальными условиями P — t равновесия для самокомпенсации V_{Cd} и Cl_{Te} в точке n — p -инверсии типа проводимости. Возрастание n при увеличении P_{Cd} происходит вследствие избыточ-

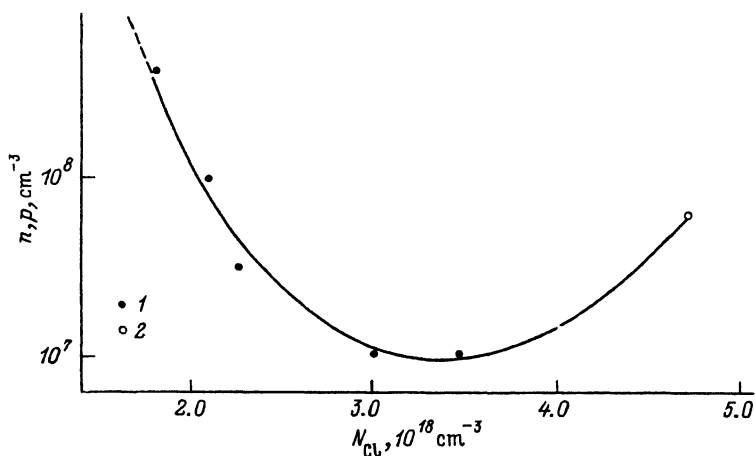


Рис. 5. Зависимость концентрации свободных электронов (1) и дырок (2) в отожженных образцах CdTe(Cl) от концентрации хлора. $t_p = t_{cr1} = 900^\circ\text{C}$, $P_{Cd} = 2 \cdot 10^3$ Па.

ности донорных дефектов Cd_i^+ . Возрастание p — вследствие избыточности акцепторных дефектов V_{Cd}^{-2} , $[\text{V}_{\text{Cd}}\text{Cl}]^-$. Энергетические уровни центров в запрещенной зоне будут соответственно $E_v + 0.83$ эВ для V_{Cd}^{-2} и $E_v + 0.15$ эВ для ближайших соседних в решетке атомов Cl_{Te} и V_{Cd} [25, 26].

Инверсия типа проводимости p — n на кривых 1' и 2' (рис. 4) происходит при более высоких концентрациях носителей заряда, чем определяемая кривыми 1 и 2. Высокие концентрации заряженных дефектов, вводимых при более высокой температуре ($t_{cr2} > t_{cr1}$), сохраняются до комнатной температуры (кривые 1' и 2') вследствие экранирующего действия засыпки при установлении двухфазного равновесия газ-кристалл.

Таким образом, рассмотренные условия отжига CdTe(Cl) обеспечивают практически полную управляемость состоянием дефектов в кристалле в соответствии с диаграммой состояния.

Концентрация хлора в кристаллах варьировалась от $2 \cdot 10^{18}$ до $5 \cdot 10^{18}$ см^{-3} и даже такое слабое изменение концентрации хлора весьма заметно влияло на характер перехода $n_i - p_i$. Кривые на рис. 3 можно разделить на две группы: в одном случае проявляется сильная зависимость от P_{Cd} (кривая 1), в другом — слабая (кривые 2, 3). В первом случае точная компенсация происходит только при низких P_{Cd} и не происходит при увеличении P_{Cd} . Во втором случае наблюдается компенсация в интервале ΔP_{Cd} .

Это свидетельствует о недостаточной концентрации доноров для перехода V_{Cd}^- в V_{Cd}^{-2} [20, 21]

$$N_{V_{\text{Cd}}^{-2}}/N_{V_{\text{Cd}}^-} = n/K_j,$$

где $N_{V_{\text{Cd}}^-}$ — концентрация V_{Cd}^- , $n = N_{\text{Cl}}$, $K_j = np$. Дважды заряженное состояние V_{Cd}^{-2} увеличивает эффективность компенсации вследствие существования глубокого уровня в запрещенной зоне и вследствие увеличения энергии связи V_{Cd}^{-2} и Cl_{Te}^+ в комплексе [8, 10, 17, 20].

Давление P_{Cd} , при котором происходит инверсия типа проводимости кристалла, следует за концентрацией хлора, согласно $\lg P_{\text{Cd}} \sim \lg (N_{\text{Cl}}/K_j)$, в условиях действия точной самокомпенсации.

Зависимость концентрации носителей заряда от концентрации Cl показана на рис. 5. Видно, что с увеличением N_{Cl} происходит уменьшение n с приближением к n_i , а далее проводимость переходит в p -тип. Минимальная концентрация носителей заряда соответствует $N_{Cl} \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При этом значении концентрации хлора происходит точная компенсация вводимого хлора дефектами V_{Cd}^{-2} с наиболее вероятным образованием тесных пар ассоциатов типа $[V_{Cd}^{-2} 2Cl_{Te}^{+}]^0$. Такие кристаллы обладают не только минимальной концентрацией носителей заряда, близкой к собственной, но и имеют наилучшие транспортные характеристики носителей заряда, так как свободных вакансий типа в V_{Cd}^{-2} и V_{Cd}^{-} меньше, чем при других N_{Cl} . Таким образом, происходит не только компенсация, а и самоочистка кристалла. При больших концентрациях Cl, согласно механизму самокомпенсации, растет и концентрация вакансий V_{Cd} , не входящих в тесные пары-ассоциаты, что приводит к переходу материала в p -тип проводимости. При этом, естественно, должны ухудшаться транспортные характеристики носителей заряда. Примерно то же происходит с кристаллами n -типа проводимости при $N_{Cl} \leq 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В этих кристаллах до отжига концентрация вакансий кадмия была ниже концентрации, соответствующей максимальной растворимости. Отжиги несколько увеличивали эту величину, но не настолько, чтобы образовывались только ассоциаты $[V_{Cd}^{-2} 2Cl_{Te}^{+}]^0$, а при этом образовывались и ассоциаты $[V_{Cd}^{-2} Cl_{Te}^{+}]^-$ с $E_v + 0.15 \text{ эВ}$. Похожая ситуация наблюдалась при сильном легировании CdTe(In), $N_{In} = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [23].

Заключение

В настоящей работе показано, что точность процесса самокомпенсации, который работает практически при любых условиях в кристаллах $A^{II}B^{VI}$, может быть существенно повышена за счет соблюдения двухфазного равновесия системы кристалл-газ на всех стадиях температурных воздействий на кристалл CdTe(Cl). В этих условиях достигнута близкая к предельной величине точность самокомпенсации, составляющая $\approx K_j^{1/2}$, т. е. $n_i(p_i) \approx 3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Это позволило впервые получить зависимость инверсии типа проводимости n_j-p_j от давления летучего компонента, P_{Cd} , что необходимо для управляемого выращивания полупроводящих кристаллов CdTe обоих типов проводимости. При этом показано, что в области перехода проводимости происходит наиболее полное взаимодействие дефектов (Cl_{Te}^{+} и V_{Cd}^{-2}) с образованием электрически нейтральных ассоциатов $[V_{Cd}^{-2} 2Cl_{Te}^{+}]^0$. Разработанная в работе методика отжига кристаллов при двухфазном равновесии кристалл-газ позволяет переводить обратимо кристаллы CdTe(Cl) в полупроводящее или низкоомное состояние обоих типов проводимости в широком диапазоне концентрации дефектов в пределах области гомогенности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Е. Н. Аркадьева, О. А. Матвеев, С. М. Рывкин, Ю. В. Рудь. ЖТФ, 36, 1146 (1966).
- [2] J. W. Mayer. Nucl. Instr. Meth., 43, 55 (1966).
- [3] N. K. Zelenina, S. M. Ignatov, V. P. Karpenko et al. Nucl. Instr. Meth., A283, 274 (1989).
- [4] I. E. Kiefer, A. Yarev. Appl. Phys. Lett., 15, 26 (1969).
- [5] A. L. Gentile, I. E. Kiefer, R. N. Kyle, H. V. Winston. Mater. Res. Bullet., 8, 523 (1973).
- [6] G. Mandel. Phys. Rev., A134, 1073 (1964).
- [7] G. Mandel, F. F. Morehead, P. R. Wagner. Phys. Rev. A, 136, 826 (1964).
- [8] R. O. Bell, F. V. Wald, C. Canaly, F. Nava, G. Ottaviani. IEEE Trans. NS, NS-21, 331 (1974).
- [9] C. Canaly, G. Ottaviani, R. O. Bell, F. V. Wald. J. Phys. Chem. Sol., 35, 1405 (1974).
- [10] R. O. Bell. Sol. St. Commun., 16, 913 (1975).
- [11] Y. Marfaing. Progr. Cryst. Growth Charact., 4, 317 (1981).
- [12] S. S. Chern, H. R. Vydyanath, F. A. Kroger. J. Sol. St. Chem., 14, 33 (1975).
- [13] Н. В. Агринская, О. А. Матвеев. ФТП, 10, 162 (1976).

- [14] О. А. Матвеев, Е. Н. Аркадьева, Л. А. Гончаров. ДАН СССР, 221, 325 (1975).
- [15] В. Альберс. В сб.: Физика и химия соединений А^{IV}В^{VI}. Под ред. М. Авена, И. С. Пренер, 135. М. (1970).
- [16] R. O. Bell, N. Hemmat, E. Wald. Phys. St. Sol. A, 1, 375 (1970).
- [17] M. Hage-Ali, P. Siffert. Nucl. Instr. Meth., A322, 313 (1992).
- [18] P. Hoschel, P. Moravec, J. Frauce, E. Belas, R. Grill. Nucl. Instr. Meth., A322, 371 (1992).
- [19] F. A. Selim, V. Swaminathan, F. A. Kroger. Phys. St. Sol. (a), 29, 465 (1975).
- [20] Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов, 654. М. (1969).
- [21] D. Nobel. Phill. Res. Rep., 14, 361 (1959).
- [22] F. A. Kroger. Rev. Phys. Appl., 12, 205 (1977).
- [23] K. Zanio. Semiconductor and semimetals, 13, 230. N. Y., San-Francisco, London (1978).
- [24] О. А. Матвеев, А. И. Терентьев. Изв. АН СССР, сер. Неорг. Матер., 27, 2434 (1991).
- [25] P. Hoschel, P. Polivka, V. Prosser. Rev. Phys. Appl., 12, 229 (1977).
- [26] N. V. Agrinskaya, E. N. Arkadeva. Phys. St. Sol. (b), 143, K103 (1987).

Редактор Л. В. Шаронова
