



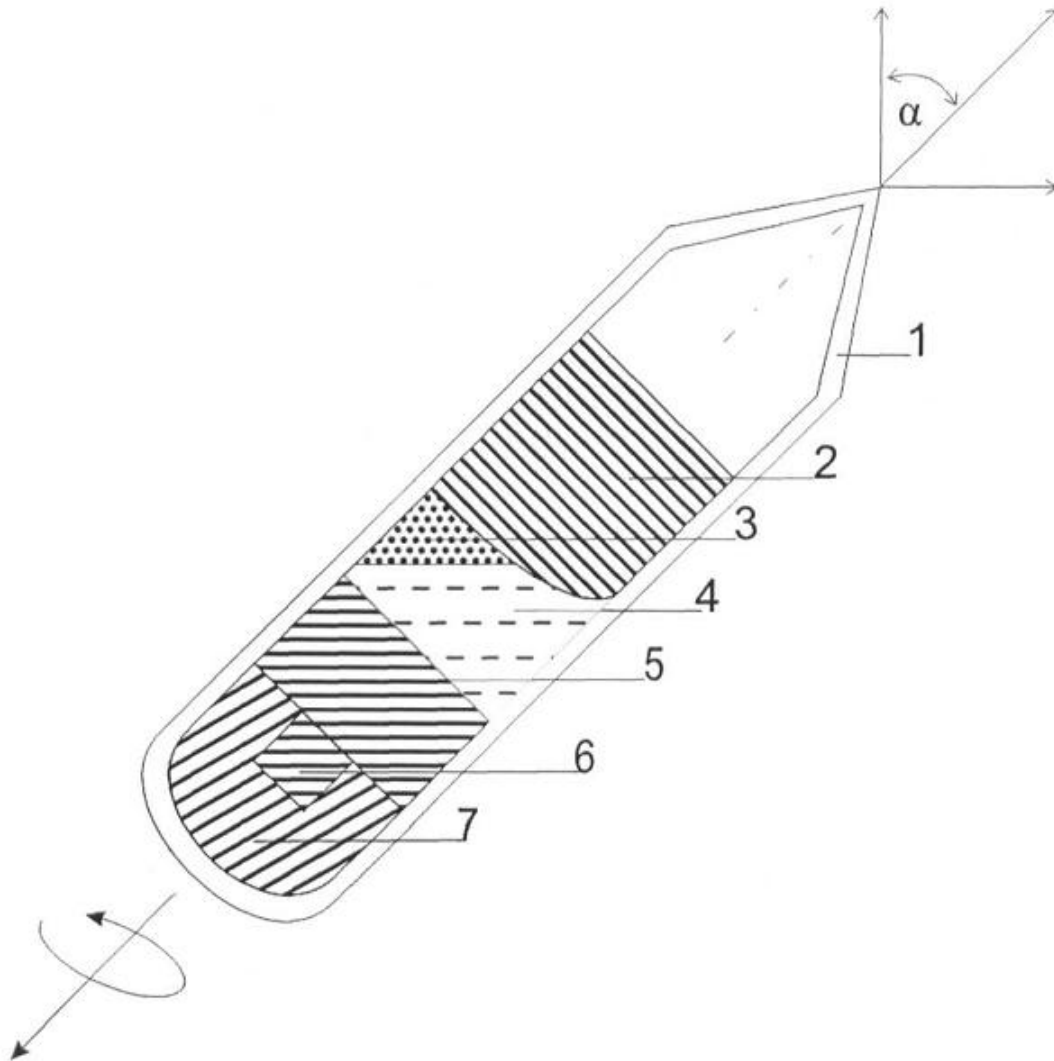
УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113185** (13) **C2**
(51) МПК (2016.01)**C30B 1/00****C30B 13/02** (2006.01)**C30B 13/10** (2006.01)**C30B 13/26** (2006.01)**C30B 29/48** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД****(21)** Номер заявки: **а 2014 03604****(22)** Дата подання заявки: **07.04.2014****(24)** Дата, з якої є чинними
права на винахід: **26.12.2016****(41)** Публікація відомостей
про заявку: **12.10.2015, Бюл.№ 19****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **26.12.2016, Бюл.№ 24****(72)** Винахідник(и):**Будзуляк Сергій Іванович (UA),
Корбутяк Дмитро Васильович (UA),
Демчина Любомир Андрійович (UA),
Єрмаков Валерій Миколайович (UA),
Вахняк Надія Дмитрівна (UA),
Раренко Іларій Михайлович (UA),
Захарук Зінаїда Іванівна (UA),
Колісник Михайло Георгійович (UA),
Фочук Петро Михайлович (UA),
Дремлюженко Сергій Григорович (UA),
Місевич Ігор Захарович (UA)****(73)** Власник(и):**ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ
ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,
пр. Науки, 41, м. Київ-28, 03680 (UA)****(56)** Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:**UA 75715 U, 10.12.2012
Roy U.N., Burger A., James R.B. Growth of
CdZnTe crystals by the traveling heater
method // J. Cryst. Grow. – 2013. - Vol. 379. -
P. 57-62
UA 43897 U, 10.09.2009
UA 40276 U, 25.03.2009
RU 2341594 C2, 20.12.2008
RU 2330126 C2, 27.07.2008
CN 101871123 A, 27.10.2010****(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe ТА ЙОГО ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Cd_xZn_{1-x}Te, Cd_xMn_{1-x}Te****(57)** Реферат:

Винахід належить до методів вирощування напівпровідникових монокристалів. Спосіб вирощування монокристалів CdTe та його твердих розчинів Cd_xZn_{1-x}Te, Cd_xMn_{1-x}Te через розчин-розплав в телурі методом зонного плавлення шихти відповідного складу з кристалу-затравки відповідної сполуки в кварцовій ампулі, яку рухають через зонний нагрівник з заданим градієнтом температури зверху вниз, причому на дні кварцової ампули розташовують графітову вкладкинку, а розчин-розплав CdTe або його твердий розчин Cd_xZn_{1-x}Te, Cd_xMn_{1-x}Te в телурі постійно знаходиться в безпосередньому контакті з фронтом кристалізації кристалу, який росте, та з нижньою половиною кристала-заготовки, що поступово розчиняється в цьому розчині-розплаві під час руху ампули. На графітовій вкладниці розміщують монокристалічну затравку

UA 113185 C2

відповідної сполуки заданого діаметра та заданої кристалографічної орієнтації, а кварцову ампулу розташовують під кутом $45^\circ \pm 10^\circ$ до вертикалі і обертають навколо її осі зі швидкістю 5-6 хв^{-1} . Спосіб забезпечує вирощування більш структурно досконалих і композиційно однорідних за хімічним складом монокристалів.



Фиг. 1

Винахід належить до методів вирощування структурно досконалих та композиційно однорідних чистих та легованих домішками напівпровідникових монокристалів. Спосіб може бути використаний для вирощування високоякісних з заданим питомим опором чистих та легованих домішками монокристалів CdTe і його твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ ($x \geq 0,1$), $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ ($0 < x \leq 0,5$), які можуть бути придатними для виготовлення спектрометричних та детекторних елементів рентгенівського і γ -випромінювання, спектрометричних фотоприймачів оптичного випромінювання та інших напівпровідникових приладів.

Для цієї мети найбільш придатними є зразки монокристалів CdTe та вказаних вище його твердих розчинів з високим питомим опором $\rho > 10^8$ Ом·см. Велика молекулярна маса і густина ($5,7 \text{ г·см}^{-3}$) в монокристалах CdTe, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ дозволяє досягнути високих значень коефіцієнта квантового виходу для рентгенівського та γ -випромінювання. Високий питомий опір (до 10^{10} Ом·см), який можна отримати в монокристалах CdTe і особливо в твердих розчинах $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$, дає змогу звести до мінімуму струми втрат у відповідних детекторах та спектрометрах вже при кімнатній температурі. Це дозволяє застосовувати вказані прилади без додаткового охолодження, що є важливим фактором з точки зору спрощення і мініатюризації відповідних вимірювальних систем. На даний час досягнуто значного прогресу у сфері виробництва детекторів та спектрометрів, створених на основі CdTe та його твердих розчинів [1], що не в останню чергу пов'язано з вдосконаленням методик отримання структурно досконалих і однорідних по розподілу компонентів і домішок кристалів. Необхідний напівізолюючий стан в цих монокристалах зазвичай досягається шляхом легування їх елементами III-ї та VII-ї груп періодичної системи, у переважній більшості In та Cl [1]. Відомо багато широко використовуваних способів вирощування структурно досконалих кристалів CdTe з розплавів та розчинів [2]: направленою кристалізацією, методом Бріджмена, зонною плавкою (звичайною і через розчин-розплав в Te) [3] (аналоги). Так при вирощуванні монокристалів способом Бріджмена після проведення процесу синтезу у вакуумованій кварцовій ампулі при температурах 1100-1300 °С, подрібнена шихта поміщається знову в ампулу, нагрівається в печі до температури 1100-1300 °С (вищої, ніж точка плавлення). Потім ампула з розплавом, шляхом її переміщення в більш холодну зону печі, охолоджується так, що кристалізація починається з загостреного нижнього кінця. Оскільки об'єм розплаву, який знаходиться в конусоподібній частині ампули, невеликий, то імовірність утворення одного центра кристалізації збільшується. Подальше охолодження до кімнатної температури проводять так, щоб ізотермічна поверхня, яка близька до точки плавлення речовини, переміщалася від кінця ампули вгору через весь розплав.

Проте неоднорідний характер плавлення CdTe і CdZnTe, сегрегація на границі розплав - тверда фаза (особливо у випадках використання легуючих домішок) приводить до того, що близько 40 % матеріалу для подальшого використання непридатні через неоднорідність за хімічним складом.

Найбільш близьким до запропонованого (найближчий аналог) є метод вертикальної зонної плавки CdTe чи $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ через розчин-розплав в Te [3]. За способом найближчого аналога ампула, на дні якої розташований Te, а над ним шматочки полікристалу-заготовки (шихти) CdTe чи його твердих розчинів, поступово проходить через зонний нагрівник зверху вниз так, що спочатку плавиться Te, а потім у ньому розчиняються окремі шматочки CdTe чи $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ або $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ і починається ріст монокристалу від дна ампули.

Монокристали, вирощені такими способами знайшли широке використання при виготовленні спектрометричних та детекторних елементів рентгенівського і γ -випромінювання, спектрометричних фотоприймачів оптичного випромінювання та інших напівпровідникових приладів.

Проаналізуємо описаний процес вирощування вказаних монокристалів через розчин-розплав в телурі звичайною вертикальною зонною плавкою (найближчий аналог). Під час плавлення телуру проходить процес його інтенсивного випаровування як у вільні проміжки між полікристалами шихти, так і між ними і стінками ампули. При вирощуванні монокристалів за способом найближчого аналога завжди утворюється прошарок парів телуру між поверхнею розплаву телуру та нижньою частиною набору полікристалів (шихти). В цих умовах телур, що випаровується, осідає на нижню частину шихти та розчиняє її, а далі у вигляді крапель розчину-розплаву стікає в основний розчин-розплав, в якому зароджується і росте новий монокристал (Фіг. 1 додатку). При таких умовах, полікристал-заготовка (шихта) CdTe чи його твердих розчинів фактично не випаровуються, бо температура в області нагрітої зони не перевищує 600-800 °С, тоді як температури їх плавлення не нижче 1100 °С. В цих умовах проходить тільки процес розчинення полікристалу-заготовки в телурі, який з парової фази осідає на ньому. Тому

таким способом не вдається виростити структурно-досконалі і особливо композиційно-однорідні за хімічним складом монокристали кадмію телуриду і його твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ і $Cd_xMn_{1-x}Te$ заданої кристалографічної орієнтації з достатньо високим процентом виходу і однорідним радіальним та осьовим розподілом компонентів і домішок.

В монокристаллах, які вирощуються в ампулах, що рухаються вертикально (аналоги та найближчий аналог), утворюється значне число структурних неоднорідностей - дислокацій, двійників, малокутових границь блоків, мозаїчної структури та спостерігається радіальна та осьова неоднорідність розподілу компонентів і особливо легуючих домішок в кристалах твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ або $Cd_xMn_{1-x}Te$. Крім цього, як було зазначено вище, має місце сегрегація на границі розплав - тверда фаза компонентів твердого розчину та легуючих домішок. Відповідно відбувається концентраційне переохолодження на фронті кристалізації, що є причиною осьової неоднорідності.

Задачею винаходу є створення способу вирощування більш структурно досконалих і композиційно однорідних за хімічним складом монокристалів кадмій телуриду і його твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ та $Cd_xMn_{1-x}Te$ заданої кристалографічної орієнтації з більш високим, ніж в найближчому аналозі, процентом виходу і більш однорідним радіальним та осьовим розподілом компонентів і домішок незалежно від діаметру ампули.

Спосіб вирощування монокристалів $CdTe$ та його твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$ через розчин-розплав в телурі методом зонного плавлення шихти відповідного складу з кристалу-затравки відповідної сполуки в кварцовій ампулі, яку рухають через зонний нагрівник з заданим градієнтом температури зверху вниз, причому на дні кварцової ампули розташовують графітову вкладинку, а розчин-розплав $CdTe$ або його твердий розчин $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$ в телурі постійно знаходиться в безпосередньому контакті з фронтом кристалізації кристалу, який росте, та з нижньою половиною кристала-заготовки, що поступово розчиняється в цьому розчині-розплаві під час руху ампули, причому на графітовій вкладниці розміщують монокристалічну затравку відповідної сполуки заданого діаметру та заданої кристалографічної орієнтації, а кварцову ампулу розташовують під кутом $45^\circ \pm 10^\circ$ до вертикалі і обертають навколо її осі зі швидкістю $5-6 \text{ хв}^{-1}$.

Для того, щоб досягнути безпосереднього розчинення в розчині-розплаві телуру кристалу-заготовки впродовж всього часу переходу цієї заготовки в розчин-розплав здійснюється неперервний її контакт з розчином-розплавом.

Такий процес реалізується шляхом переміщення ампули зверху вниз під кутом до вертикалі та обертання навколо своєї осі при одночасному переміщенні через зонний нагрівник зверху вниз (Фіг. 1). На Фіг. 1 представлено запропоноване у винаході схематичне розташування в ампулі кристалічної, рідинної і парової частин при рості кристалу $CdTe$, або $Cd_xZn_{1-x}Te$ чи $Cd_xMn_{1-x}Te$ через розплав у Te зонною плавкою під кутом α до вертикалі: 1 - кварцова ампула, 2 - полікристал-заготовка $CdTe$, 3 - заповнений парами телуру прошарок, 4 - розплав - розчин $CdTe$ в Te , 5 - монокристал $CdTe$, який кристалізується з розплаву-розчину $CdTe$ в Te , 6 - монокристал - затравка, 7- графітова вкладника. Для порівняння на Фіг. 1 додатку представлено схематичне розташування в ампулі кристалічної, рідинної і парогазової частин при рості кристалу $CdTe$ через розплав у Te вертикальною зонною плавкою за описом найближчого аналога: 1 - кварцова ампула, 2 - полікристал-заготовка $CdTe$, 3 - крапля розплаву-розчину $CdTe$ в Te , 4 - заповнений парами телуру прошарок, 5 - розплав-розчин $CdTe$ в Te , 6 - монокристал $CdTe$, який кристалізується з розплаву-розчину $CdTe$ в Te .

На відміну від найближчого аналога [3], де вирощування монокристалів $CdTe$ та його твердих розчинів проводиться через розчин - розплав в телурі при вертикальному русі ампули з набору полікристалів - заготовки в кварцовій ампулі, що рухається зверху вниз через зонний нагрівник з заданим градієнтом температури, в запропонованому способі на дні кварцової ампули додатково розташовують графітову вкладнику з монокристалічною затравкою заданої кристалографічної орієнтації, а кварцову ампулу розташовують під кутом $45^\circ \pm 10^\circ$ до вертикалі і додатково обертають навколо її осі зі швидкістю $5-6 \text{ хв}^{-1}$. Таким чином, під час всього процесу вирощування $CdTe$, $Cd_xZn_{1-x}Te$ чи $Cd_xMn_{1-x}Te$ з розчину-розплаву в телурі, розплав з'єднає фронт кристалізації нового монокристалу і нижню частину полікристалу-заготовки. У випадку найближчого аналога (Фіг. 1 додатку) між поверхнею розчину-розплаву на базі телуру і нижньою частиною полікристалу-заготовки обов'язково утворюється заповнений парами телуру прошарок за рахунок випаровування телуру з розплаву. Телур осідає на нижній край полікристалу-заготовки, розчиняє її і у вигляді крапель розчину-розплаву стікає в основний розчин-розплав Te з $CdTe$, $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$, який при цьому утворюється. Новий монокристал вказаних сполук викристалізовується зі сторони дна ампули при досягненні перенасичення цього розчину-розплаву. У способі, що пропонується, заповнений парами телуру

прошарок тільки частково контактує з поверхнею кристалу-заготовки та з розчином - розплавом сполук CdTe чи $Cd_xZn_{1-x}Te$ або $Cd_xMn_{1-x}Te$ в Te. При цьому цей розчин-розплав неперервно з'єднує поверхню монокристалу, який росте, з нижньою частиною кристалу-заготовки (Фіг. 1). Це дозволяє впродовж всього процесу вирощування нового монокристалу рівномірно поповнювати розчин-розплав сполуками CdTe чи $Cd_xZn_{1-x}Te$ або $Cd_xMn_{1-x}Te$ за рахунок розчинення кристалу-заготовки спочатку в Te, а потім відповідно і в розчині-розплаві.

Обертання ампули під кутом $45^\circ \pm 10^\circ$ до вертикалі при переміщенні зверху вниз приводить до рівномірного розчинення первинного кристалу - заготовки CdTe чи його твердих розчинів впродовж всього процесу вирощування нового кристалу CdTe (чи його аналогів) з розчину-розплаву. В результаті мають місце наступні важливі фактори: постійне перемішування розплаву приводить до однорідності його композиційного складу по всьому об'єму, а також, до вирівнювання температури по всьому об'єму. Це в свою чергу забезпечує вирівнювання (плоску форму) фронту кристалізації кристалу та однакову температуру по всьому фронту кристалізації, а також приводить до зменшення умов концентраційного переохолодження розплаву-розчину над фронтом кристалізації. В результаті досягається однорідний радіальний і осьовий розподіл компонентів та домішок у вирощуваному кристалі незалежно від його діаметра, що особливо важливо при відтворюваному вирощуванні монокристалів легованого CdTe та його твердих розчинів для технічного застосування.

Приклад конкретного виконання

В запропонованому методі так само, як і в найближчому аналозі спочатку проводять синтез хімічної сполуки CdTe чи його твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$ в кварцових ампулах з окремих компонентів Cd, Zn, Mn та Te з добавкою Cl при температурі $\sim 1100^\circ C$ з неперервним перемішуванням розплаву для забезпечення їх повного синтезу і гомогенізації. Після синтезу вказаних кристалів заданого діаметра їх використовують як матеріал заготовок для вирощування з них монокристалів через розчин-розплав в Te. Монокристали вирощують через розчин-розплав в Te методом зонної плавки з полікристалу - заготовки циліндричної форми в кварцовій ампулі, що рухається зверху вниз через зонний нагрівник з градієнтом температури $65^\circ C/cm$. На дні кварцової ампули додатково розташовують графітову вкладнику з монокристалічною затравкою діаметром $D=8$ мм, довжиною 15 мм і кристалографічною орієнтацією [110]. Після цього завантажують телур та циліндричну полікристалічну заготовку CdTe чи $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$. Кварцову ампулу відкачують та запаюють. Ампулу розташовують під кутом 45° до вертикалі і поступово переміщують зверху вниз через зонний нагрівник зі швидкістю 0,8 мм за год., обертаючи її навколо осі зі швидкістю 5 хв^{-1} , так щоб розчин-розплав CdTe в Te одночасно знаходився у контакті з фронтом кристалізації монокристалу, який росте від початку ампули, та з нижньою частиною полікристалу-заготовки, яка поступово розчиняється в цьому розплаві під час руху ампули (Фіг. 1).

На Фіг. 2 зображено радіальний розподіл питомого опору в залежності від діаметру монокристалу CdTe: 1 - монокристал, вирощений запропонованим способом під кутом 45° до вертикалі; 2 - монокристал, вирощений звичайним методом вертикальної зонної плавки за описом найближчого аналога. З Фіг. 2 видно, що монокристал, вирощений запропонованим способом, на відміну від вирощеного по способу найближчого аналога, характеризується однаковим розподілом питомого опору по його перерізу незалежно від діаметру ампули.

Для контролю якості та однорідності монокристалів, вирощених запропонованим способом, були проведені детальні дослідження їхніх спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ). Спектри ФЛ досліджувалися на свіжих монокристалічних сколах кристалів орієнтації [110] при $T=5 \text{ K}$ з використанням Ag^+ лазера (густина потужності збудження $\approx 100 \text{ мВт/см}^2$), монохроматора МДР-23 та охолоджуваного фотопомножувача ФЭУ-62. Енергетична роздільна здатність у всіх експериментах була не гіршою за 0,5 меВ.

На Фіг. 3 зображено спектри ФЛ легованих хлором ($N_{Cl} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$) монокристалів CdTe, отриманих запропонованим способом. Слід зауважити, що подана концентрація Cl - це його вміст у вихідній наважці, а не реальна концентрація легуючої домішки у вирощеному кристалі. У екситонній області спектра (1,585-1,600 еВ) CdTe найбільш інтенсивною є смуга (A^0 , X) з енергією максимуму $E_{(A^0, X)} = (1,589 - 1,590) \text{ еВ}$ і яскраво виражені смуги (D^0 X), W і G екситонів, зв'язаних відповідно на мілкому донорі і на акцепторних комплексах виду ($V_{Cd} - D$) та ($V_{Cd} - 2D$). У спектральній області (1,3-1,5) еВ ФЛ телуриду кадмію визначається добре структурованою смугою, яка зумовлена випромінювальною рекомбінацією донорно-акцепторних пар за участю повздовжніх оптичних фононів. Наявність інтенсивних чітко виражених смуг екситонної ФЛ вказує на високу структурну досконалість вирощених нами монокристалів. Про

високу однорідність зразків, отриманих запропонованим способом свідчить також те, що спектри ФЛ у них практично не змінюються в різних точках досліджуваного зразка і є однаковими для зразків, вирізаних з різних частин кристалу.

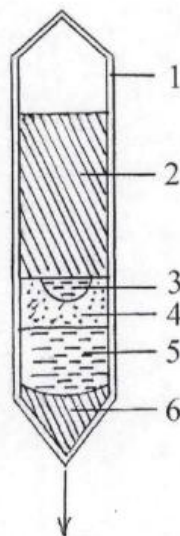
Наведені вище особливості свідчать про те, що спосіб, який заявляється, дозволяє вирощувати структурно досконалі та композиційно однорідні за хімічним складом монокристали CdTe та його твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ і $Cd_xMn_{1-x}Te$ заданої кристалографічної орієнтації з більш високим, ніж в найближчому аналозі, процентом виходу і більш однорідним радіальним та осьовим розподілом компонентів і домішок незалежно від діаметру ампули. Такі монокристали є цілком придатними для виготовлення неохолоджуваних детекторів і спектрометрів рентгенівського та γ -випромінювання, фотоприймачів, фотоперетворювачів та інших напівпровідникових приладів.

Джерела інформації:

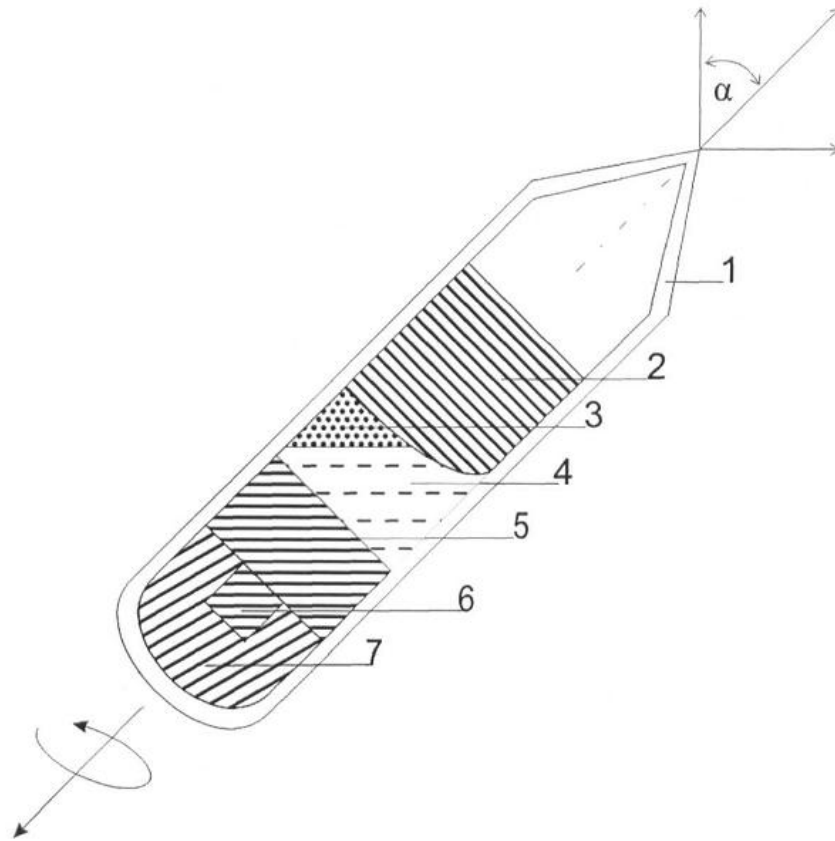
1. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В., Борисюк М.М. Телурид кадмію: домішкові-дефектні стани та детекторні властивості, Київ. 2000, - 198 с.
2. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. Изд. Ленинград: "Недра", 1977, - 600 с.
3. U.N. Roy, A. Burger, R.B. James. Growth of CdZnTe crystals by the traveling heater method. Journal of Crystal Growth, Volume 379, 15 September 2013, p. 57-62.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

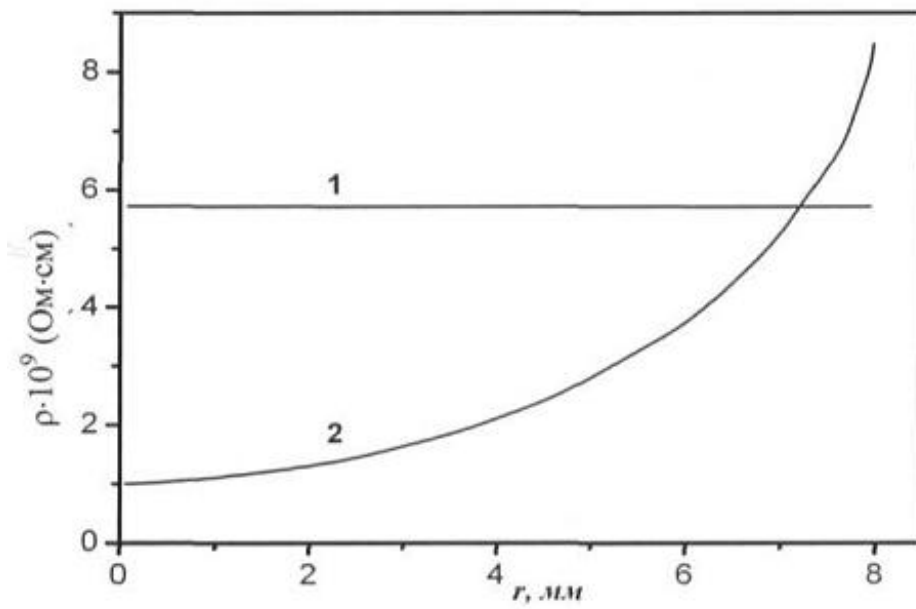
Спосіб вирощування монокристалів CdTe та його твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$ через розчин-розплав в телурі методом зонного плавлення шихти відповідного складу з кристалу-затравки відповідної сполуки в кварцовій ампулі, яку рухають через зонний нагрівник з заданим градієнтом температури зверху вниз, причому на дні кварцової ампули розташовують графітову вкладкинку, а розчин-розплав CdTe або його твердий розчин $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$ в телурі постійно знаходиться в безпосередньому контакті з фронтом кристалізації кристалу, який росте, та з нижньою половиною кристала-заготовки, що поступово розчиняється в цьому розчині-розплаві під час руху ампули, який **відрізняється** тим, що на графітовій вкладниці розміщують монокристалічну затравку відповідної сполуки заданого діаметра та заданої кристалографічної орієнтації, а кварцову ампулу розташовують під кутом $45^\circ \pm 10^\circ$ до вертикалі і обертають навколо її осі зі швидкістю 5-6 $хв^{-1}$.



Фіг. 1, додаток



Фиг. 1



Фиг. 2

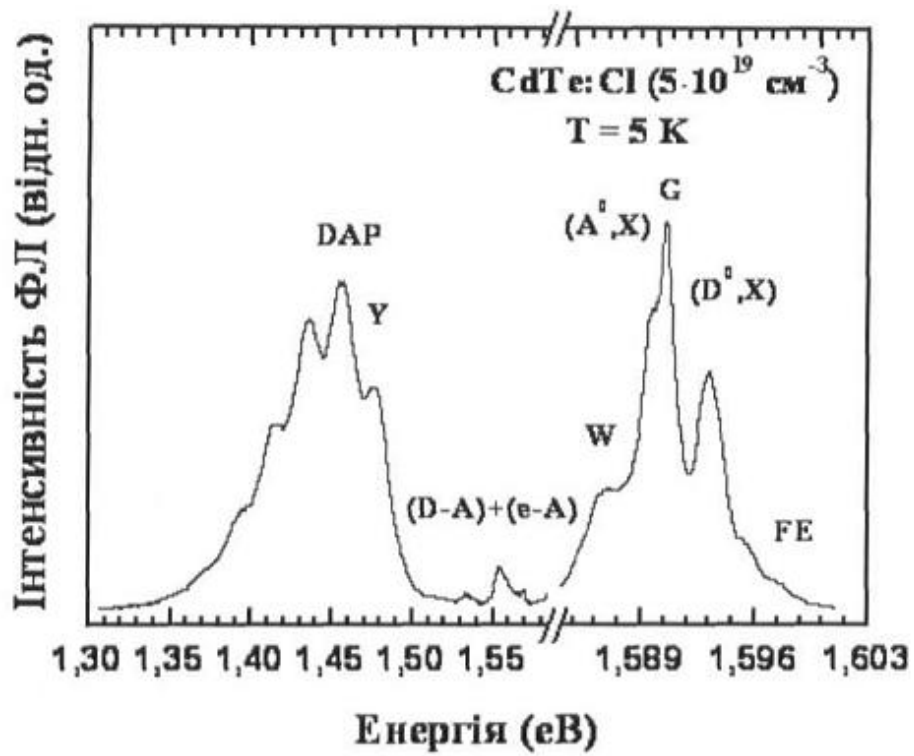


Fig. 3

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601