

Винахід відноситься до області напівпровідникового матеріалознавства і може бути використаний для отримання матеріалів, придатних для виготовлення інфрачервоних (ІЧ-приладів).

При виробництві ІЧ-фоторезисторів на основі сполуки кадмій-ртуть-телур (КРТ) необхідні кристали заданої складу, електронного типу провідності і з низькою концентрацією носіїв. Для вирішення цієї задачі застосовують різні способи і пристрої для вирощування кристалів КРТ і наступного термічного відпалу в парах ртуті (Патент Франції №35143447, 1970р., Патент США №554293, 1976р., Патент ФРГ №2315162, 1978р.).

Слід відмітити, що у вказаних способах при отриманні і термічному відпалі кристалів КРТ основна увага приділяється тільки власним дефектам кристала. Однак, в багатьох випадках, концентрація домішкових дефектів є значною і існує необхідність в розробках нових пристроїв і способів вирощування, які дозволяють знижувати вміст електрично активних домішок в кристалі.

Відомі способи вирощування кристалів КРТ модифікаціями горизонтальної і вертикальної зонної плавки (ГЗП), (ВЗП), при яких спостерігається деяке зниження вмісту домішок за рахунок різниці в розчинності певної домішки в рідкому і твердому матеріалі КРТ (Патент Японії №554-433, 1979р.).

Такими, пристроєм в патенті Великобританії №2051607, С30В13/00, пул. 21.01.1981, використовують кварцові ампули традиційної конфігурації. Однак у відомому способі намагаються видалити домішки на стадії синтез-вирощування, що є дуже складним, так як при високій температурі домішки перебувають в зв'язаному стані (окисли та інші сполуки).

Масспектрометричні дослідження кристалів КРТ показують, що кристали містять значну кількість розчинених газів ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $Br_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , пара  $H_2O$  та інші). Присутність цих газів в ґратці кристалу приводить до виникнення в енергетичному спектрі неконтрольованих домішкових станів, які погіршують електрофізичні параметри кристала. Особливо небажаною є присутність кисню, який є основною остаточною донорною домішкою в КРТ. Вказані газові домішки появляються в ґратці кристала через недосконалість традиційних способів компоновки кварцевих ампул, а також через неповне видалення слідів різноманітних травників, якими обробляються компоненти шихти і сама ампула. (Компоновка - це процес заправки ампули шихтою, відкачування і запаювання).

При традиційних методах компоновки ампул не вдається повністю відкачати робочий об'єм ампули від газів, в основному розчинених в ртуті і частково адсорбованих поверхнями компонентів шихти та внутрішньою поверхнею ампули. Крім того, при загрузці кварцевої ампули ртуттю відбувається захоплення бульбашок повітря, а також захоплення ртуттю мікротріщин в кварці, які містять повітря.

Через високе значення коефіцієнта поверхневого натягу ртуті і її великої густини (при  $20^\circ C$   $\sigma=513$  мН/м і  $\rho=13600$  кг/м<sup>3</sup>) відкачати такі газові мікровключення практично неможливо. Так, для отримання кристала з допустимими електрофізичними параметрами необхідно відкачувати ампулу з шихтою в вакуумі  $10^{-7}$  мм.рт.ст. не менше 2-3 годин. Для того, щоб відкачати газову бульбашку захоплену конічною частиною ампули, необхідно проводити з ампулою додаткові маніпуляції в процесі відкачування (покачування, зтрушування і т.д.). Незважаючи на ці маніпуляції, після етапів синтез-вирощування, в ампулі завжди спостерігається деяка кількість шлаку, який являє собою окисли складових компонентів. Тому ми намагались ліквідувати газові домішки не на етапі синтез-вирощування (коли вони вже зв'язані), а на етапі компоновки (коли газові домішки перебувають ще в вільному стані).

Поставлена мета досягається тим, що в способі отримання напівпровідникових кристалів з розплаву, включаючому компоновку кварцевої ампули, синтез і вирощування направленою кристалізацією, згідно винаходу, при компоновці ампули здійснюють загрузку твердих компонентів шихти роздільно від рідких компонентів, причому тверді компоненти загрузають в першу чергу, відкачування ампули проводять при розділених в просторі рідких і твердих компонентах, після досягнення вакууму компоненти сумішують, після цього ампулу запаюють.

Для реалізації способу використовують пристрій, що містить ампулу, який, згідно винаходу, має приварену до ампули посудину, з розміщеною в ній плоскою чашкою, встановленою з можливістю повороту.

Суттєвість відмінних ознак підтверджується тим, що авторам невідомі способи і пристрої для отримання напівпровідникових кристалів, які використовують ці ознаки для вказаної мети.

В запропонованому технічному рішенні ми виходили з того, що видалити газові домішки з шихти можна більш простим способом, а саме зміною схеми компоновки ампули. В прототипі загрузають шихту в ампулу разом (тверді і рідкі компоненти) після цього ампулу відкачують при дії ультразвукових коливань. В способі, що заявляється, взагалі не використовується складна і громіздка апаратура і обладнання для генерації ультразвуку, що значно спрощує апаратне оснащення.

Для роздільної заправки і відкачування компонентів шихти використовують пристрій, Фіг., який являє собою кварцеву ампулу (1) приварену знизу до посудини (2), що має в боковій стінці отвір, який закривається пробкою-притиром (3). Пробка-притир зв'язана з плоскою чашкою (4) для розміщення рідких компонентів шихти. Зверху посудина має патрубок (5) для відкачування.

Поворотом пробки-притира навколо своєї осі рідкі компоненти шихти, після відкачування, суміщають з твердими.

Приклад 1. В підготовлений кварцовий пристрій загрузають тверді компоненти шихти:  $Te$  і  $Cd$  в розрахованих кількостях. В чашку поміщають розраховану кількість ртуті і пробку-притир (покриту вакуумною змазкою) вставляють в боковий отвір посудини. Систему відкачують до високого вакууму, причому в процесі відкачування ампулу з твердими компонентами прогрівають до температури  $\sim 200^\circ C$ . Після цього поворотом пробки-притира виливають ртуть в ампулу і останню відпаюють в полум'ї кисневого пальника. Пристрій використовують багаторазово, припаюючи до нього нові ампули для компоновки.

Синтез сполуки здійснюють при  $800-820^\circ C$  на протязі 12 годин з примусовим перемішуванням розплаву. Вирощування проводять методом Бріджмена в градієнті температури  $60$  град/см при швидкості опускання ампули  $1.2$  мм/год і одночасному осьовому обертанні ампули з кутовою швидкістю  $206$  об/хв. Отриманий кристал не містить на поверхні шлаку, що свідчить про зниження інтенсивності окислювальних процесів в розплаві. Вирощений кристал розрізають на зразки для вимірювання ефекту Холла розмірами  $2 \times 2 \times 8$  мм і відпалюють в

парах складових компонентів при температурі 230-260 С на протязі 170 год. В результаті термічного відпалу отримують зразки КРТ з концентрацією електронів  $N_{77}=(3-5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Приклад 2. Аналогічно прикладу 1 проводять роздільну загрузку ампули шихтою для отримання кристалів  $\text{MnHgTe}$ . В цьому випадку також досягають зниження концентрації носіїв за рахунок зменшення концентрації домішкових донорів.

Теоретичне обґрунтування способу зниження концентрації носіїв в КРТ заключається в наступному: якщо виходити з моделі, яка передбачає що домінуючі власні дефекти в КРТ вакансійного типу, то концентрація вільних носіїв в матеріалі обумовлюється концентрацією власних стехіометричних дефектів  $N_{\text{Ds}}$ ,  $N_{\text{As}}$  і концентрацією чужих донорних і акцепторних домішок  $N_{\text{Di}}$ ,  $N_{\text{Ai}}$ , тоді

$$n_0 - p_0 = (N_{\text{Di}} + N_{\text{Ds}}) - (N_{\text{Ai}} + N_{\text{As}}) \quad (1)$$

Експериментальні дослідження свідчать, що в кристалах КРТ переважають власні стехіометричні дефекти  $N_{\text{Ds}}$ ,  $N_{\text{As}}$  та чужі донорні домішки  $N_{\text{Di}}$ . В цьому випадку

$$n_0 - p_0 = N_{\text{Di}} + (N_{\text{Ds}} - N_{\text{Ai}}) \quad (2)$$

При відпалі дефектного кристала в атмосфері парів металу і халькогена концентрація стехіометричних дефектів (вакансії ртуті, кадмію і телуру) зменшуються до певного значення при даній температурі відпалу, тобто вираз в дужках в рівнянні (2) прямує до постійного значення (константа С). Знак константи С залежить від співвідношення  $N_{\text{Ds}}$  і  $N_{\text{As}}$ . Тоді рівняння (2) можна переписати в вигляді:

$$n_0 - p_0 \approx N_{\text{Di}} + C \quad (3)$$

Концентрація домішкових донорів  $N_{\text{Di}}$  залежить від чистоти складових компонентів, досконалості технологічних операцій і практично не залежить від відпалу. З рівняння (3) видно, що для отримання кристала з низькою концентрацією вільних носіїв, крім відпалу, необхідно понижувати вміст домішкових донорів  $N_{\text{Di}}$ .

Техніко-економічна ефективність пропонованого способу і пристрою в порівнянні з аналогами і прототипом полягає в отриманні досконалих кристалів КРТ з низькою концентрацією електронів при спрощенні апаратурного оснащення.

Докази цього полягають в наступному:

Оскільки розчинені гази містяться в основному в рідких компонентах шихти, для того щоб не відбувалося окислення при контакті, компоненти шихти загрузають роздільно, що стало можливим завдяки запропонованому пристрою;

Відкачування газів з рідини розміщеної в чашці тонким шаром на великій площі відбувається набагато ефективніше ніж в випадку, коли рідина має форму вузького циліндра висотою в кілька сантиметрів;

Роздільне відкачування твердих і рідких компонентів шихти дозволяє прогрівати ампулу з розміщеними в ній твердими компонентами і видаляти гази, що адсорбовані їх поверхнею а також внутрішніми стінками ампули.

Пропонований спосіб і пристрій можна застосовувати не тільки в лабораторних а також в промислових масштабах.

Спосіб і пристрій є універсальними і можуть застосовуватися для отримання досконалих кристалів  $\text{HgCdTe}$ ,  $\text{MnHgTe}$ ,  $\text{ZnHgTe}$  та інших.

