

Самокомпенсация в CdTe<Cl> в условиях фазового равновесия кристалл–пар кадмия (теллура)

© О.А. Матвеев, А.И. Терентьев

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 14 апреля 1997 г. Принята к печати 16 апреля 1997 г.)

Исследовано явление самокомпенсации заряженных точечных дефектов в CdTe<Cl> до предельно низких концентраций свободных носителей заряда (n_i, p_i) во всем интервале изменения давления паров P_{Cd} и P_{Te} в равновесии кристалл–газ при отжиге. В условиях контроля P_{Te2} при отжиге кристалла обнаружено возрастание концентрации электронов n от 10^7 до 10^{14} см^{-3} , при увеличении P_{Te} от P_{min} до насыщения CdTe(Te). Этот результат объяснен образованием антиструктурного дефекта, Te_{Cd} . Появление Te_{Cd} в кристалле приводит к уменьшению содержания вакансий кадмия в нем, что нарушает механизм точной самокомпенсации CdTe<Cl> и получаются низкоомные кристаллы n -типа электропроводности. Полученные данные о концентрации $p(n)$ от P_{Te2} позволили построить полную зависимость $n-n_i-p_i-n$ при изменении $P_{Cd}-P_{Te2}$, отражающую состояние точечных дефектов в CdTe(Te). Используемая методика отжига кристалла в двухфазном равновесии кристалл–газ позволяла обратимо проводить инверсию n_i-p_i электропроводности кристалла.

CdTe — бинарное соединение с двумя летучими компонентами. Давление паров кадмия (P_{Cd}) (или теллура (P_{Te})) является параметром состояния, определяющим при данной температуре кристалла CdTe (t_{cr}) его состав, обогащенный кадмием (или теллуром) по сравнению с составом конгруэнтной сублимации (P_{min}) (рис. 1).

В CdTe<Cl>, как известно, наблюдается самокомпенсация электропроводности, заключающаяся в уменьшении количества электронов проводимости за счет захвата их собственными точечными дефектами (СТД), образующимися в кристалле [1,2]. Практически самокомпенсация происходит с довольно высокой точностью при термодинамическом равновесии кристалла с газовой фазой [2,3].

Методика отжига кристаллов CdTe<Cl> для исследования явления самокомпенсации подробно описана нами в работе [4]. Суть его состоит в следующем. На первой стадии отжига кристаллы выдерживались при высокой температуре $t_{cr} \geq 700^\circ\text{C}$ для установления термодинамического равновесного состояния фаз кристалл (CdTe) — газ (Cd,Te). В зависимости от t_{cr} , давления пара $P_{Cd}(P_{Te})$ и концентрации хлора (N_{Cl}) образуются соответствующие количества СТД — вакансий кадмия и теллура ($N_{V_{Cd}}, N_{V_{Te}}$) и межузельных атомов (N_{Cd_i}, N_{Te_i}). Образование ассоциатов СТД с Cl_{Te} при этих t_{cr} маловероятно [5].

На второй стадии отжига, заключающейся в медленном охлаждении кристалла до комнатной температуры и управлении $P_{Cd}(P_{Te})$, происходит ассоциация заряженных СТД с Cl_{Te} и при этом не только сохраняется самокомпенсированное состояние кристалла [2], а одновременно происходит "самоочистка" кристалла [6]. Самокомпенсация приводит к низкой электропроводности ($\sim 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), низким n и p ($\sim n_i$), а самоочистка — к возрастанию величин подвижностей и времен жизни свободных носителей заряда.

Образцы для отжига приготавливались из монокристалла CdTe<Cl>, вырезанных из середины кристалли-

ческого слитка. Концентрация $N_{Cl} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — навеска $CdCl_2$, вводимая в расплав, при выращивании слитка. Использовались кристаллы p -типа проводимости с $p = (1-5) \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ и $\mu \cong 40 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Самокомпенсацию проводимости на таких полуизолирующих кристаллах целесообразно изучать около области инверсии проводимости, которая происходит вблизи P_{min} , когда $P_{Cd} \approx P_{Te}(P_{Te2}^{1/2})$. В этом случае необходимо создать такие условия отжига образцов, при которых будет практически исключена не только даже незначительная сублимация кристалла, но и состав образца будет определяться задаваемым давлением пара одного

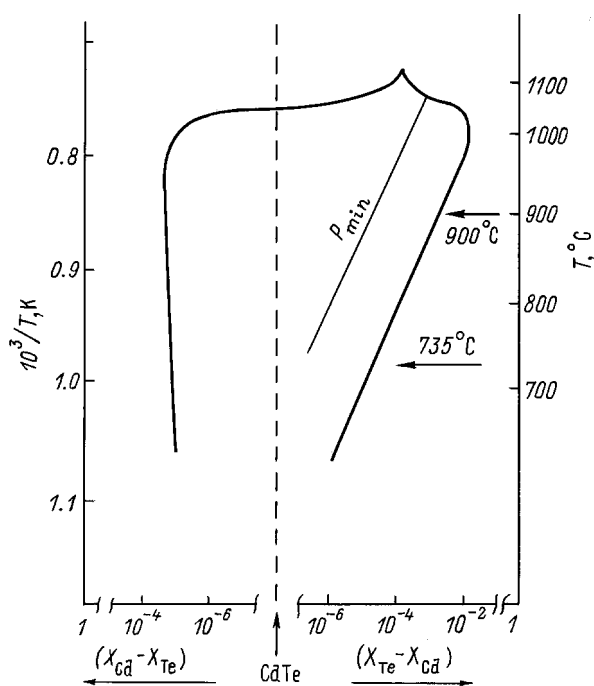


Рис. 1. Область существования твердого CdTe на диаграмме состояния Cd–Te ($T-X$ -координаты).

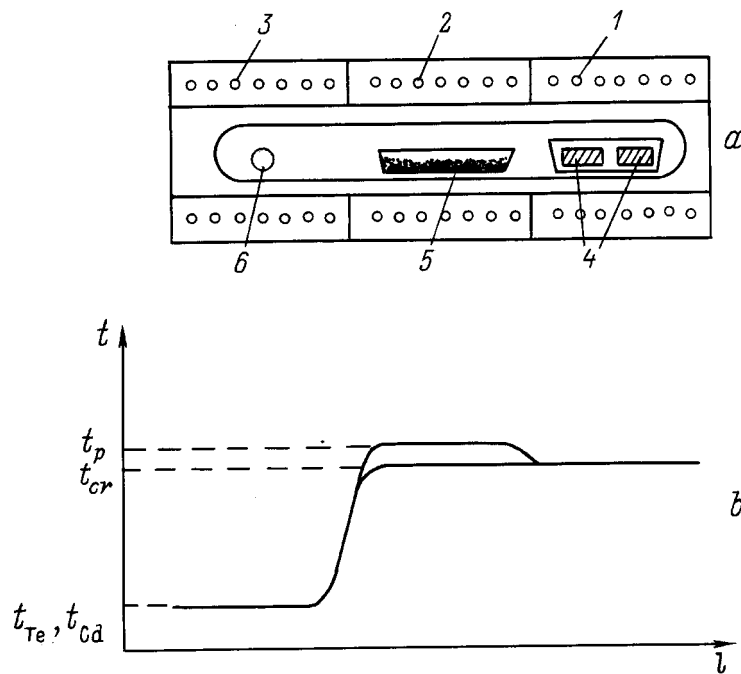


Рис. 2. *a* — схема установки отжига кристаллов: 1 — зона отжига образцов, 2 — зона печи засыпки, 3 — зона холодная, задающая P_{Te_2} (P_{Cd}), 4 — отжигаемые кристаллы, 5 — засыпка, 6 — теллур (кадмий); *b* — распределение температур в системе по длине печи при отжиге кристаллов.

летучего компонента, а не будет изменен за счет ухода из него в ампулу второго летучего компонента.

Все эти требования могут быть выполнены при проведении отжига в парах Te_2 или Cd на установке, схематично изображенной на рис. 2. Образцы размещались в зоне 1, засыпка — в зоне 2, теллур (кадмий) — в зоне 3 вакуумированной ампулы (10^{-4} Па). Засыпка приготавливалась измельчением кристалликов из того же слитка, что и образцы для отжига. Большая поверхность кристалликов засыпки демпфирует массообмен образца с газовой фазой, исключая сублимацию образца. Однако, поскольку давление пара одного из летучих компонентов, например, P_{Te_2} в ампуле, строго говоря, не предохраняет исследуемый образец от потерь другого летучего компонента, Cd , то, чтобы не произошло изменения исходного состояния образца, температура засыпки выбирается на $5^\circ C$ выше температуры образца. В этом случае заполнение объема газовой фазы обоими летучими компонентами происходит за счет засыпки и теллура (кадмия), помещенного в зону 3, осуществляя, таким образом, защиту образца от неконтролируемых изменений.

В подтверждение правильности выбранного режима отжига могут быть приведены результаты по отжигам в парах кадмия (теллура) при равных температурах образца и засыпки. В этом случае не наблюдалось сублимации образцов. Однако при отжиге в парах кадмия образцы оставались n -типа проводимости во всем диапазоне изменения P_{Cd} . Инверсия в p -тип не наблюдалась даже при низких P_{Cd} . Это показало в работе [4] (рис.3), что

связано, по-видимому, с потерей образцов теллура, ушедшего из образца в газовую фазу на стадии охлаждения. Аналогичные результаты были получены и при отжиге в парах Te , приведенные в настоящей работе (рис. 3, *b*).

Далее приведены результаты изучения равновесия фаз кристалл $CdTe(Cl)$ — пар Te_2 . Область, контролируемая давлением Te_2 , интересна, так как при этом должно происходить увеличение N_{VCd} , которые играют, как известно, определяющую роль в процессе самокомпенсации.

Отжиги проводились при температурах $t_{cr} = 735$ и $900^\circ C$. Температуры отжига, при которых исследовали самокомпенсацию в $CdTe(Cl)$ при контролируемом P_{Cd_2} , ограничивались сверху ($t_{cr} \leq 900^\circ C$) наблюдаемой деформацией образца из-за сублимации $CdTe$. Нижний предел температур отжига $t_{cr} \sim 735^\circ C$ выбирался из соображений длительности диффузионных процессов, определяющих установление состава в кристалле, соответствующего задаваемому P_{Te_2} . Время отжига при t_{cr} составляло ≈ 24 ч.

Полученные из измерений коэффициента Холла на отожженных кристаллах величины концентраций свободных носителей заряда в зависимости от P_{Te_2} показаны на рис. 3. При низких $P_{Te_2} \sim P_{min}$ происходит сублимация образца, на рис. 3 это область $P_{Te} < 10^{-3}$ Па. Из рис. 3 видно, что образцы после отжига получались как p -, так и n -типа электропроводности. Для всех t_{cr} отжига можно отметить три хорошо выделенных участка: первый — с низкой и примерно постоянной концентрацией $n(p) \sim (10^7 - 10^9) \text{ см}^{-3}$ для низких P_{Te_2} , второй — с высокой $n \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для высоких значений P_{Te_2} и тре-

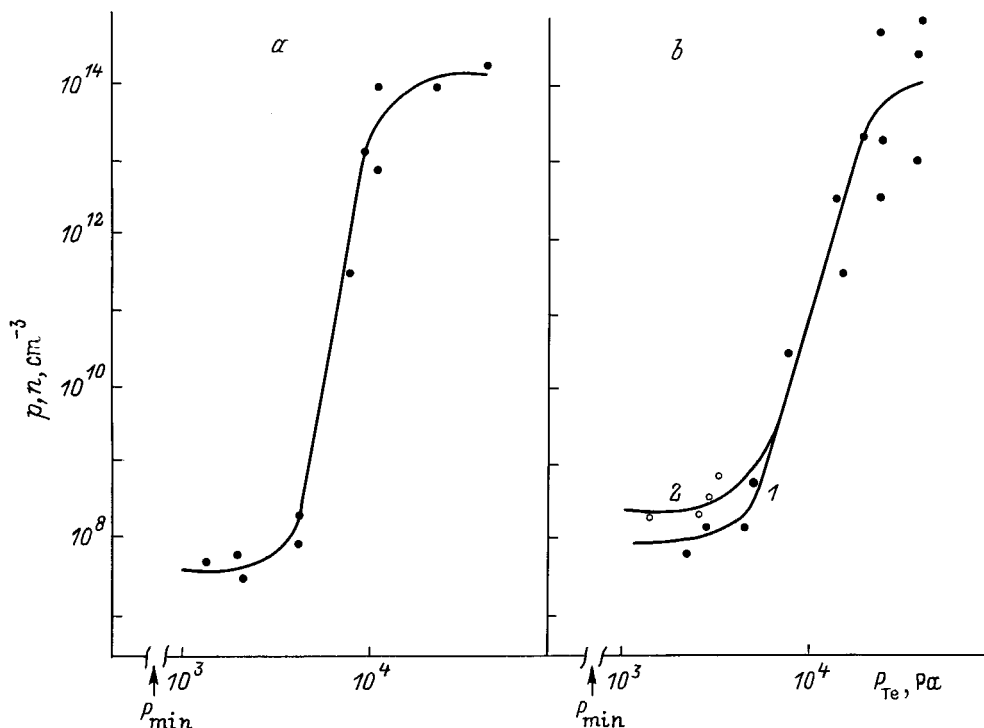


Рис. 3. Концентрация свободных носителей заряда в кристалле в зависимости от P_{Te2} , a — $t_{cr} = 735^\circ\text{C}$, b — 900°C . 1 — $t_p = t_{cr}$, 2 — $t_p = t_{cr} + 5^\circ\text{C}$, темные точки — n , светные точки — p .

тий — переходный между этими участками. Первый — соответствует весьма точному самокомпенсированному состоянию донорных и акцепторных дефектов кристаллической решетки (Cl_{Te}^+ и V_{Cd}^-). Энергетический уровень V_{Cd}^- в запрещенной зоне $E_v + 0.83$ эВ [7]. Вторым — механизму контролируемой донором электропроводности.

На рис. 3, b , на участке самокомпенсированного состояния донорных и акцепторных точечных дефектов построены две кривые для условий отжига, когда $t_p = t_{cr}$ и $t_p = t_{cr} + 5^\circ\text{C}$. Кривая 1, соответствующая первому условию, расположена ниже вдоль оси концентраций и характеризует образцы минимальной электропроводности n -типа. Кривая 2 характеризует преимущественно образцы p -типа электропроводности. Меньшая защищенность от потери атомов кадмия в газовую фазу при отжиге в первом случае приводит к высокому содержанию V_{Cd}^- . Глубокий уровень энергии этого дефекта расположен выше середины запрещенной зоны в CdTe и объясняет нижнюю кривую. В образцах, "защищенных" засыпкой при отжиге, p -тип электропроводности объясняется образованием комплексов $[V_{Cd}Cl]^-$, уровень энергии которых находится в нижней половине запрещенной зоны.

Рассмотрим результаты, представленные на рис. 3 в области низких $P_{Te2} \sim P_{min}$. Образцы, отожженные при $t_{cr} = 735^\circ\text{C}$, проявляли только n -тип электропроводности (рис. 3, a). При этой температуре растворимость V_{Cd} по сравнению с концентрацией Cl_{Te}^+ в кристалле мала (см. рис. 1). В соответствии с процессом самокомпен-

сации [2] образуется заряженный центр V_{Cd}^- , создающий глубокий уровень в запрещенной зоне и определяющий низкую величину n . Величина n при этом была наименьшей по сравнению с измеренной на кристаллах, отожженных при более высоких t_{cr} . При увеличении t_{cr} , следуя линии P_{min} (см. рис. 1), получается большая концентрация акцепторных СТД (V_{Cd}) в кристалле (рис. 3, b). Образцы, отожженные при $t_{cr} = 900^\circ\text{C}$ при $P_{Te2} \sim P_{min}$, имели электропроводность p -типа при малых давлениях, которая при увеличении давления переходила в проводимость n -типа (рис. 3, b , кривая 2), которая затем, оставаясь n -типа, резко возрастала. Этот переход в n -тип с резким ростом концентрации электронов при увеличении P_{Te2} не объяснить традиционно используемыми СТД в механизме самокомпенсации.

Полученные результаты по переходу в n -тип с резким ростом концентрации электронов при увеличении P_{Te2} можно объяснить, рассматривая участие в термодинамическом равновесии антиструктурного дефекта, являющегося донором — Te_{Cd}^{+2} . Образование антиструктурных дефектов можно представить как переход атомов Te из узлов или межузельных Te_i на место V_{Cd} , концентрация которых возрастает по мере увеличения P_{Te2} :



Расчет энтальпии образования Te_{Cd} для условий насыщения CdTe теллуrom дал величину $\Delta H(Te_{Cd}) = 3.76$ эВ [8], что меньше энтальпии образования $\Delta H(V_{Cd}) = 4.75$ [8]. Эти величины существенно

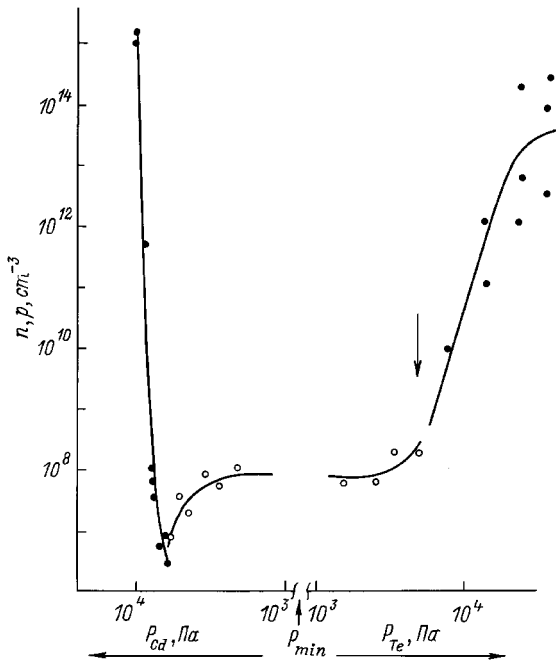


Рис. 4. Концентрация свободных носителей заряда в кристалле в зависимости от P_{Cd} и P_{Te} при $t_{cr} = 900^\circ C$, темные точки — n , светлые точки — p .

отличаются от известных ранее $\Delta H(Te_{Cd}) = 5.56$ эВ и $\Delta H(V_{Cd}) = 2.5$ эВ [9,10]. Данные работы [8] позволяют сделать вывод о смещении равновесия (1) в сторону образования антиструктурного дефекта. Доминированием последнего, однако, нельзя объяснить возрастание n до $\sim 10^{14}$ см $^{-3}$ в кристалле при увеличении P_{Te2} , так как уровень центра Te_{Cd}^{+2} расположен ниже $E_c - 0.6$ эВ в запрещенной зоне теллурида кадмия [8]. Концентрация $n \sim 10^{14}$ см $^{-3}$ может быть получена в кристалле вследствие уменьшения общего количества V_{Cd} из-за сдвига равновесия (1) вправо. В этом случае произойдет нарушение равновесия самокомпенсации $N_{Cl}^+ = 1/2N_{V_{Cd}^{-2}}$. Остающийся нескомпенсированным донор Cl_{Te}^+ ($E_c - 0.01$ эВ [11]) и является центром, ответственным за n -тип электропроводности с такой большой концентрацией носителей заряда.

Расчет в работе [8] показывает, что компенсация может происходить не только при высоких температурах равновесного термодинамического состояния, но и при охлаждении кристалла вследствие локального выигрыша энергии, когда не успевает осуществиться диффузионный сток СТД. Известно, что при высоких температурах содержание Te_i достигает больших значений $\geq 10^{16}$ см $^{-3}$ [12]. Находясь в тетраэдрическом междоузлии, Te_i обладает высокой наружной релаксацией и будет охотно притягиваться к областям, где напряжения кристаллической решетки (возникающие при охлаждении) могут быть устранены, т.е. в области высокой концентрации V_{Cd} , в которых происходит релаксация и сдвиг соседних атомов [13]. Это и будет способствовать

созданию антиструктурного дефекта Te_{Cd} , причем концентрации центра могут быть значительными ($\geq N_{Te_i}$), а распределение по кристаллу весьма неоднородным, создавая n - и p -области с компенсированной проводимостью.

На основании результатов по отжигу кристаллов CdTe(Cl) в парах теллура (данные настоящей работы) и в парах кадмия (данные нашей работы [4]) можно привести обобщенную зависимость изменения концентрации носителей заряда от P_{Cd} и P_{Te} . Видно (рис. 4), что при $P_{Cd} \sim 10^4$ Па кристалл имеет n -тип проводимости с $n \approx 10^{14}$ см $^{-3}$, который определяется мелкими донорами Cl_{Te}^+ , нескомпенсированными V_{Cd}^{-2} , вследствие малой их концентрации при высоком P_{Cd} . С уменьшением P_{Cd} концентрация V_{Cd}^{-2} растет, повышая степень самокомпенсации, концентрация электронов при этом резко падает до величины $\sim 10^7$ см $^{-3}$, и затем наступает инверсия проводимости в p -тип. При дальнейшем снижении P_{Cd} концентрация дырок слабо растет до величины $\sim 10^8$ см $^{-3}$ и затем, уже при увеличении P_{Te2} , продолжает также слабо расти до $\sim 10^9$ см $^{-3}$. В этой области малых давлений P_{Cd} и P_{Te} дырочная проводимость определяется глубоким акцептором V_{Cd}^{-2} , концентрация которых растет по мере возрастания P_{Te2} . А затем в области давлений $P_{Te} \sim 5 \cdot 10^3$ Па (на рис. 4 отмечено стрелкой) проводимость кристалла снова меняет знак на n -тип и концентрация электронов резко растет до $\sim 10^{14}$ см $^{-3}$. Эта неожиданная инверсия проводимости и ее резкое возрастание объясняется (как и при большом P_{Cd}) мелкими донорами — Cl_{Te}^+ , появление которых может быть обусловлено лишь снижением концентрации V_{Cd}^{-2} . При высоком P_{Te} это может произойти только за счет образования антиструктурного дефекта Te_{Cd}^{+2} . Действительно, с ростом P_{Te2} становится все больше V_{Cd}^{-2} и Te_i , которому, как было сказано выше, энергетически выгодно встать на место V_{Cd}^{-2} и нарушить процесс самокомпенсации. Таким образом, видно, что самокомпенсация идет достаточно полно и приводит к созданию полуизолирующих кристаллов p - и n -типа при давлениях P_{Cd} и $P_{Te} < 10^4$ Па, а при больших давлениях P_{Cd} и P_{Te} самокомпенсация нарушается и получаются низкоомные кристаллы n -типа.

Список литературы

- [1] F.A. Kroger, J. Vink. Phys. St. Sol., **3**, 310 (1956).
- [2] G. Mandel. Phys. Rev. A, **134**, 1073 (1964).
- [3] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., 1969) с. 654.
- [4] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. ФТП, **27**, 1894 (1993).
- [5] R.O. Bell, F.V. Wald, C. Canaly, F. Nava, G. Ottaviani. IEEE Trans. N.S., **NS-21**, 331 (1974).
- [6] О.А. Матвеев, Е.Н. Аркадьева, Л.Н. Гончаров. ДАН СССР, **221**, 325 (1975).
- [7] E.N. Arkadyeva, O.A. Matveev. Rev. de Phys. Appl., **12**, 239 (1977).

- [8] M.A. Berding, M. Van Schilfgaarde, A.T. Paxton, A.Sher. J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 1103 (1990).
- [9] J.A. Van Vechten. J. Electrochem. Soc., **122**, 423 (1975).
- [10] В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева. Кристаллография, **28**, 394 (1983).
- [11] D. Nobel. Phil Res. Rep., **14**, 361 (1959).
- [12] S.S. Chern, F.A. Kroger. J. Sol. St. Chem., **14**, 44 (1975).
- [13] J.T. Schick. C.G. Morgan-Pond. J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 1108 (1990).

Редактор В.В.Чалдышев

Self-compensation of CdTe⟨Cl⟩ under phase equilibrium conditions in a crystal-gas (cadmium, tellurium) system

O.A. Matveev, A.I. Terent'ev

A.F. Ioffe Physico-technical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The investigation of self-compensation of charged point defects down to extremely low carrier density (n_i, p_i) has been carried out on CdTe⟨Cl⟩ for the whole interval of variations in P_{Cd} and P_{Te} vapor pressure in crystal — gas equilibrium under annealing condition. It was found that electron concentration n from 10^7 cm^{-3} to 10^{14} cm^{-3} increased with P_{Te} from P_{min} to saturation of CdTe⟨Te⟩ under crystal annealing condition, P_{Te2} being controlled. The result could be explained by forming an antisite intrinsic point defect, Te_{Cd} . Its appearance in the crystal leads to decreasing Cd vacancies concentration that violates a precise self-compensation mechanism in CdTe⟨Cl⟩ and results in obtaining low resistivity crystals of n -type conductivity. Data obtained on $p(n)$ concentration as a function of P_{Te2} allowed us to plot a curve of $n - n_i - p_i - n$ versus P_{Cd} and P_{Te} changes, which presents the state of point defects in CdTe⟨Cl⟩. The method used for crystal annealing in a two-phase gas-crystal equilibrium made it possible to realize a reversible inversion of $n_i - p_i$ conductivity in the crystal.