

05;06;12

Антиструктурные дефекты Te_{Cd} в кристаллах CdTe

© О.А. Матвеев, А.И. Терентьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 27 ноября 1996 г.

Методом двухтемпературного отжига под управляемым давлением паров теллура (P_{Te_2}) изучались кристаллы $\text{CdTe}(\text{Cl})$ в условиях высокотемпературного ($735\text{--}940^\circ\text{C}$) термодинамического равновесия кристалла с газовой фазой. При малых P_{Te_2} ($\geq P_{\text{min}}$) происходит самокомпенсация Cl_{Te^+} вследствие образования $\text{V}_{\text{Cd}^{2-}}$ в кристалле. При увеличении P_{Te_2} наблюдалось нарушение этого механизма точной самокомпенсации вследствие образования антиструктурного собственного точечного дефекта Te_{Cd^+} .

В настоящей работе предлагаются результаты по изучению равновесия фаз кристалл $\text{CdTe}:\text{Cl}$ — газ Te_2 , т. е. при контроле давления пара теллура P_{Te_2} . Эта область интересна, так как здесь (при уменьшении P_{Cd}) ожидается увеличение содержания N_{VCd} . Заряженные $\text{V}_{\text{Cd}^{2-}}$ образуют ассоциаты с донорными точечными дефектами [1]. При высоких значениях N_{VCd} (также при низкой t_{cr} и высокой энергии связи в ассоциате) ассоциация осуществляется практически полностью [2].

Таким образом, должно происходить уменьшение количества заряженных точечных дефектов за счет их объединения в кристалле. Кроме того, ассоциат донора с акцептором может быть нейтральным, поэтому следовало ожидать увеличения μ и τ электронов и дырок с ростом вводимых N_{VCd} .

Отжиги проводились при трех температурах: $t_{cr} = 735^\circ\text{C}$, $t_{cr} = 870^\circ\text{C}$ и $t_{cr} = 940^\circ\text{C}$. Температуры отжига, при которых исследовали самокомпенсацию в $\text{CdTe}:\text{Cl}$ при контролируемом P_{Te_2} ограничивались сверху наблюдаемой деформацией образца из-за сублимации CdTe . В условиях самого малого $P_{\text{Te}_2} \sim P_{\text{Te}_2\text{min}}$ это $t_{cr} \leq 940^\circ\text{C}$. Нижний предел температур отжига $t_{cr} \sim 735^\circ\text{C}$ выбирался из соображений длительности диффузионных процессов, определяющих установление состава в кристалле, соответствующего задаваемому P_{Te_2} .

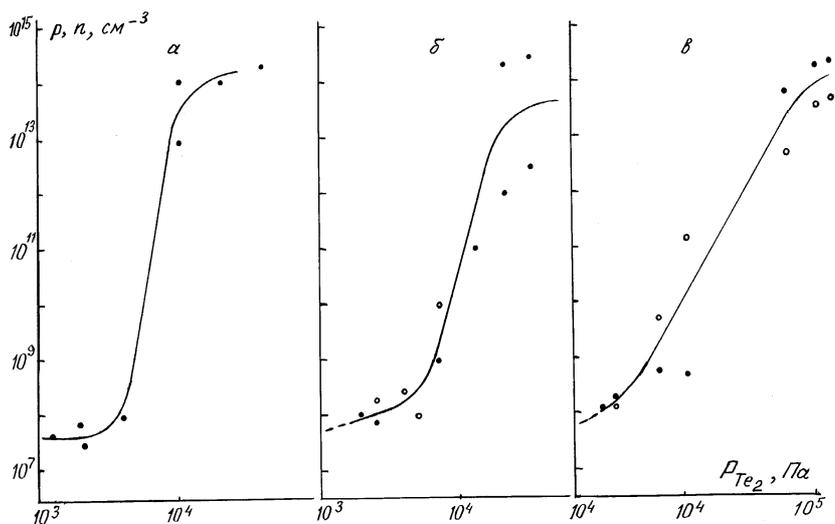


Рис. 1. Концентрация свободных носителей заряда в кристалле в зависимости от P_{Te2} : *а* — $t_{cr} = 735^\circ C$, *б* — $870^\circ C$, *в* — $940^\circ C$; 1 — n , 2 — p .

Собственные точечные дефекты в $CdTe$ являются электрически заряженными центрами и определяют концентрацию свободных носителей заряда в кристалле. Полученные из измерений эффекта Холла на отожженных кристаллах величины концентраций свободных носителей в зависимости от P_{Te2} показаны на рис. 1. При низких P_{Te2} происходит сублимация образца, что отражено на рис. 1 штриховыми участками кривых. Из рисунка 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_{Te2} , второй — с высокой $n(p) \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для высоких значений P_{Te2} и третий, переходный — между этими участками. Первый соответствует весьма точному самокомпенсированному состоянию донорных и акцепторных дефектов кристаллической решетки (Cl_{Te}^+ и V_{Cd}^{-2}). Энергетический уровень V_{Cd}^{-2} в запрещенной зоне E_v : $+0.83 \text{ эВ}$ [3]. Второй — механизму контролируемой донором электропроводности [1].

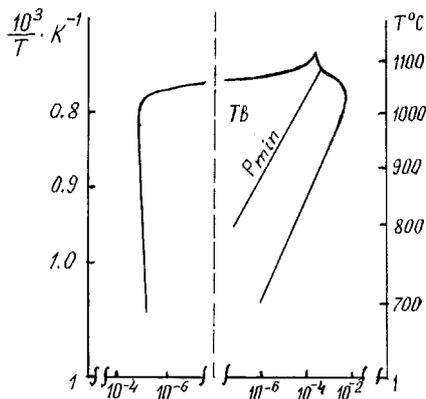


Рис. 2. $T-x$ сечение области существования твердого CdTe.

Рассмотрим результаты, представленные на рис. 1 в области низких $P_{Te2} \sim P_{Te2min}$. Образцы, отожженные при $t_{cr} = 735^\circ\text{C}$, проявляли только n -тип электропроводности (рис. 1, а). При этой температуре растворимость V_{Cd} по сравнению с концентрацией Cl в кристалле мала. В соответствии с процессом самокомпенсации [4] образуется заряженный центр V_{Cd}^{-2} , определяющий глубокий уровень в запрещенной зоне энергии электронов и, таким образом, низкую величину n . Величина n была наименьшей по сравнению с измеренной на кристаллах, отожженных при более высоких t_{cr} . При увеличении t_{cr} , следуя линии P_{min} (рис. 2), получается большая концентрация акцепторных собственных точечных дефектов (V_{Cd}) в кристалле (рис. 1, б и в). Образцы, отожженные при $t_{cr} = 870^\circ\text{C}$ при $P_{Te2} \sim P_{Te2min}$, проявляли как p -, так и n -тип электропроводности (рис. 1, б). Образцы, отожженные при $t_{cr} = 940^\circ\text{C}$, были неоднородными по типу проводимости. На одном кристалле наблюдалась n - и p -типа электропроводность. При увеличении температуры происходит размытие областей самокомпенсации и контролируемой донором проводимости, по-видимому вследствие возрастающей концентрации т. д. [1].

С увеличением P_{Te2} при отжиге кристалла величины $n(p)$ резко увеличивались (рис. 1). Увеличение P_{Te2} (переходной и второй участки кривых на рис. 1) должно приводить к возрастанию V_{Cd} (или Te_i)-акцеп-

торных центров, т. е. к возрастанию p , а не n . Однако этого не происходит для $t_{cr} = 735^\circ\text{C}$ во всем интервале давлений P_{Te2} . Для случая $t_{cr} = 870^\circ\text{C}$ получают образцы как p -, так и n -типов, только в области давлений P_{Te2} , близких или немного больших P_{min} . В случае $t_{cr} = 940^\circ\text{C}$ наблюдается p - и n -типа электропроводность во всем интервале давлений P_{Te2} .

Полученные результаты можно объяснить, рассматривая участие в термодинамическом равновесии антиструктурного дефекта, являющегося донором — $\text{Te}_{\text{Cd}}^{+2}$. Образование антиструктурных дефектов можно представить как переход атомов Te из узлов или междоузельных Te_i на место V_{Cd} , концентрация которых возрастает по мере увеличения P_{Te2} . Рассчитанная энтальпия образования $\Delta H(\text{Te}_{\text{Cd}}^{+2}) = 4.0$ эВ [5] и 5.56 эВ [6] высока по сравнению с $\Delta H(\text{V}_{\text{Cd}}, \text{V}_{\text{Te}}) = 2.5$ эВ [5]. (Другие данные [7]: $\Delta H(\text{Te}_{\text{Cd}}^{+2}) = 3.67$ эВ, $\Delta H(\text{V}_{\text{Cd}}^{-2}) = 4.75$ эВ). Следовательно, растворимость в кристалле антиструктурного дефекта может быть заметной лишь при высоких P_{Te2} . Вследствие сильной зависимости концентрации $\text{Te}_{\text{Cd}}^{+2}$ от P_{Te2} [6] изменения в концентрации собственных точечных дефектов вблизи P_{min} не происходит по сравнению с моделями, не учитывающими действие антиструктурного дефекта [8,9].

Расчет в работе [5] 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 собственных точечных дефектов. Известно, что при высоких температурах содержание собственных точечных дефектов Te_i достигает больших значений $\geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [6,8]. Находясь в тетраэдрическом междоузлии, Te_i обладает высокой наружной релаксацией и будет охотно притягиваться к областям, где сверхнапряжения кристаллической решетки (возникающие при охлаждении) могут быть устранены, т. е. в области высокой концентрации V_{Cd} , которые имеют внутреннюю релаксацию сдвига соседних атомов и могут притягивать Te_i [10]. Это и будет способствовать созданию антиструктурного дефекта Te_{Cd} , причем концентрации центра могут быть значительными ($\geq N_{\text{Te}_i}$), а распределение по кристаллу весьма неоднородным, создавая n -(p -)области с компенсированной проводимостью.

В данной работе на отожженных при P_{Te2} кристаллах максимальные значения n при комнатной температуре достигали величины $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. $\text{Te}_{\text{Cd}}^{+2}$, согласно расчету, — это глубокий донорный центр с энерги-

ями активации ионизации $0.4E_g$ и $0.7E_g$ [7]. Легирование донором $N(\text{Cl}_{\text{Te}}^+) = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и такая же величина концентрации компенсирующего собственные точечные дефекты V_{Cd}^{-2} не позволяют судить о содержании Te_{Cd}^+ в кристалле. Однако инверсия типа электропроводности $p_i(n_i)$ в n свидетельствует о том, что $N(\text{Te}_{\text{Cd}}) \sim N(V_{\text{Cd}}) \sim N(\text{Cl}_{\text{Te}})$.

Итак, методом отжига кристалла $\text{CdTe}:\text{Cl}$ в парах Te_2 получены кристаллы с ограниченной самокомпенсацией электропроводностью. Получена зависимость p и n от P_{Te_2} при температурах отжига $735\text{--}940^\circ\text{C}$. При низких величинах P_{Te_2} осуществляется самокомпенсация заряда по модели, когда V_{Cd}^{-2} наряду с легирующим донором Cl_{Te}^+ являются основными центрами, обеспечивающими условие электронейтральности в кристалле. В этом случае происходит и наиболее полная ассоциация заряженных точечных дефектов в нейтральные центры. Здесь результаты отжигов сопоставимы с отжигами при контроле P_{Cd} [3]. При высоких величинах P_{Te_2} происходит образование сложного собственного точечного дефекта $\text{Te}_{\text{Cd}}^{+2}$. Этот дефект препятствует созданию высокой концентрации V_{Cd}^{-2} , поглощая последние.

Более высокие температуры отжига кристалла способствуют более высокой растворимости V_{Cd}^{-2} и приводят к получению самокомпенсированного p -типа электропроводности кристалла. Однако такие эксперименты невоспроизводимы, а кристалл неоднороден по концентрации $p(n)$ вследствие образования антиструктурного дефекта при охлаждении материала после отжига.

Список литературы

- [1] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. С. 654.
- [2] Bell R.O., Wald F.V., Canaly C., Nava F., Ottavian G. // IEEE Trans. N.S. 1974. V. NS-21. P. 331.
- [3] Матвеев О.А., Терентьев А.И. // ФТП. 1993. Т. 27. В. 11/12. С. 1894–1903.
- [4] Mandel G. // Phys. Rev. 1964. V. A134. P. 1073.
- [5] Van Vechten J.A. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. N 3. P. 423.
- [6] Мартынов В.Н., Кобелева С.П. Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 394.
- [7] Berding M.A., Van Schiltgaarde M., Paxton A.T., Sher A. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. P. 1103.
- [8] Глазов В.М., Павлова Л.П. Неорганические материалы. 1994. Т. 30. С. 629.
- [9] Morgan-Pond C.G., Raghavon R. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 6616.
- [10] Schick J.T., Morgan-Pond C.G. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. P. 1108.