



УКРАЇНА

(19) UA (11) 40276 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C30B 23/00  
C30B 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe ТА CdZnTe

1

(21) u200813895

(22) 02.12.2008

(24) 25.03.2009

(46) 25.03.2009, Бюл. № 6, 2009 р.

(72) КОРБУТЯК ДМИТРО ВАСИЛЬОВИЧ, UA, ЛОЦЬКО ОЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ, UA, ДЕМЧИНА ЛЮБОМИР АНДРІЙОВИЧ, UA, ВАХНЯК НАДІЯ ДМИТРІВНА, UA, ЦЮЦЮРА ДМИТРО ІВАНОВИЧ, UA, БРИТАН ВІКТОР БОГДАНОВИЧ, UA, ПІГУР ОЛЬГА МИКОЛАЇВНА, UA, ПОПОВИЧ ВОЛОДИМИР ДМИТРОВИЧ, UA

(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA

2

(57) Спосіб вирощування монокристалів CdTe та CdZnTe, що включає синтез відповідної сполуки з вихідних компонентів і формування монокристала з подрібненої шихти шляхом нагрівання кварцевої ампули з шихтою в вертикальній двозонній печі, який **відрізняється** тим, що синтез і формування монокристала проводять в атмосфері водню, нагрівання кварцевої ампули з шихтою і формування монокристала проводять в першій зоні печі при температурі  $T_1 = 900-1050^\circ\text{C}$ , а потім ампулу піднімають вгору зі швидкістю 0,2-10 мм/год. і пропускають через другу зону печі з температурою  $T_2 \approx T_1 + 10^\circ\text{C}$ .

Корисна модель відноситься до технології напівпровідникових монокристалів і може бути використана для вирощування високоякісних монокристалів CdTe, CdZnTe та твердих розчинів на їх основі, які застосовуються для виготовлення не охолоджуваних високочутливих детекторів рентгенівського та  $\gamma$ -випромінювання, фотоприймачів, фотоперетворювачів та інших напівпровідникових приладів.

Сенсори  $\gamma$ -квантів, виготовлені на основі телуриду кадмію мають достатньо високу ефективність реєстрації у широкому діапазоні температур (4,2-300K). Для досягнення високих транспортних характеристик нерівноважних носіїв заряду в цих матеріалах, які визначаються як добуток рухливості на час життя носіїв, в останні роки проведено багато пошукових досліджень з оптимізації технології вирощування кристалів, їх післяростової обробки, пошуку легуючих добавок. Для цієї мети найбільш придатними є зразки високого питомого опору. Велика атомна маса (приблизно 50) і густина ( $5,68\text{г/см}^3$ ), дає можливість добитися високих значень коефіцієнта квантового виходу для рентгенівського і  $\gamma$ -випромінювання. Транспортні характеристики телуриду кадмію є гіршими, ніж у найбільш широко використовуваних кремнієвих і германієвих детекторах. Проте високий питомий опір, якого можна добитися для CdTe, дає змогу

звести до мінімуму струми втрат уже при кімнатній температурі. Це дозволяє застосовувати детектори з цього матеріалу без їх додаткового охолодження, що є дуже важливим з точки зору спрощення і мініатюризації вимірювальних систем. Необхідний напівізолюючий стан звичайно досягають шляхом легування елементами III і VII груп Періодичної таблиці, у переважній більшості випадків хлором [1]. Механізми компенсації та комплексування у випадку CdTe, легуваного хлором, також визначаються особливостями домішково-дефектної структури.

Відомо багато способів вирощування напівпровідникових монокристалів, що широко використовуються. Досконало розроблені способи вирощування монокристалів з розчинів та розплавів (аналоги) [2]: динамічний, гідротермальний, кристалізація шляхом електролізу, а також шляхом одностороннього охолодження розплаву. Значним досягненням у розвитку технології є вирощування монокристалів телуриду кадмію з розплаву під високим тиском інертного газу (аргону) [1]. Однак високий тиск аргону сприяє формуванню у кристалах різних структурних дефектів і неоднорідностей, які погіршують детектуючі властивості сенсорів рентгенівського та  $\gamma$ -випромінювання і зменшують вихід кристалічного матеріалу. Крім цього, даний технологічний підхід є енергомістким

(13) U

(11) 40276

(19) UA

і вимагає дорогого та громіздкого обладнання.

Найбільш близьким до запропонованого є вирощування монокристалів способом Бріджмена [3]. Після проведення процесу синтезу у вакуумованій кварцевій ампулі при температурах 1100-1300°C, подрібнена шихта поміщається знову в ампулу, нагрівається в печі до температури 1100-1300°C (вищої, ніж точка плавлення). Потім ампула з розплавом, шляхом її опускання в більш холодну зону печі, охолоджується так, щоб кристалізація починалась з загостреного нижнього кінця. Оскільки об'єм розплаву, що знаходиться в конусоподібній частині ампули, невеликий, то ймовірність утворення одного центру 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.

При додаванні до телуриду кадмію галогенів (хлору) відбувається явище самокомпенсації і досягається рівновага між концентраціями донорних і акцепторних рівнів. Крім того, внаслідок високої хімічної активності хлору проходить глибока "самоочистка" кристалу шляхом дезактивації електрично активних центрів при асоціації їх з Cl в електрично неактивні комплекси.

Використання будь-якого способу, крім способу вирощування під високим тиском інертного газу, не дає змоги отримувати зразки CdTe чи  $Cd_xZn_{1-x}Te$  високого питомого опору. Як правило, нелеговані кристали CdTe чи  $Cd_xZn_{1-x}Te$ , вирощені за способом Бріджмена, мають питомий опір, що не перевищує  $10^6$  Ом·см. Такий низький питомий опір кристали CdTe чи  $Cd_xZn_{1-x}Te$  можуть мати за рахунок фонових домішок або власних дефектів таких, наприклад, як вакансії Cd або Zn. Тому високоомні кристали CdTe чи  $Cd_xZn_{1-x}Te$ , як правило, отримують легуванням їх елементами третьої чи сьомої груп.

Способом Бріджмена можна отримувати достатньо високоомні ( $\sim 10^8$  Ом·см) леговані монокристали CdTe і CdZnTe, придатні для виготовлення детекторів рентгенівського та  $\gamma$ -випромінювання.

Проте висока температура вирощування ( $\approx 1100^\circ\text{C}$  для CdTe і  $\approx 1300^\circ\text{C}$  для CdZnTe як в аналогах, так і в прототипі, приводить до утворення значного числа структурних неоднорідностей - дислокацій, двійників, малокутових границь блоків, тріщин та раковин, мозаїчної структури та ін. Контакт рідкої фази із стінками ростового контейнера приводить до збільшення рівня фонових домішок. Крім цього, неоднорідний характер плавлення CdTe і CdZnTe, сегрегація на границі розплав - тверда фаза (особливо у випадках використання легуючих домішок) приводить до значної ( $\approx 40\%$ ) непридатності матеріалу із-за неоднорідності за хімічним складом. Тісний контакт вирощуваного при високих ( $\geq 1100^\circ\text{C}$ ) температурах кристалу зі стінками контейнера, а також наявність в робочому об'ємі трьох фаз речовини є причинами недостатньої структурної досконалості.

Задачею корисної моделі є покращення якості сформованих монокристалів за рахунок зменшен-

ня числа структурних неоднорідностей, дефектів та фонових домішок.

Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб включає синтез відповідної сполуки з вихідних компонентів і формування монокристалу з подрібненої шихти шляхом нагріву кварцевої ампули з шихтою в вертикальній двозонній печі, згідно корисної моделі синтезу і формування монокристалу проводять в атмосфері водню, а нагрів кварцевої ампули з шихтою і формування монокристалу проводять в першій зоні печі при температурі  $T_1=900-1050^\circ\text{C}$ , а потім ампулу піднімають вгору зі швидкістю 0,2-10 мм/год і пропускають через другу зону печі з температурою  $T_2 \approx T_1 + 10^\circ\text{C}$ .

Присутність водню в процесі синтезу а потім при формуванні монокристалу в умовах сублімації шихти в двох зонах печі при вказаних режимах приводить до пасивації воднем домішково-дефектних центрів і збільшення фоточутливості та параметра  $\mu \cdot \tau$  ( $\mu$  - рухливість носіїв,  $\tau$  - час їх життя), отриманих запропонованим способом монокристалів. (Параметр  $\mu \cdot \tau$  і величина темного опору є основними критеріями придатності монокристалів для виготовлення детекторів рентгенівського та  $\gamma$ -випромінювання [1]).

Високу пружність парів телуриду кадмію над твердою фазою, що сублімує при температурі 900-1050°C використано для вирощування монокристалів при температурах значно нижчих від температури плавлення даної речовини, що одночасно зменшує енергозатратність самого процесу.

Цим способом можна отримати як нелеговані монокристали, так і монокристали з домішками різних груп елементів та нанокластерами. Розміри і якість монокристалів визначаються швидкістю тепловідводу від зони росту кристалу. Поєднання тепловідводу за рахунок теплопровідності з тепловідводом за рахунок випромінювання дозволяє формувати монокристали діаметром до 40-50 мм.

Покращення якості сформованих монокристалів досягається також за рахунок меншої ніж в прототипі температури формування монокристалу і, відповідно, до зменшення числа структурних неоднорідностей, дефектів та фонових домішок.

Запропонований спосіб вирощування дає змогу отримувати якісні монокристали як CdTe, так і твердого розчину  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ . Коротко, суть методу полягає у наступному.

Приклад конкретного виконання

На першому етапі технологічного процесу проводився синтез нелегованого CdTe і CdTe, легованого хлором у кварцевих ампулах, заповнених воднем. Як вихідні матеріали використовувалися Cd і Te марки "Екстра" (ступінь чистоти N). Для отримання легованих хлором кристалів до основного матеріалу додавалася попередньо обезводнена у вакуумі сіль  $CdCl_2$ . Відповідні наважки розраховувалися, виходячи з припущення, що атоми хлору займають у матриці CdTe місце атомів телуру. Запаяна ампула наповнювалася воднем і поміщалася у горизонтальну двохсекційну піч, де поступово нагрівалася у безградієнтному режимі до температури  $\approx 1100^\circ\text{C}$ . При цих умовах ампула витримувалася протягом 12 годин з одночасним обертанням зі швидкістю  $10 \text{ хв}^{-1}$  для забезпечення

повного синтезу сполуки і гомогенізації шихти.

Другий етап отримання CdTe полягає у безпосередньому формуванні монокристалу з попередньо механічно подрібненої шихти шляхом її сублімації в ампулі з плавленого кварцу, заповненій воднем. Шихта протягом усього процесу вирощування сублімувала при однаковій температурі 900°C, а кристал CdTe ріс у верхній частині ампули. Під час вертикального руху вгору ампула з матеріалом проходить через температурний максимум, який розділяє ізотермічну зону і вихідну зону з температурою  $T_2 \approx T_1 + 10^\circ\text{C}$ . Швидкість витягування у даному випадку задавала швидкість росту і становила 0,5 мм/год, що є оптимальним значенням при використуваному температурному режимі.

Питомий опір вирощених нелегованих зразків при 300K не перевищував 105 Ом·см., а легованих хлором ( $N_{\text{Cl}} = 10^{17} \text{см}^{-3}$ ) досягав  $10^8 \text{Ом·см}$  і більше. На температурних залежностях темнотної провідності спостерігалось декілька нахилів  $\sigma\left(\frac{1}{T}\right)$ , за

якими визначено глибину залягання дефектно-домішкових центрів. Найвищою концентрацією домішково-дефектних центрів характеризувались дрібні центри з енергією активації в межах 0,05eV. Високий питомий опір, як відомо, визначається глибокими рівнями близькими до середини забороненої зони. Введення в кристал водню приводить в першу чергу, до пасивації дрібних рівнів.

Як відомо, метод низькотемпературної фотолюмінесценції є найбільш чутливим до структурної досконалості монокристалів і, відповідно, до їх детекторних властивостей. Тому для контролю якості монокристалів, отриманих запропонованим способом, автори детально досліджували саме спектри низькотемпературної фотолюмінесценції.

На Фіг.1 представлено схематичне зображення печі для вирощування монокристалів запропонованим способом: 1 - піч, 2 - термопара, 3 - контейнер з шихтою.

На Фіг.2 представлено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) нелегованих кристалів CdTe, отриманих методом Бріджмена (а) та запропонованим методом (б). На Фіг.3 зображено спектри ФЛ легованих хлором ( $N_{\text{Cl}} = 10^{17} \text{см}^{-3}$ ) монокристалів CdTe,

отриманих методом Бріджмена (а) та запропонованим методом (б).

Ці спектри фотолюмінесценції монокристалів телуриду кадмію, вирощених розробленим нами способом, в порівнянні їх зі спектрами аналогічного матеріалу, отриманого методом Бріджмена, мають наступні основні відмінності:

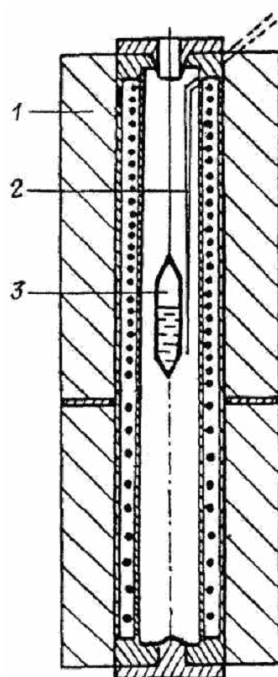
У нелегованих і слаболегованих ( $N_{\text{Cl}} = 10^{17} \text{см}^{-3}$ ) кристалах інтенсивність смуг крайової (1,50-1,57eV) люмінесценції і ФЛ у області 1,4eV є помітно вищими для вирощених розробленим нами способом зразків. У їх спектрах також набагато виразніше проявляються лінії ( $D^0$ , X) і G та W, зв'язаних відповідно на дрібному донорі і на акцепторних комплексах виду ( $V_{\text{Cd}}-2D$ ) та ( $V_{\text{Cd}}-D$ ) екситонів.

У спектрах вирощених запропонованим способом кристалів чітко виражені лінії вільних екситонів як для номінально нелегованих, так і для легованих хлором зразків. Сумарна інтенсивність світіння в екситонній області спектру є також дещо більшою для цих зразків порівняно із відповідним матеріалом, одержаним способом Бріджмена. Аналогічні результати отримані для  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ .

Наведені вище відмінності у спектрах фотолюмінесценції монокристалів, вирощених запропонованим способом і за способом Бріджмена свідчать про те, що запропонований спосіб дає можливість досягти більш високої якості монокристалів CdTe, CdZnTe та твердих розчинів на їх основі, які є перспективними для виготовлення неохолоджуваних детекторів рентгенівського та у-випромінювання, фотоприймачів, фотоперетворювачів та інших напівпровідникових приладів.

Література:

1. Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк: Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості, Київ, 2000 р., 198С.
2. О.Г. Козлова. Рост кристаллов. Издательство Московского университета, 1967г., 238С.
3. С.А. Медведев Введение в технологию полупроводниковых материалов. -М.: "Высшая школа", 1970г. 503С.



Фиг. 1

