

## Основные принципы послеростового отжига слитка CdTe:Cl для получения полуизолирующих кристаллов

© О.А. Матвеев<sup>†</sup>, А.И. Терентьев

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

(Получена 26 апреля 2000 г. Принята к печати 28 апреля 2000 г.)

Исследован процесс отжига слитка CdTe:Cl при охлаждении его после выращивания. Отжиг производился в 2 этапа: высокотемпературный этап, когда при термодинамическом равновесии кристалла с паром летучих компонентов устанавливается примерное равенство концентраций хлора и вакансий кадмия, и низкотемпературный этап, когда заряженные дефекты взаимодействуют с образованием нейтральных ассоциатов. Определены необходимые для получения полуизолирующего кристалла концентрации легирования хлором для различных скоростей охлаждения слитка на высокотемпературном этапе. Определена зависимость концентрации примеси  $[Cl_{Te}^+]$  в слитке от температуры его отжига на высокотемпературном этапе. Получены значения времен жизни и дрейфовых подвижностей носителей заряда в кристалле в зависимости от температуры и от давления паров кадмия при послеростовом отжиге слитка.

Низкая проводимость кристаллов CdTe, высокие времена жизни и подвижности свободных носителей заряда, необходимые для детекторов ядерного излучения [1,2], достигаются, как известно, в материале, легированном хлором, вследствие эффекта самокомпенсации заряженных атомных дефектов [3–6].

Самокомпенсация ранее изучалась нами при отжиге образцов CdTe:Cl (размер  $3 \times 3 \times 12$  мм<sup>3</sup>), имитирующем охлаждение слитка после выращивания кристалла при температуре  $T \lesssim 980^\circ\text{C}$  [7,8]. Отжиг проводился под регулируемым давлением паров кадмия и теллура. В результате отжига были получены образцы полуизолирующие, с проводимостью  $\sigma \approx 10^{-10}$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>, с низкой концентрацией свободных носителей заряда  $p(n) = (10^7 - 10^8)$  см<sup>-3</sup>. Однако произведения подвижности и времени жизни электронов и дырок на отжигаемых образцах  $\mu_e \tau_e \approx 10^{-4}$  см<sup>2</sup> · В<sup>-1</sup>,  $\mu_h \tau_h \approx 10^{-5}$  см<sup>2</sup> · В<sup>-1</sup> были существенно ниже, чем в слитке после выращивания:  $\mu_e \tau_e \approx 10^{-3}$  см<sup>2</sup> · В<sup>-1</sup>,  $\mu_h \tau_h \approx 10^{-4}$  см<sup>2</sup> · В<sup>-1</sup>. К сожалению, в этих работах отжиги не могли быть проведены при максимально высоких температурах, начиная с которых происходит послеростовой отжиг слитка, а также в области низких давлений пара кадмия  $P_{Cd} \rightarrow P_{Cd}^{\min}$ , поскольку в этих условиях сублимация материала в холодную часть ампулы приводила не только к изменениям на поверхности, но и в объеме образца, что было заметно по неоднородной электропроводности образца.

В данной работе приводятся результаты исследования самокомпенсации при отжиге слитка непосредственно после его выращивания. При этом отжиг начинается практически с температуры кристаллизации соединения.

Слитки CdTe:Cl (весом 0.5–1.0 кг) выращиваются методом горизонтальной направленной кристаллизации под управляемым давлением пара кадмия [9]. Материал легируется хлором при его выращивании в концентрации  $N(Cl)$ . При послеростовом охлаждении осуществляется отжиг слитка, в процессе которого создают-

ся условия для самокомпенсации заряженных атомных дефектов в кристалле, начиная с максимально высоких температур. Самокомпенсация осуществляется на двух этапах отжига. Первый этап — высокотемпературный отжиг ( $T_{\text{ann}} = 1070 - 800^\circ\text{C}$ ), когда растворимость собственных атомных дефектов велика [10] и можно получить высокую концентрацию вакансий кадмия  $[V_{Cd}^{-2}] + [V_{Cd}^{-1}] \gtrsim [Cl_{Te}^+]$ , которая также должна быть больше концентрации неконтролируемых примесей. При этих температурах ассоциация доноров и акцепторов мала и ею можно пренебречь [3,10]. Вторым этапом — низкотемпературный отжиг ( $T_{\text{ann}} = 800 - 400^\circ\text{C}$ ). Здесь главным является взаимодействие заряженных дефектов с образованием незаряженных ассоциатов:  $(V_{Cd}^{-2} Cl_{Te}^+)^0$ ,  $(V_{Cd}^{-1} Cl_{Te}^+)^0$ ,  $(A^- D^+)^0$ . В кристалле остаются несвязанные в нейтральные ассоциаты основные дефекты:  $V_{Cd}^{-2}$ ,  $(V_{Cd}^{-2} Cl_{Te}^+)^-$  и другие, например  $(V_{Cd}^{-2} D^+)^-$ ,  $(A^- Cl_{Te}^+)^-$  (где  $D$  и  $A$  — фоновые примеси доноров и акцепторов), дающие в запрещенной зоне уровни энергии  $E_v + 0.9$  эВ,  $E_v + 0.14$  эВ,  $E_v + (0.5 - 0.9)$  эВ [11]. Концентрации этих дефектов определяют величины подвижностей и времен жизни носителей заряда в кристалле. Здесь и в дальнейшем не указывается вакансия  $V_{Cd}^{-1}$ , которая присутствует в значительно меньшем количестве по сравнению с вакансией  $V_{Cd}^{-2}$ ; доминирование дефекта  $V_{Cd}^{-2}$  является определяющим для самокомпенсации в CdTe [6,10].

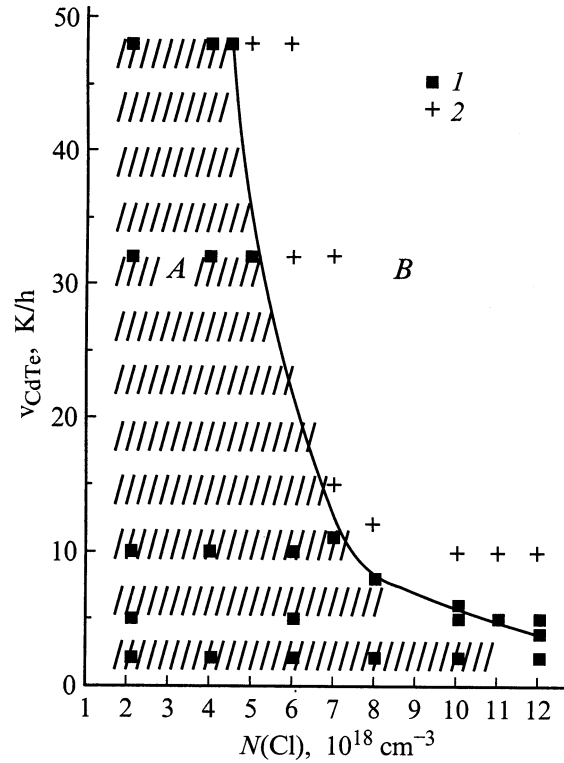
Рассмотрим условия самокомпенсации при отжиге слитка на высокотемпературном этапе. При длительной выдержке слитка при постоянной температуре в течение  $t = (5 - 15)$  ч в результате термодинамического равновесия между CdTe и давлением паров  $P_{Cd}$  в ампуле устанавливается соответствующий состав кристалла, т.е. устанавливается необходимая концентрация вакансий кадмия. Основным условием осуществимости процесса самокомпенсации является необходимая растворимость  $V_{Cd}$  при температурах отжига слитка. Температура  $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$  является наименьшей, при которой возможно получить достаточно высокую концентрацию дефектов  $[V_{Cd}^{-2}] \gtrsim [Cl_{Te}^+]$ . При более низких значениях

<sup>†</sup> E-mail: Oleg.matveev@pop.ioffe.rssi.ru

$T_{\text{анн}}$  в условиях равновесия кристалл–газ растворимость акцепторных дефектов  $V_{\text{Cd}}^{-2}$  даже при самых малых давлениях паров  $P_{\text{Cd}} \approx P_{\text{Cd}}^{\text{мин}}$  недостаточна для самокомпенсации заряженных дефектов.

Следующим условием осуществления самокомпенсации является сохранение соотношения концентраций доноров и акцепторов  $[V_{\text{Cd}}^{-2}] \gtrsim [Cl_{\text{Te}}^{+}]$  при охлаждении на высокотемпературном этапе отжига. При этом экспериментально обнаружено, что получение полуизолирующего самокомпенсированного материала зависит от концентрации хлора. Если концентрация дефектов  $[Cl_{\text{Te}}^{+}]$  при охлаждении слитка будет превышать концентрацию вакансий кадмия, то получается материал высокой проводимости,  $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При уменьшении температуры кристалла CdTe уменьшается растворимость и хлора, и вакансий кадмия [12,13]. Следовательно, при охлаждении слитков могут реализоваться два варианта. Первый — когда уменьшение концентраций  $[V_{\text{Cd}}^{-2}]$  и  $[Cl_{\text{Te}}^{+}]$  происходит примерно одинаково, соотношение  $[V_{\text{Cd}}^{-2}] \gtrsim [Cl_{\text{Te}}^{+}]$  сохраняется и получается полуизолирующий материал. И второй вариант, когда соотношение концентраций изменяется таким образом, что становится  $[Cl_{\text{Te}}^{+}] > [V_{\text{Cd}}^{-2}]$  и получается материал высокой проводимости.

Результаты получения CdTe полуизолирующего или высокой проводимости в зависимости от концентрации хлора  $N(\text{Cl})$  и скорости охлаждения слитка ( $v_{\text{CdTe}}$ ) на высокотемпературном этапе показаны на рис. 1. Концентрация  $N(\text{Cl})$  включает в себя хлор, растворенный в слитке CdTe, — электроразряженный ( $Cl_{\text{Te}}^{+}$ ) и хлор, находящийся на границах зерен, а также хлор, заполняющий газовое пространство ампулы, адсорбируемый графитовым покрытием ампулы и контейнера, и т. д. Можно считать, что при соблюдении одинаковых условий опыта изменение  $N(\text{Cl})$  будет приводить соответственно к такому же изменению концентрации хлора непосредственно в кристалле. Нами использовались концентрации  $N(\text{Cl})$  от  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  — наименьшей величины, необходимой для самокомпенсации в кристалле при выращивании CdTe из расплава [14], до  $N(\text{Cl}) \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , при которой наблюдается выделение  $\text{CdCl}_2$  на границах зерен [15]. Для получения полуизолирующих кристаллов скорость охлаждения слитка должна быть такой, чтобы соотношение концентраций дефектов  $[Cl_{\text{Te}}^{+}] \approx [V_{\text{Cd}}^{-2}]$  не нарушалось на всем высокотемпературном этапе отжига. Поле на рис. 1 разделяется кривой на 2 области, отражающие два варианта соотношений между концентрациями:  $[V_{\text{Cd}}^{-2}] \geq [Cl_{\text{Te}}^{+}]$  и  $[Cl_{\text{Te}}^{+}] > [V_{\text{Cd}}^{-2}]$ . Полуизолирующий материал получается во всем интервале легирования  $N(\text{Cl}) = 2 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , когда  $v_{\text{CdTe}} = 2 \text{ К/ч}$  (см. рис. 1). При более высоких скоростях охлаждения слитка происходит сужение этой области со стороны высоких концентраций хлора, когда получается материал высокой проводимости (область B на рис. 1). При самых высоких скоростях роста  $v_{\text{CdTe}} = 48 \text{ К/ч}$  полуизолирующий кристалл получается уже только для самых малых концентраций  $N(\text{Cl}) = (2-4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .



**Рис. 1.** Области низкой (A) и высокой (B) проводимости кристаллов CdTe:Cl в зависимости от уровня легирования кристалла хлором и от различных скоростей охлаждения слитка ( $v_{\text{CdTe}}$ ) в интервале температур 1070–900°C. Области A и B соответствуют концентрациям: A —  $p \approx 10^8 \text{ см}^{-3}$ , B —  $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Обозначения: 1 — полуизолированный CdTe, 2 — CdTe высокой проводимости.

В условиях отжига, отраженных на рис. 1 областью высокой проводимости B (незаштрихованное поле рисунка), большие скорости охлаждения при высоких величинах содержания хлора в слитке не позволяют сохранять равенство концентрации хлора и вакансий кадмия. Это вызвано тем, что при быстром снижении температуры не успевает, из-за низкого коэффициента диффузии хлора (по сравнению с вакансией кадмия) [13,16], устанавливаться концентрация  $[Cl_{\text{Te}}^{+}]$ , соответствующая равновесной его растворимости. Вследствие этого примесь  $Cl_{\text{Te}}^{+}$  может оказаться в кристалле в большей концентрации, чем вакансии  $V_{\text{Cd}}^{-2}$ , что и определяет получение материала с  $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Таким образом, определены условия осуществления самокомпенсации в CdTe:Cl путем отжига слитка на всем высокотемпературном интервале охлаждения после выращивания кристалла в широком интервале легирования и скоростей охлаждения слитка.

Отжиг слитка на низкотемпературном этапе проводится также в соответствии с требованиями осуществления самокомпенсации. На этом этапе охлаждение слитка проводится с такой экспериментально подобранной, достаточно высокой скоростью  $v = 50-80 \text{ К/ч}$ , что в

объеме его не успевает устанавливаться соответствующая этим температурам, 800–400°С, низкая концентрация вакансий кадмия [17,18]. Таким образом не нарушается достигнутое на высокотемпературном этапе соответствие концентраций заряженных дефектов. В то же время эта скорость охлаждения вполне достаточна, чтобы обеспечить образование ассоциатов доноров  $\text{Cl}_{\text{Te}}^+$  с акцепторами  $V_{\text{Cd}}^{-2}$ , т.е. чтобы реализовалась "самоочистка" в кристалле [5]. Образование ассоциатов происходит при миграции дефектов друг к другу. Оценка вероятности образования ассоциатов производится по механизму случайных блужданий [19]. Вероятность того, что переход дефекта приведет его к "стоку" (к образованию ассоциата), приблизительно равна вероятности того, что узел, в который попадает дефект, является стоком. Эта вероятность равна атомной доле стоков  $C$ . В нашем случае

$$C \approx \frac{[\text{Cl}_{\text{Te}}^+]}{N_0} \approx \frac{[V_{\text{Cd}}^{-2}]}{N_0} \approx \frac{10^{16} \text{ см}^{-3}}{10^{22} \text{ см}^{-3}} = 10^{-6},$$

где  $N_0$  — концентрация атомов в  $\text{см}^3$ . Поэтому среднее число переходов, необходимых для попадания в сток, приблизительно равно  $\bar{n} \approx 1/C = 10^6$ . Для определения времени завершения процесса образования ассоциатов необходимо оценить постоянную времени спада концентраций не взаимодействующих дефектов ( $\bar{\tau}$ ). Это можно вычислить с помощью теории диффузии:  $\bar{n} = z\bar{\nu}\bar{\tau}$ , где  $z = 4$  — координационное число,  $\bar{\nu} = D/a^2\gamma$  — средняя частота скачков в направлении к стоку и соответствует коэффициенту диффузии  $D$  перемещающегося дефекта,  $\gamma = 1$  для кубических решеток,  $a = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  — межатомное расстояние в CdTe. Отсюда следует  $\bar{\tau} \approx 1.6 \cdot 10^{-10}/D$ . Для крайних значений температур второго этапа отжига 400°С и 800°С коэффициенты диффузии перемещающихся дефектов составляют [13,16]

$$D(\text{Cl}) = 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \quad D(V_{\text{Cd}}) = 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

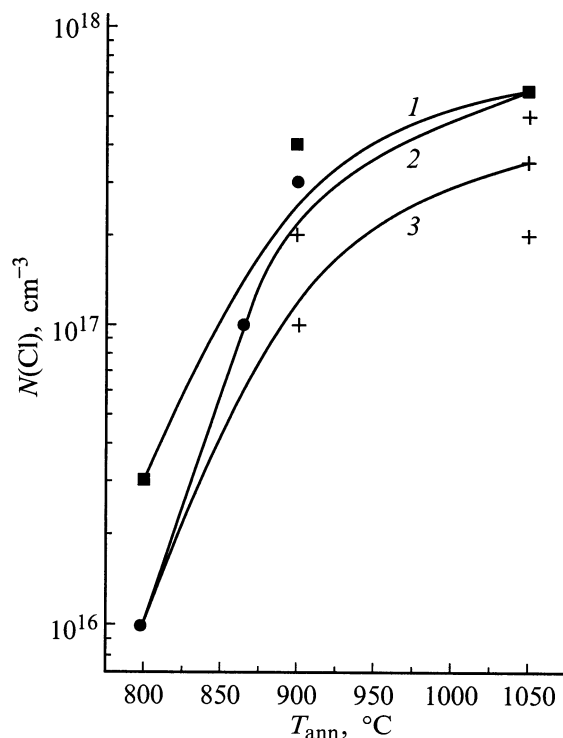
и

$$D(\text{Cl}) = 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \quad D(V_{\text{Cd}}) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

соответственно. Выбранное в эксперименте время охлаждения 6 ч составляет  $\sim 10^3\bar{\tau}$  даже при самом малом коэффициенте диффузии  $D$ , и вследствие этого процесс ассоциации дефектов можно считать завершённым.

Поскольку для получения полуизолирующих кристаллов необходимо на двух стадиях отжига соблюдать соотношение  $[\text{Cl}_{\text{Te}}^+] \approx [V_{\text{Cd}}^{-2}]$ , важно знать концентрацию хлора непосредственно в кристалле и температурное ее изменение с тем, чтобы обоснованно задавать концентрацию  $[V_{\text{Cd}}^{-2}]$  с помощью поддержания давления  $P_{\text{Cd}}$ .

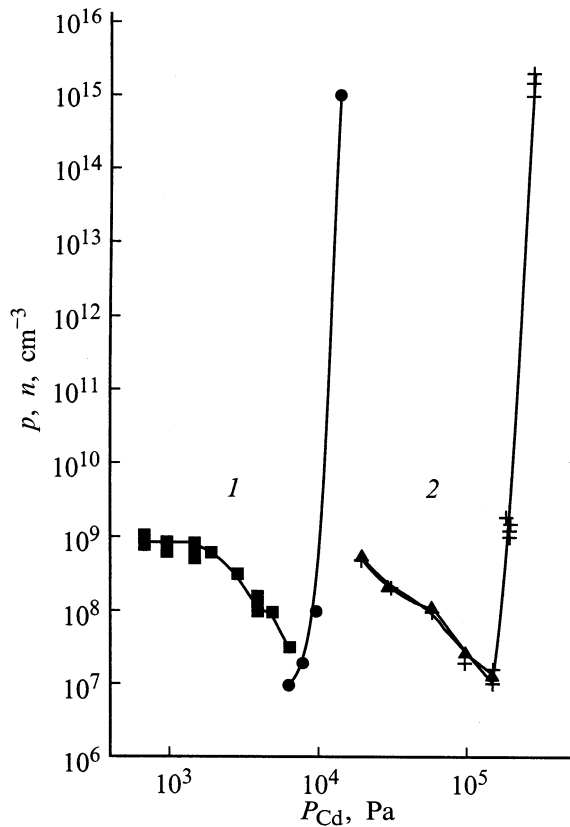
Содержание хлора в слитке для разных температур отжига было установлено методами масс-спектрального, атомно-сорбционного анализов и косвенным путем — при измерении эффекта Холла на специально отожженных монокристаллических образцах (рис. 2). Посредством измерения эдс Холла определялась концентрация



**Рис. 2.** Концентрация хлора  $N(\text{Cl})$  в слитке CdTe:Cl в зависимости от температуры отжига  $T_{\text{ann}}$ , определенная методами: 1 — масс-спектрального анализа, 2 — атомно-сорбционного анализа, 3 — по данным измерений эффекта Холла.

свободных носителей, соответствующая концентрации хлора (мелкого донора)  $n = [\text{Cl}_{\text{Te}}^+]$  [10]. Хлор из связанных состояний  $(V_{\text{Cd}}^{-2}2\text{Cl}_{\text{Te}}^+)^0$ ,  $(A^- \text{Cl}_{\text{Te}}^+)^0$  переводился в донорное отжигом кристалла при высоких давлениях  $P_{\text{Cd}}$  [7]. Результаты прямого и косвенного методов показывают одинаковый характер зависимости концентрации хлора в слитке CdTe от температуры отжига в условиях послеростового охлаждения слитка. Количество хлора, определенное методом измерения эдс Холла наименьшее по сравнению с другими методами анализа, так как в нем учитываются только электроразряженные автономные дефекты  $\text{Cl}_{\text{Te}}^+$ .

На рис. 3 показаны зависимости концентраций носителей заряда  $n$ ,  $p$  от давления  $P_{\text{Cd}}$  для двух температур отжига. Видно, что при больших давлениях  $P_{\text{Cd}}$  величина  $n$  достигает значений  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  вследствие того, что при этом устанавливается соотношение  $[\text{Cl}_{\text{Te}}^+] > [V_{\text{Cd}}^{-2}]$ . Дефекту  $\text{Cl}_{\text{Te}}^+$  соответствует мелкий донорный уровень в запрещенной зоне  $E_c = 0.01 \text{ эВ}$ , поэтому его избыток приводит к быстрому росту  $n$  в кристалле. Дефект  $V_{\text{Cd}}^{-2}$  и ассоциаты с ним дают глубокие уровни энергии  $E_v + (0.5-0.9) \text{ эВ}$ , поэтому рост  $p$  с уменьшением давления  $P_{\text{Cd}}$  также наблюдается, но он происходит значительно медленнее и  $p$  возрастает только до  $10^9 \text{ см}^{-3}$ . Зависимости  $n$ ,  $p$  от  $P_{\text{Cd}}$  для температур отжига 900 и 1070°С удивительно похожи по форме при практически одинаковых концентрациях свободных носителей



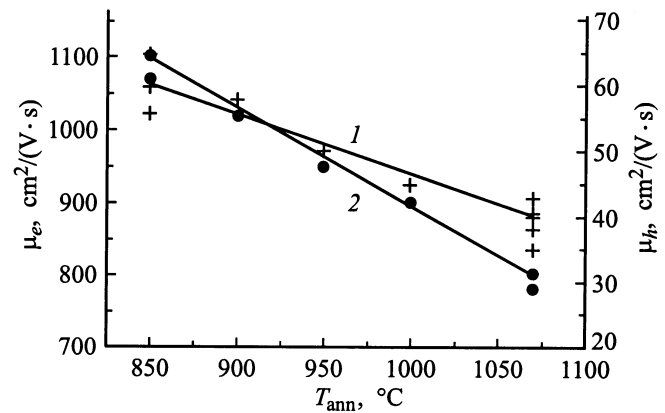
**Рис. 3.** Зависимости концентрации свободных носителей заряда ( $n, p$ ) от давления пара кадмия ( $P_{Cd}$ ) для двух температур отжига слитка CdTe:Cl  $T_{ann}, ^\circ C$ : 1 — 900, 2 — 1070.

заряда. Минимум зависимостей  $n, p$  от давления  $P_{Cd}$  достоверно характеризует наибольшую степень самокомпенсации  $p(n)/[Cl_{Te}^+]$ , когда концентрация доноров равна концентрации акцепторов  $[Cl_{Te}^+] = [V_{Cd}^{-2}]$ . При этом величины концентраций дефектов  $[Cl_{Te}^+], [V_{Cd}^{-2}]$  — разные для разных температур отжига на высокотемпературном его этапе и после ассоциации основного количества дефектов на низкотемпературном этапе. Это должно проявиться в рассеянии носителей заряда — при измерении дрейфовой подвижности и на их рекомбинации — при измерении времен жизни.

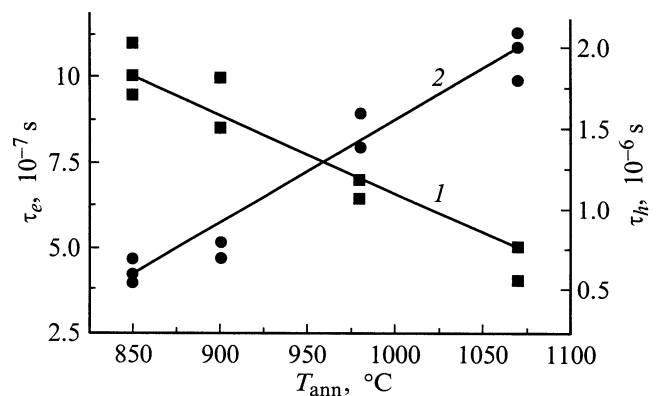
Поэтому в работе было проведено изучение этих, как наиболее чувствительных к завершенности процесса отжига, параметров кристалла ( $\mu_e, \mu_h, \tau_e, \tau_h$ ) в зависимости от температуры и от  $P_{Cd}$  при отжигах слитков. Эти зависимости получены на кристаллах с концентрацией дырок  $p = (10^8 - 10^9) \text{ см}^{-3}$  и с наилучшими произведениями  $\mu\tau$  для носителей заряда, поскольку для таких кристаллов характерно малое содержание несвязанных в ассоциат вакансий  $V_{Cd}^{-2}$ , имеющих глубокий уровень в запрещенной зоне [11].

На рис. 4 представлена зависимость дрейфовой подвижности электронов и дырок от температуры отжига слитка. Видно, что высокие подвижности как электронов, так и дырок достигаются в слитках при относительно

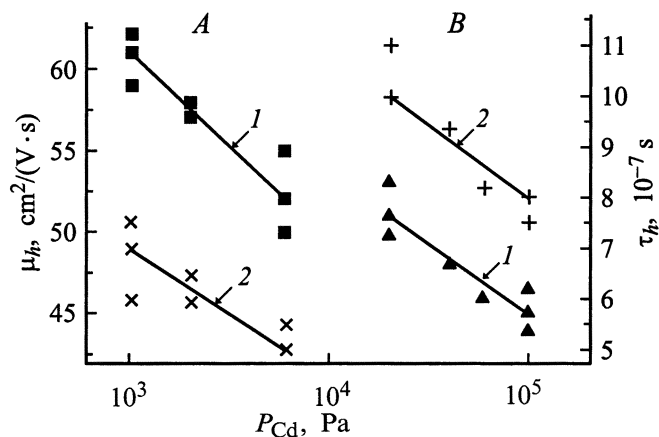
низких температурах  $T_{ann} = 800 - 900^\circ C$ , т.е. подвижности достигают своей практически предельной величины при нижней температуре высокотемпературного этапа отжига слитка. В полуизолирующем CdTe:Cl подвижность носителей заряда определяется также деформациями и неоднородностями, которые ограничивают объем проводящей части кристалла, либо вызывают дополнительное рассеяние [20]. При более низких температурах отжига растворимость заряженных атомных дефектов уменьшается. Это приводит к уменьшению неоднородностей и нейтральных скоплений примесей и дефектов структуры, вызывающих рассеяние носителей заряда. Значение  $\tau_e$  тоже возрастает при понижении температуры отжига кристалла (рис. 5, кривая 1), как и  $\mu_{e,h}$ , видно на том же основании. На этом же рисунке (кривая 2) видно, что время жизни дырок увеличивается при повышении температуры отжига кристалла. Повышение температуры  $T_{ann}$  приводит к увеличению растворимости  $V_{Cd}^{-2}$ , как вообще, так и по сравнению с вакансиями  $V_{Cd}^{-1}$  [6,10]. Последнее способствует более полной ассоциации этих дефектов в виде  $(V_{Cd}^{-2} 2 Cl_{Te}^+)^0$  [3]. Такое уменьшение содержания в кристалле дефектов  $V_{Cd}^{-2}$  приводит к снижению концентрации глубоких уровней



**Рис. 4.** Зависимости дрейфовой подвижности электронов (1) и дырок (2) от температуры отжига слитка CdTe:Cl  $T_{ann}$ .



**Рис. 5.** Зависимости времени жизни электронов ( $\tau_e, 1$ ) и дырок ( $\tau_h, 2$ ) от температуры отжига слитка CdTe:Cl  $T_{ann}$ .



**Рис. 6.** Зависимости дрейфовой подвижности (1) и времени жизни (2) дырок от давления паров кадмия  $P_{Cd}$  при отжиге слитка CdTe:Cl при температуре  $T_{ann}$ , °C: A — 900, B — 1070.

в запрещенной зоне и соответственно увеличению времени жизни дырок. По-видимому, уменьшение концентрации  $[V_{Cd}^{-2}]$  оказывает на время жизни дырок  $\tau_h$  более сильное воздействие, чем зависимость от деформаций структуры и неоднородностей в распределении дефектов, определяющих время  $\tau_e$ .

Таким образом, достижение необходимых величин  $\tau_e$ ,  $\tau_h$  требует компромиссного выбора температур отжига слитка на его высокотемпературном этапе. Эти "ножницы" (рис. 5) требуют очень осторожного выбора температур отжига слитка в зависимости от конкретных требований к величинам  $\tau_e$  и  $\tau_h$  в кристалле не только на высокотемпературном этапе, но и на низкотемпературном этапе отжига, когда производится "подчистка" дефектов  $V_{Cd}^{-2}$  за счет ассоциирования их с донором. В связи с этим целесообразно было определить, как параметры  $\tau_e$ ,  $\tau_h$ ,  $\mu_e$ ,  $\mu_h$  изменяются в зависимости от концентрации вакансий, которая определяется давлением паров  $P_{Cd}$  в ампуле при отжиге слитка. Максимальная концентрация вакансий кадмия в кристалле задавалась давлением  $P_{Cd} \rightarrow P_{Cd}^{min}$  и уменьшалась при увеличении  $P_{Cd}$  в отжигах до значений, соответствующих  $p$ -типу проводимости (см. рис. 3, левые отрезки кривых 1 и 2 для температур отжига слитка  $T_{ann} = 900$  и  $1070^\circ\text{C}$  соответственно). Для этих же температур отжига изменения  $\tau_h$  и  $\mu_h$  в зависимости от  $P_{Cd}$  показаны на рис. 6. Видна одинаковая тенденция уменьшения этих параметров переноса заряда в кристалле при увеличении  $P_{Cd}$  при отжиге. Такая зависимость  $\tau_h$  и  $\mu_h$  от  $P_{Cd}$  объясняется тем, что уменьшение концентрации  $V_{Cd}^{-2}$  (при увеличении  $P_{Cd}$ ) в слитке на высокотемпературном этапе его отжига приводит к меньшей степени ассоциации  $V_{Cd}^{-2}$  и  $Cl_{Te}^+$  на низкотемпературном этапе. В результате остающиеся после отжига непротиводействовавшие дефекты  $V_{Cd}^{-2}$  и  $Cl_{Te}^+$  способствуют снижению времени жизни и подвижности дырок.

Влияние температуры отжига слитка на подвижность и время жизни дырок, показанное на рис. 4 и 5, видно

также и из рис. 6. На кристаллах, отожженных при  $T_{ann} = 1070^\circ\text{C}$ , время жизни дырок выше примерно в 1.5 раза (в интервале B изменения  $P_{Cd}$  на рис. 6) по сравнению с отожженными при  $T_{ann} = 900^\circ\text{C}$  (интервал A на рис. 6). Подвижность дырок выше в кристаллах из слитков, отожженных при  $T_{ann} = 900^\circ\text{C}$ , приблизительно в 1.2 раза.

Таким образом, действие температуры отжига является определяющим. Действительно, только при высоких температурах, вследствие большой растворимости  $V_{Cd}^{-2}$ , достигаются высокие значения  $\tau_h$ . Увеличение концентрации  $[V_{Cd}^{-2}]$  посредством уменьшения давления  $P_{Cd}$  влияет на величину  $\tau_h$ , но в меньшей мере, не позволяя достигнуть таких же высоких значений  $\tau_h$ . При низких температурах, вследствие снижения концентрации заряженных и нейтральных дефектов, а также уменьшения неоднородности их распределения, достигаются высокие значения  $\tau_e$ ,  $\mu_e$ ,  $\mu_h$ .

Влияние  $P_{Cd}$  на  $\tau_e$  и  $\mu_e$  не было выявлено. Это объясняется тем, что изменение концентрации  $V_{Cd}^{-2}$ , к которому чувствительны  $\tau_h$  и  $\mu_h$  дырок, оказалось недостаточным для заметного действия на  $\tau_e$  и  $\mu_e$ .

Таким образом, в данной работе описан способ двухэтапного отжига слитка CdTe:Cl после его выращивания при программном охлаждении до низких температур ( $400^\circ\text{C}$ ). На высокотемпературном этапе отжига исследовались условия контроля соотношения концентраций атомных дефектов  $[Cl_{Te}^+] \approx [V_{Cd}^{-2}]$ , являющегося условием самокомпенсации заряженных дефектов в CdTe:Cl, которая достаточно полно происходит на низкотемпературном этапе путем ассоциации их в нейтральные образования. Определены скорости охлаждения слитка при соответствующих величинах легирования хлором, необходимые для самокомпенсации в кристалле. Установлен характер уменьшения растворимости хлора с понижением температуры в процессе охлаждения слитка. При этом регулированием концентрации  $[V_{Cd}^{-2}] \gtrsim 0.5[Cl_{Te}^+]$  достигается точная самокомпенсация и, таким образом, высокие значения произведения  $\mu\tau$  для носителей заряда в кристалле. Определены тенденции увеличения значений  $\mu_e$ ,  $\mu_h$ ,  $\tau_e$  при понижении температуры отжига слитка, что объясняется уменьшением содержания заряженных дефектов в кристалле при низких температурах. Для времени жизни дырок  $\tau_h$  обнаружена обратная тенденция — увеличение  $\tau_h$  с повышением температуры отжига. Это может быть вызвано уменьшением концентрации вакансий  $[V_{Cd}^{-2}]$  вследствие ассоциации их в нейтральные комплексы  $(V_{Cd}^{-2}Cl_{Te}^+)^0$ , происходящей в большей степени в процессе отжига при высоких температурах.

Таким образом, предлагаемый в настоящей работе двухэтапный послеростовой отжиг слитка позволяет весьма точно управлять процессами самокомпенсации и "самоочистки" и получать полуизолирующие кристаллы CdTe:Cl с хорошими транспортными характеристиками носителей заряда. Нам представляется, что соответствующий двухэтапный отжиг позволит получать с необхо-

димыми характеристиками также и другие кристаллы соединений  $A^{II}B^{VI}$  и их твердых растворов при выращивании их из расплава методом горизонтальной направленной кристаллизации, поскольку в этих материалах, как известно, ярко выражен механизм самокомпенсации, как и в кристаллах CdTe.

Данная работа выполнена при поддержке INTAS (грант 99-01456).

## Список литературы

- [1] L.V. Maslova, O.A. Matveev, S.M. Ryvkin, A.Kh. Khusainov, A.I. Terent'ev. *Revue Phys. Appl.*, **12**, 291 (1977).
- [2] Е.Н. Аркадьева, Л.В. Маслова, О.А. Матвеев, С.В. Прокофьев, С.М. Рывкин, А.Х. Хусаинов. *ДАН СССР*, **225**, 77 (1975); O.A. Matveev, A.I. Terent'ev. *Proc. 11<sup>th</sup> Workshop on Room Temperature Semiconductor X- and Gamma-ray Detectors and Associated Electronics* (Vienna, Austria, 1999) p. 56.
- [3] R.O. Bell, F.V. Wald, C. Canaly, F. Nava, G. Ottaviani. *IEEE Trans. N.S.*, **NS-21**, 331 (1974).
- [4] R. Triboulet, Iv. Marfaing, A. Cornet, P. Siffert. *J. Appl. Phys.*, **45**, 2759 (1974).
- [5] О.А. Матвеев, Е.Н. Аркадьева, Л.А. Гончаров. *ДАН СССР*, **221**, 325 (1975).
- [6] K. Zanio. *Semiconductor and Semimetals* (San Francisco-London-N.Y., 1978) v. 13, p. 230.
- [7] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. *ФТП*, **27**, 1894 (1993).
- [8] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. *ФТП*, **32**, 159 (1998).
- [9] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. *ФТП*, **29**, 378 (1995).
- [10] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969).
- [11] E.N. Arkadyeva, O.A. Matveev. *Rev. Phys. Appl.*, **12**, 239 (1977).
- [12] H.H. Woodbury, R.B. Hall. *Phys. Rev.*, **157**, 641 (1967).
- [13] *Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$* , под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970).
- [14] Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев, Е.Н. Мельникова, А.И. Терентьев. *ФТП*, **14**, 1415 (1980).
- [15] T.J. Magee, J. Peng, J. Bean. *Phys. St. Sol. (a)*, **27**, 557 (1975).
- [16] H.H. Woodbury. *Proc. Int. Conf. on Defect Characterization: Diffusivity and Electrical Measurement in II-VI Semiconducting Compounds* (W.A. Benjamin Inc., N.Y., 1967) p. 244.
- [17] H.R. Vydyanath, J. Ellsworth, J.J. Kennedy, B. Dean, C.J. Johnson, G.T. Nengebanez, J. Sepich, Pok-Kai Lino. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1476 (1992).
- [18] J.H. Greenberg, V.N. Guskov, V.B. Lazarev, O.V. Shekershneva. *J. Sol. St. Chem.*, **102**, 382 (1993).
- [19] А. Дамаск, Дж. Динс. *Точечные дефекты в металлах* (М., Мир, 1966) с. 291.
- [20] М.В. Алексеев, Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев. *ФТП*, **4**, 414 (1970).

Редактор Т.А. Полянская

## Basic principles of after-growth annealing of a CdTe:Cl ingot for obtaining semiinsulating crystals

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

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The process of annealing of a CdTe:Cl ingot is explored at cooling it after growth. The annealing has been performed throughout two-stage operations: the hightemperature process when at a thermodynamic equilibrium between the crystal and the vapor of volatile components there occurs an equality of concentrations of chlorine atoms and cadmium vacancies, and the low-temperature one when charged defects interact, generating neutral associates. Chlorine doping concentrations necessary for obtaining semiinsulating crystal were found for various cooling rates at the high-temperature stage. Both temperature and the cadmium vapor pressure dependencies of lifetimes and drift mobilities of charge carriers were obtained during the after-growth annealing of the ingot.