

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

*На правах рукописи*

ПАВЛЮК МАРИНА ДМИТРИЕВНА

**ДЕТЕКТОРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ CdTe И Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te ДЛЯ  
ПРЯМОГО СЧЕТА РЕНТГЕНОВСКИХ И ГАММА – КВАНТОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Каневский Владимир Михайлович

Москва-2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	13
1.1. Кристаллическая структура и электрофизические свойства CdTe.....	13
1.2. Термодинамические свойства теллурида кадмия.....	17
1.3. Фазовые переходы в системе Cd – Te.....	21
1.4. Область гомогенности теллурида кадмия.....	24
1.5. Методы выращивания кристаллов CdTe.....	30
1.6. Особенности роста монокристаллов CdTe.....	36
<b>ГЛАВА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ И СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ Cd, Zn и Te</b> .....	41
2.1. Общая характеристика получаемых кристаллов CdTe.....	41
2.2. Определение условий повышения эффективности и степени очистки Cd, Zn и Te .....	43
2.2.1. Анализ методик очистки Cd, Zn и Te.....	43
2.2.2. Усовершенствование методики глубокой очистки Cd, Zn и Te.....	49
<b>ГЛАВА 3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА КАДМИЙ ТЕЛЛУРОВЫХ КРИСТАЛЛОВ</b> .....	57
3.1. 3D - Модель ростовой установки .....	58
3.2. Свойства материалов теплового узла.....	60
3.3. Моделирование тепловых условий.....	61
3.4. Основные уравнения расчета.....	63
3.5. Граничные условия.....	68
3.6. Линеаризация и дискретизация основных уравнений.....	70
3.7. Слежение за процессом решения.....	73
3.8. Решение полученной системы уравнений.....	73
3.9. Характеристика моделей.....	74
<b>ГЛАВА 4. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ CdTe И Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te</b> .....	83
4.1. Разработка конструкции ростовой установки.....	83

4.2. Разработка режимов посткристаллизационного охлаждения кристаллов.....	86
4.3. Условия синтеза и роста соединений CdTe и твердых растворов на его основе $Cd_{1-x}Zn_xTe$ .....	90
4.3.1. Синтез.....	90
4.3.2. Выращивание кристаллов CdTe и $Cd_{x-1}Zn_xTe$ .....	93
4.4. Изучение структурных характеристик монокристаллов в зависимости от условий их получения.....	99
<b>ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ОБРАБОТКИ КРИСТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....</b>	<b>110</b>
5.1. Особенности изготовления рентгеновских детекторов.....	110
5.2. Исследование электрических и спектральных характеристик чувствительных элементов от качества обработки кристаллов .....	118
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>137</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТИ.....</b>	<b>139</b>
<b>ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....</b>	<b>140</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>140</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....</b>	<b>151</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия (CdTe) является представителем класса широкозонных полупроводников и одним из наиболее изучаемых среди соединений  $A^2B^6$ , так как выделяется среди аналогов по целому ряду свойств. Образующие CdTe атомы теллура Te и кадмия Cd имеют высокие атомные номера компонентов ( $z = 48$  и  $52$ , соответственно), что обуславливает большую эффективность торможения гамма-излучения. Это позволяет использовать меньшие объемы материала при создании рентгеновских детекторов по сравнению с другими популярными полупроводниками: Si, Ge, GaAs. Высокая тормозная способность материала позволяет создавать детекторы для широкого диапазона энергий от 5 кэВ до 10 МэВ, а использование меньших объемов элементов способствует увеличению пространственного разрешения и, соответственно, качества изображения. Ширина запрещенной зоны CdTe ( $E_g \approx 1,5$  эВ при 300 К) превосходит таковую в Si, Ge и GaAs, вследствие чего детекторы рентгеновского и гамма-излучения на основе CdTe могут эффективно работать при комнатной температуре или в условиях слабого охлаждения, реализуемого с помощью термоэлектрических холодильников. Отметим, что наиболее качественные на сегодняшний день спектрометрические детекторы гамма-излучения, изготавливаемые из германия, работают лишь при температуре жидкого азота. Ближайший по ширине запрещенной зоны полупроводник GaAs уступает по свойствам детекторам из CdTe из-за наличия глубокого уровня, обусловленного собственными точечными дефектами. Таким образом, кристаллы CdTe и твердые растворы на его основе  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  на сегодняшний день являются одним из ключевых материалов для изготовления детекторов ионизирующего излучения, работающих при комнатной температуре. В последние два десятилетия были предприняты огромные усилия в разработках как технологий роста этих кристаллов, так и устройств на их основе. Это позволяет развивать работы по созданию детекторных матриц на основе CdTe и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  с возможностью однофотонной регистрации с учетом энергии разрешения для цветной и спектроскопической рентгенографии, открывающей новые перспективы для применения в областях диагностической медицины, а

также для оснащения экспериментальных станций на источниках синхротронного излучения [1, 2].

Наряду с детекторными свойствами CdTe обладает неординарными оптическими свойствами. В частности, для него характерно высокое пропускание в ИК-диапазоне спектра излучения (0,8 - 25 мкм). Величина электрооптического коэффициента CdTe в 4 раза превосходит GaAs. Кристаллы CdTe, легированные переходными металлами, обладают фоторефрактивными свойствами. В этой связи CdTe является перспективным материалом для инфракрасной оптики и электрооптики. CdTe также применяется в лазерных затворах (Q – switch), используемых в CO<sub>2</sub>-лазерах.

Особое место кристаллы CdTe занимают в качестве подложек для эпитаксиального наращивания слоев Cd<sub>1-x</sub>Hg<sub>x</sub>Te, применяемых в качестве инфракрасных детекторов. В связи с химической идентичностью и возможностью точного согласования параметров решеток подложки (путем введения Zn) и эпитаксиального слоя, кристаллы CdTe являются наиболее предпочтительными по сравнению с подложками Si, Ge и GaAs. Только высокие цены на подложки CdTe (~\$100/см<sup>2</sup>) и сложность технологии их получения большой площади ограничивают применение таковых в настоящее время.

Теллурид кадмия наряду с перечисленными важными свойствами, обеспечивающими его применение в целом ряде областей, обладает еще одним уникальным свойством, которое обусловлено применением CdTe для создания тонкопленочных фотоэлектропреобразователей (ФЭП). Среди соединений A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> он обладает оптимальной шириной запрещенной зоны  $E \approx 1,5$  эВ для прямого преобразования солнечного света в электроэнергию. Материалы CdTe и GaAs с высоким коэффициентом поглощения, более эффективны для производства ФЭП, чем Si. Достаточно слоя в 5 – 10 мкм для эффективного преобразования солнечной энергии, что позволяет значительно сократить расход материала и уменьшить затраты на производство ФЭП.

Однако, широкое применение CdTe и твердых растворов на его основе ограничивается сложностью технологии получения кристаллов, обусловленной

наличием фазовых переходов, ухудшающих их микроструктуру, вызывая нестабильность и невоспроизводимость электрофизических свойств, обусловленных, в первую очередь, захватом зарядов, приводящим к «засвечиванию» изображения. Кроме того, не решен вопрос механической обработки этих материалов для получения чувствительных элементов детектора. Вследствие низкой твердости материала (по шкале Мооса 3,5) в процессе механической обработки потери монокристалла достигают 70 %. Ввиду выше перечисленных проблем, цены на эти кристаллы достигают \$200 при размерах  $10 \times 10 \times 1$  мм, что препятствует их широкому практическому применению.

В России производство приборов данного класса на основе монокристаллов CdTe отсутствует. Основными причинами являются: значительная стоимость высокочистых исходных материалов (7N, 99,99999%); отсутствие технологии получения монокристаллов CdTe диаметром более 100 мм с требуемой чувствительностью к рентгеновскому излучению; отсутствие технологий механической обработки кристаллов (параметр шероховатости поверхности кристалла не выше 1 нм в сантиметровом диапазоне) и изготовления многоэлементных детекторов. Эти задачи являются важными и актуальными не только в научном, но и в практическом плане.

### **Цели и задачи работы**

Целью данной работы является определение условий получения монокристаллов CdTe и CdZnTe диаметром 100 - 120 мм с привлечением метода математического моделирования, и создание на их основе рабочих элементов с параметрами, соответствующими для их использования в детекторах, а именно: высоким качеством микроструктуры, включая низкую плотность дислокаций, отсутствием Te преципитатов, высоким пропусканием в диапазоне длин волн 2-25 мкм и удельным электросопротивлением.

Для ее достижения необходимо решить **следующие задачи:**

- разработать методику очистки по получению чистых компонентов Cd, Zn и Te, с содержанием основного компонента не менее 99,99999% из таких исходных материалов, как КД-0 (99,96%), ЧДА (98%) и Т-А1 (99,96%) при максимальном

выходе очищенных материалов, с последующим выращиванием из них совершенных монокристаллов CdTe и CdZnTe требуемого для детекторов качества;

- смоделировать с помощью математических расчетов ростовой эксперимент для оптимизации процесса выращивания кристаллов CdTe и CdZnTe, с целью увеличения выхода кристаллического материала, с повышенным совершенством микроструктуры и химической однородностью;

- определить оптимальное значение концентрация Zn, при котором изменение одного из параметров (удельное сопротивление) не приводит к деградации других (микроструктура, тип проводимости и ИК-пропускание);

- разработать методику обработки поверхности кристаллов для рабочих элементов детектора, с параметром шероховатости не более 1 нм в сантиметровом диапазоне;

- изготовить элементы из выращенных кристаллов, чувствительных к рентгеновскому излучению, для создания устройств цифрового рентгеновского изображения.

### **Научная новизна работы**

1. На основе проведенных исследований впервые в РФ разработана и реализована методика получения особо чистых материалов Cd (из марки КД-0) – 99,99999% и Te (из марки Т-А1) – 99,99999%, не уступающих по степени чистоты материалам, получаемым мировым лидером (Acrograd Co., Ltd (Япония)). Для Zn достигнута степень очистки (из марки ЧДА) – 99,999999%, что на порядок превосходит чистоту Zn, реализуемого мировым лидером. Потери очищаемого материала разработанным методом составляют менее 1%.
2. Усовершенствована методика очистки исходных материалов от газовых примесей (углерод, азот, кислород) с применением криогенной откачки в условиях динамического вакуума, преимуществом которой является отсутствие загрязнения углеводородами масляных насосов.
3. Впервые разработана методика получения беспреципитатных монокристаллов CdTe и CdZnTe, диаметром более 100 мм детекторного качества;

4. Усовершенствована методика обработки поверхности кристаллов CdTe и CdZnTe, обеспечивающая шероховатость поверхности на уровне 0,8 нм, что на сегодняшний день является максимальным показателем, и соответствует шероховатости, обнаруживаемой на сколах данных кристаллов по плоскостям, являющимися плоскостями спайности.

**Практическая значимость работы.** Наибольшее значение с практической точки зрения имеют следующие результаты диссертационной работы:

1. Разработанная методика очистки материалов с минимальными их потерями (менее 1%) и безопасным получением компонентов, может быть использована для разработки технологии производства чистых Cd, Zn и Te.
2. Численное моделирование позволило оптимизировать процесс выращивания кристаллов CdTe и CdZnTe с целью увеличения выхода кристаллического материала с повышенным совершенством микроструктуры и химической однородностью.
3. Установленные зависимости между составом, условиями выращивания и их структурным совершенством, позволили повысить выход монокристаллического материала, пригодного для изготовления детекторов рентгеновского излучения.
4. Применение разработанной методики обработки поверхности монокристаллов CdTe и CdZnTe, обеспечивающей шероховатость поверхности на уровне 0,8 нм при линейных размерах обрабатываемых пластин на уровне нескольких сантиметров, позволяет повысить количество монокристаллических стержней, вырезаемых из слитка, для последующего изготовления стриповых детекторов.
5. Впервые в РФ на основе выращенных монокристаллов CdTe и CdZnTe был изготовлен многоэлементный рентгеновский детектор и получено цифровое рентгеновское изображение.



**Методы исследования.** Для решения поставленных задач применялись следующие методы: масс – спектральный анализ с индуктивно – связанной плазмой (MS); атомно – эмиссионный анализ с индуктивно – связанной плазмой (AES); энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС); математическое моделирование в программе ANSYS Fluent 14.5; катодолюминесценции, электронной и оптической (видимый и ИК-диапазоны) микроскопии, рентгеновской дифракции и рефлектометрии, рентгеновского рассеяния, измерения спектрометрических характеристик  $\gamma$  - излучением от источника  $^{241}\text{Am}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , вольт-амперных характеристик (ВАХ).

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Методика получения чистых Cd, Te и Zn для синтеза и выращивания детекторных кристаллов CdTe и Cd $_{1-x}$ Zn $_x$ Te. Проведение процессов дистилляции при наличии оксидной пленки на поверхности металла, которая появляется при плавлении очищаемых металлов (Cd, Zn или Te), позволяет существенно повысить чистоту синтезируемых кристаллов. Очищенные материалы характеризуются низким содержанием кислорода и примесей металлов. С целью предотвращения загрязнения очищаемых компонентов углеводородами масляных насосов применялась криогенная откачка, которая приводит к удалению газовых примесей в очищаемом материале. Полученные результаты доказывают высокую эффективность разработанного метода очистки компонентов.
2. Применение математического моделирования процесса выращивания кристаллов CdTe диаметром 100 мм модифицированным методом Обреимова-Шубникова, позволило определить, что межфазная граница на стадии разрастания кристалла слегка выпуклая, а при температуре 1090 °С форма фронта кристаллизации становится плоской. Определены градиенты температур: осевой — 2–3 град/см и радиальный — 0.2–0.4 град/см.), способствующие формированию плоского фронта кристаллизации, что приводит к уменьшению количества дефектов в структуре кристалла.

3. Структурное совершенство кристаллов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  зависит от концентрации Zn и условий роста; по результатам экспериментов были определены оптимальные соотношения, при которых улучшение одного из параметров (удельного сопротивления) не приводит к деградации других (микроструктуры, типа проводимости и ИК-пропускания);
4. При концентрации Zn 10 %, с использованием 4-х ступенчатого посткристаллизационного охлаждения выращены монокристаллы  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  диаметром 120 мм со следующими характеристиками: отсутствие малоугловых границ и микродвойников, плотность дислокаций в кристалле не более  $1,25 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup>, полуширина кривых качания в пределах 21-21,5 угл. сек., отсутствие Te преципитатов размером более чем ~ 1 мкм, пропускание более 65 % в диапазоне длин волн 2-25 мкм и удельное электросопротивление  $8,8 \cdot 10^{10}$  Ом·см.
5. Основным условием в достижении параметра шероховатости не более 0,8 нм на площади порядка 225 мм<sup>2</sup> при механохимической обработке поверхности кристаллов CdTe и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  является время травления и концентрация травителя (p-p HBr+Br(2%) со смесью этиленгликоля и этилового спирта и t = 2 минуты).

**Достоверность** Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается комплексными исследованиями, а также применением оборудования, сертифицированного в соответствии с российскими и международными стандартами. Достоверность результатов также подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах и представлением результатов на международных и всероссийских научных конференциях.

**Апробация работы** Результаты работ докладывались на XI, XII, XIII Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК), Москва; V и VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ); XXI

Российской конференции по электронной микроскопии (ЭМ), Черноголовка, 2006 г.; VIII International Workshop on Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies, Spain, Cádiz, 2006 г.; 1-ой Международной научной школе – семинаре, Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия), В.Новгород, 2007 г.; XIII конференции высокочистые вещества и материалы (получение, анализ, применение), Н.Новгород, 2007 г.; IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, Germany, Dresden, 2008 г.; XI European Symposium on Semiconductor Detectors, Germany, Wildbad Kreuth, 2009 г.; 5th European Conference on Crystal Growth, Bologna, Italy, 2015 г.; International Conference Mechanisms and Non-linear Problems of Nucleation and Growth of Crystals and Thin Films, Saint-Petersburg, 2019. Результаты, вошедшие в диссертационную работу, докладывались на молодежном конкурсе научных работ ИК РАН в 2009 г и были отмечены премией.

**Личный вклад автора** Автор принимал непосредственное участие в:

- проведении экспериментов по очистке исходных компонентов Cd, Zn, Te и синтезу CdTe и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ;
- экспериментах по выращиванию кристаллов CdTe и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ;
- проведении математического моделирования для исследования кинетики роста;
- контроле электрических параметров выращенных кристаллов (тип проводимости, электрическое сопротивление и фоточувствительность);
- исследовании влияния условий роста выращенных кристаллов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  на их структурное совершенство.
- исследовании оптимальных условий обработки поверхности кристаллов CdTe;
- изготовлении чувствительных элементов для детекторов из выращенных кристаллов;
- интерпретации полученных результатов;
- подготовке основных публикаций данной работы.

**Публикации** Результаты опубликованы в 5 статьях в рецензируемых

журналах, входящих в список ВАК, 13 тезисах конференций и 2 патентах. Список публикаций приведен в конце диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами, списка литературы и приложения. Общий объем работы 153 страницы. Диссертация содержит 47 рисунков и 26 таблиц. Список цитируемой литературы включает 147 наименований.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Кристаллическая структура и электрофизические свойства CdTe

Типичными представителями полупроводникового соединения  $A^2B^6$  являются халькогениды подгруппы цинка. Они давно известны в химии и интенсивно изучаются благодаря их интересным оптическим и электрофизическим свойствам.

Известно, что в гомологическом ряду CdS – CdSe – CdTe, теллурид кадмия при нормальных статических давлениях может принадлежать к двум основным структурным типам: кубической структуре цинковой обманки (сфалерит) – тип В-3, пространственная группа  $F\bar{4}3m$  ( $T_d^2$ ) и гексагональной структуре (вюрцит) – тип В-4,  $R\bar{6}_3mc$  ( $C_{6v}^4$ ) [3], для которых характерно тетраэдрическое расположение атомов, аналогично наблюдаемому у полупроводников IV группы.

Структуры сфалерита и вюрцита очень схожи. Эти структуры характеризуются одинаковыми координационными числами: имеют 4 атома в первой координационной сфере и 12 – во второй. Межатомные расстояния в тетраэдрах обеих модификаций очень близки (табл. 1.1). Разница между структурами сводится к положению атомов в третьей координационной сфере, где межатомные расстояния в тетраэдрах структуры сфалерита больше, чем в структуре вюрцита.

Таблица 1.1. Основные параметры кристаллической структуры в гомологическом ряду CdS – CdSe – CdTe [3, 4]

Соединение	Тип кристаллической структуры	Период решетки, нм		Плотность, г/см <sup>3</sup>
CdS	Сфалерит	0,582	—	—
	Вюрцит	0,41368	0,67163	4,82
CdSe	Сфалерит	0,605	—	—
	Вюрцит	0,42985	0,70150	5,684
CdTe	Сфалерит	0,6481	—	5,86
	Вюрцит	0,457	0,747	—

Из-за близости обоих типов структур халькогениды кадмия в процессе получения из газовой фазы кристаллизуются не только в трехслойной (кубической), но и в двухслойной (гексагональной) упаковке. Возможны структуры с нарушением порядка чередования слоев, что приводит к многослойным политипным формам (модификации, отличающиеся типом плотнейшей упаковки при одном и том же координационном числе), как это наблюдается в сульфиде цинка и кадмия. С точки зрения кристаллохимии, существует непрерывный переход из структуры сфалерита в структуру вюрцита. Для всей группы соединений  $A^2B^6$  сфалеритная модификация – низкотемпературная и стабильная, а вюрцитная модификация – высокотемпературная и получена только в неравновесных условиях при осаждении на охлаждаемую подложку или на подложку из другого вюрцитного материала  $A^2B^6$  [5-8].

CdTe обычно кристаллизуется в структуру цинковой обманки (рис. 1.1а). Структура цинковой обманки, в отличие от структуры алмаза, содержит атомы разного вида. На одну элементарную ячейку приходится 4 молекулы ZnS, атомы которых занимают особые положения с координатами: 4S в положениях (а)  $0, 0, 0$ ;  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  и 4Zn в положениях (с)  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ .

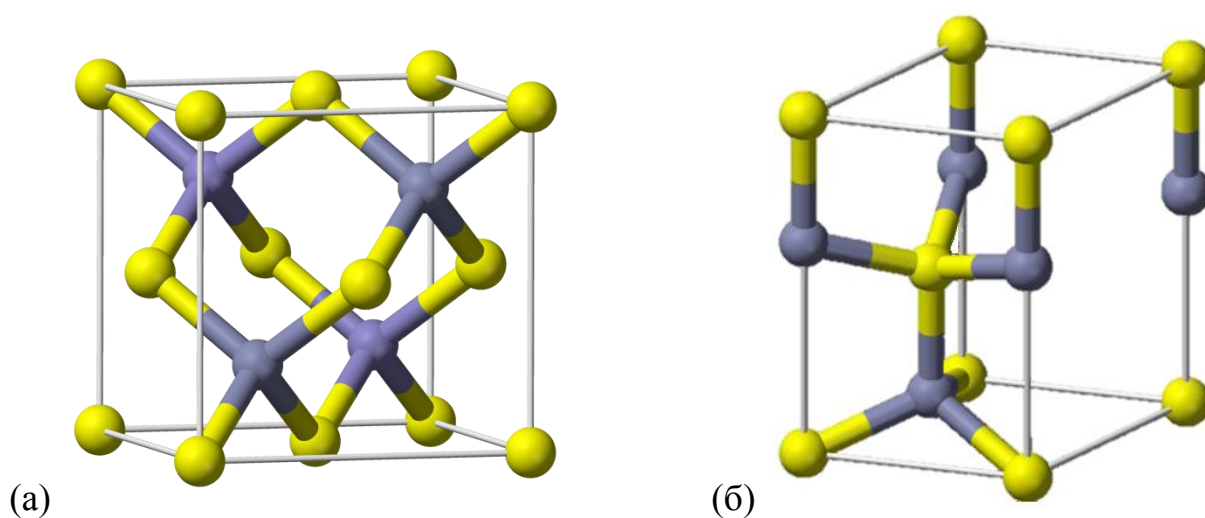


Рис.1.1. Структура цинковой обманки (а) и структура вюрцита (б). Расположение атомов металла А (серые кружки) и неметалла В (желтые кружки)

Точечная симметрия в ряду положений (а) и (с) соответствует  $\bar{4}3m$ , и любой атом окружен четырьмя атомами другого вида, расположенными по тетраэдрическим направлениям. Каждый атом Zn(S) имеет вокруг себя четыре атома S(Zn), которые расположены в вершинах правильного тетраэдра на расстояниях  $1/4\sqrt{3}a$ , где  $a$  – параметр кубической решетки. Любой атом одного вида, как уже говорилось, окружен двенадцатью атомами того же вида, являющимися соседями второго порядка, расположенными на расстоянии  $1/2\sqrt{2}a$ . Шесть из них находятся в вершинах гексагона, лежащего в той же плоскости, что и рассматриваемый атом, остальные шесть образуют тригональную антипризму, в которой три атома расположены выше, а другие три ниже плоскости гексагона.

Ввиду такого расположения атомов, атомы  $A^2$  и  $B^6$  проявляют одинаковую валентность, равную четырем, которая достигается за счет возникновения двух донорно-акцепторных связей. Электронные облака в  $A^2B^6$  стянуты в сторону анионообразователя  $B^6$ .

С увеличением порядкового номера анионо- и катионообразователя на ковалентно-ионную связь в соединениях  $A^2B^6$  накладывается доля металлической связи, т.е. происходит размытие электронных облаков ковалентных связей, несколько смещенных в сторону анионообразователя  $B^6$ , вследствие легкой поляризуемости больших атомов. При этом увеличение доли металлической связи осуществляется в основном за счет уменьшения доли ионной.

Важная особенность строения цинковой обманки – отсутствие центра симметрии или инверсии. Слои Zn – S (или тетраэдры  $ZnS_4$ ) ориентированы вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$ . Вследствие этого кристаллы являются полярными, а противоположно расположенные в них плоскости  $(hkl)$  и  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  и направления  $[hkl]$  и  $[\bar{h}\bar{k}\bar{l}]$  могут иметь различные физические и химические свойства. Поэтому кристаллы со структурой цинковой обманки проявляют пьезоэлектрические свойства. Кроме того, в соединениях  $A^2B^6$  со структурой сфалерита наблюдается спайность остова по плоскостям куба (100), которая характерна для веществ с большей долей ионности связи.

Химическая связь носит смешанный ковалентно-ионный характер. Ионная составляющая связи в этих соединениях достигает 45-70%. Большая доля ионной составляющей связи в соединениях  $A^2B^6$  обусловлена значительными различиями в электроотрицательности элементов ( $A^2 < B^6$ ), образующих соединение. Это приводит к большим значениям ширины запрещенной зоны и более низким значениям подвижности носителей заряда в гомологическом ряду. В таблице 1.2 приведены наиболее важные электрофизические характеристики гомологического ряда CdS – CdSe – CdTe.

Таблица 1.2. Электрофизические свойства в гомологическом ряду CdS – CdSe – CdTe [4, 9, 10]

Соединения	Атомный номер Z (среднее)	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	Энергия атомизации, ккал/моль	Ширина запрещенной зоны (при 300 К), эВ	Энергия образования e – h пары ε, эВ	Подвиж- ность носителей заряда μ, см <sup>2</sup> /(В·с)		Время жизни носителей заряда τ, с	
								e	h	e	h
CdS	32	4,82	1475	98	131,60	2,53	7,3	350	15	-	-
CdSe	41	5,684	1258	90	107,61	1,88	5,5	650	50	10 <sup>-6</sup>	-
CdTe	50	5,86	1092	60	102,55	1,5	4,4	1200	100	10 <sup>-6</sup>	≈10 <sup>-6</sup>

Наблюдается закономерное изменение ряда свойств с ростом среднего атомного номера компонентов. При переходе сульфиды — селениды — теллуриды уменьшается температура плавления, ширина запрещенной зоны, удельное сопротивление, энергия атомизации, микротвердость и энергия образования электронно-дырочной пары. Однако за счет роста доли ковалентно-металлической связи уменьшается ионная составляющая, в результате четко фиксируется закономерный рост подвижности носителей заряда.

Полупроводниковые соединения цинковой и кадмиевой подгруппы обладают уникальными фотопроводящими свойствами, вызванными высокой



чувствительностью этих материалов к различным видам излучения. Ограничение в их использовании вызвано большой сложностью получения совершенных монокристаллов с воспроизводимыми характеристиками.

## 1.2. Термодинамические свойства теллурида кадмия

Особенности термодинамических свойств элементов необходимы для синтеза и выращивания соединений.

Термодинамические свойства для Cd взяты из базы данных SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [11], следующие:

$$C_p = 22.30 + 0.01213T; \quad 298 < T < 594.2 \text{ К}$$

$$\Delta H_m = 6192 \text{ Дж/моль}$$

$$C_p = 29.71; \quad T > 594.2 \text{ К}$$

$$\text{Cd}_{(тв)}: \Delta S^0_{298} = 51,80 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \quad \text{Cd}_{(г)}: \Delta S^0_{298} = 167,63 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\text{Cd}_{(тв)} \rightarrow \text{Cd}_{(г)}: \Delta H^0_{f, 298} = 111,960 \text{ Дж/моль}.$$

Для Te термодинамические свойства, взятые из той же базы данных, имеют следующие значения:

$$C_p = 24.610 + 0.003217T + 1.678(10^{-6})T^2; \quad 298 < T < 722.65 \text{ К}$$

$$\Delta H_v = 17,489 \text{ Дж/моль}$$

$$C_p = 131.7 - 0.1185T; \quad 722.65 < T < 833 \text{ К}$$

$$C_p = 32.94; \quad T > 833 \text{ К}$$

$$\text{Te}_{(тв)}: \Delta S^0_{298} = 49,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \quad \text{Te}_{2(г)}: \Delta S^0_{298} = 258.66 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\text{Te}_{(тв)} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Te}_{(г)}: \Delta H^0_{f, 298} = 81,031 \text{ Дж/моль}.$$

Температура плавления  $T_{пл}$  для Cd, по данным многих авторов, совпадает и составляет 594,2 К [12 - 14], а температура плавления  $T_{пл}$  для Te лежит в интервале от 718,5 [14] – 722,65 К [13]. По-видимому, это связано с тем, какому составу принадлежит точка вырожденной эвтектики со стороны Te.

Давление насыщенного пара над Cd по данным работы [15] описываются уравнениями:

$$\lg P_{Cd}(\text{атм}) = \begin{cases} -\frac{5808}{T} + 5.956 & (T \leq 594.2 \text{ K}) \\ -\frac{5317}{T} + 5.119 & (T > 594.2 \text{ K}) \end{cases}, \quad (1.1)$$

Давление пара над жидким теллуром описывается следующими уравнениями [16]:

$$\lg P_{Te_2}(\text{атм}) = \begin{cases} -\frac{6258.596}{T} + 5.069289 & (722.65 < T \leq 800 \text{ K}) \\ -\frac{6099.228}{T} + 4.86994 & (800 < T \leq 921.6 \text{ K}) \\ -\frac{5960.2}{T} + 4.7191 & (921.6 < T \leq 1142.5 \text{ K}) \\ -\frac{587.37}{T} + 4.64666 & (1142.5 < T \leq 1434.7 \text{ K}) \end{cases}, \quad (1.2)$$

В более поздней своей работе [13] для того же интервала температур автор приводит одно усредненное уравнение:

$$\log_{10} P (\text{атм}) = 4.3985 - \frac{5267.68}{T} - \frac{368192.2}{T^2}, \quad (722.65 < T < 1434 \text{ K}) \quad (1.3)$$

Данные отличаются от результатов работ, рассмотренных ниже. Это можно объяснить тем, что значения  $P_{Te_2}$  были получены для пара равновесного с CdTe не конгруэнтно сублимирующегося состава.

Зависимость общего давления пара над CdTe стехиометрического состава в интервале 822 – 1197 К по данным работы [17] имеет вид:

$$\lg P, \text{ мм. рт. ст.} = -\frac{10030}{T} + 9,74, \quad (1.4)$$

Состав пара над CdTe по данным масс - спектрометрических исследований [17] при 1100 К представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Состав пара над CdTe при 1100 К

Компонент	Cd	Te <sub>2</sub>	Te <sub>3</sub>	CdTe	Te <sub>4</sub>	Te <sub>5</sub>	Te <sub>6</sub>
Концентрация в паре, ат. %	66,6	33,3	10 <sup>-1</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-4</sup>

В Таблице 1.4 приведены рассчитанные по экспериментальным данным парциальные термодинамические функции Cd в твердом CdTe.

Таблица 1.4. Парциальные термодинамические функции Cd над CdTe при высоких температурах [18]

Состав, вес. % Te	Интервал температур, Т, К	Энтальпия, $\Delta H^\circ_{Cd}$ , кДж/моль	Энтропия, $\Delta S^\circ_{Cd}$ , Дж/(моль·град)
Состав	двухфазной	области	(CdTe + Cd)
52,2	1073-1216	-100,981	-97,270
52,2	1216-1286	-53,287	-58,040
52,2	1286-1318	85,195	49,618
Состав	двухфазной	области	(CdTe + Te)
55	1068-1189	-249,340	-161,251
55	1189-1263	-312,469	-214,371
55	1263-1320	-400,078	-283,721

С помощью метода закалки равновесной паровой фазы были измерены парциальные давления пара обоих компонентов и были получены следующие аналитические зависимости для интервала температур 1047 - 1309 К [19]:

$$\lg P_{Cd} = -\frac{(10265 \pm 958)}{T} + (11,845 \pm 0,787), \quad (1.5)$$

$$\lg P_{Te_2} = -\frac{(10244 \pm 483)}{T} + (11,575 \pm 0,414), \quad (1.6)$$

Методом концентрационной Э.Д.С.(электродвижущая сила) автору [19] удалось расширить диапазон измерения статических методов по определению парциальных давлений пара, что дало возможность вывести температурные зависимости парциального давления кадмия  $p_{Cd}$  (Па) над теллуридом кадмия при температурах, близких к температуре плавления соединения:

$$\lg P_{Cd} = -\frac{(13735 \pm 101)}{T} + (14,739 \pm 0,090), \quad T = 1161 - 1313 \text{ K} \quad (1.7)$$

$$\lg P_{Cd} = -\frac{(50118 \pm 1926)}{T} + (42,452 \pm 1,148), \quad T = 1313 - 1352 \text{ K} \quad (1.8)$$

$$\lg P_{Cd} = -\frac{(6527 \pm 81)}{T} + (9,852 \pm 0,061), \quad T = 1352 - 1398 \text{ K} \quad (1.9)$$

Теплоемкость  $C_p$ , не менее важная термодинамическая характеристика вещества, для CdTe измеряется различными методами: в области низких температур - методом адиабатической калориметрии; в области средних температур – дифференциальной сканирующей калориметрии (наиболее предпочтительный метод), плоских температурных волн и импульсного нагрева; в области высоких температур чаще всего определяется непрямой методом сброса.

В работе [14] для интервала температур от 298,15 до 1373 К методом калориметрией была получена следующая зависимость:

$$C_p = 47,2 + 10,81 \cdot 10^{-3}T - 0,49 \cdot (10^{-5})T^2, \quad (1.10)$$

В работе [12] для анализа экспериментально полученных распределений теплоемкости CdTe в зависимости от температуры применен модифицированный метод Шомейта и получено аппроксимирующее уравнение в интервале от 298,15 К до 1365 К:

$$C_p = 50,28 + 6,22 \cdot 10^{-3}T - 1,853428 \cdot (10^{-5})T^2, \quad (1.11)$$

Автор работы [13] усреднив данные работ [12 и 14], вывел следующее уравнение:

$$C_p = 48,740 + 8,515 \cdot 10^{-3}T - 1,171 \cdot (10^{-5})T^2, \quad (1.12)$$

Однако если при 298, 15 К  $C_p$  примерно  $50 \pm 0,5$  Дж/ моль, то при 1365 К эти значения 58,7 [12], 62,0 [14] и 70 Дж/моль [13].

В таблице 1.5 представлены основные термодинамические параметры теллурида кадмия стехиометрического состава.

Таблица 1.5. Термодинамические свойства CdTe

Источники	[20]	[13, 15]	[14]
Параметр			
$\Delta H_{f,298}^\circ$ , кДж/моль	-98,3	-100,7	-110,9
$\Delta H_{f,773}^\circ$ , кДж/моль	-	-	-138,3
$\Delta S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	93,3	95,4	93,3
$\Delta H_m$ , Дж/моль	43,9	50,3	43,4
$T_{пл.}$ , К	1365	1365	1372

В работе [14] изменение свободной энергии Гиббса при образовании CdTe, в интервале 298,15 – 1373, дается как:

$$G_{S,CdTeTv}^0 \text{ (Дж/моль)} = a + bT + c\ln(T) + dT^2 + eT^3 + f/T, \quad (1.13)$$

где:

a	b	c	d	e	f
-125574.2	226.389	-47.20	-0.00540	0	24500

### 1.3. Фазовые переходы в системе Cd – Te

Изучение фазовых переходов в CdTe сопряжено с преодолением больших трудностей. Как выяснилось, данные превращения характеризуются невысокими энергиями, намного меньше 1 кДж/моль. Полиморфные переходы сравнительно легко обнаружить, когда их энергии составляют величины порядка кДж/моль и больше. Однако когда переход протекает при высокой температуре, а его энергия исчисляется в Дж/моль, то «заморозить» высокотемпературную фазу для ее идентификации практически невозможно. Поэтому для CdTe до сих пор никому не удалось обнаружить вюрцитную модификацию путем закалки препаратов от высокотемпературного равновесия. Таким образом, для получения полной и надежной информации о фазовых переходах в CdTe потребуется применение методов с учетом специфики свойств соединения.

Первая работа [21], которая была посвящена исследованию давления пара над CdTe методом электродвижущих сил (Э.Д.С.), проводилась при низких температурах в негерметичной гальванической ячейке и дала первые данные о наличии фазового перехода (при 1030 К) в CdTe. В работе [18], измеряя парциальные термодинамические свойства кадмия в CdTe методом Э.Д.С. при высоких температурах (1073 – 1330 К), на зависимостях Э.Д.С. от температуры, было получено по два излома, которые указывали на наличие в CdTe двух фазовых превращений. Для первого превращения она изменяется от 1189 – 1216 К, а для второго от 1263 – 1286 К. Позже в работе [19] авторы применили в качестве электрода сравнения сплав CdSb, что позволило снизить давление пара Cd в ячейке

более чем на порядок и решить проблему измерения давления Cd над CdTe при высоких температурах, близких к температуре плавления соединения. Получив возможность расширить температурный интервал вплоть до температуры плавления, авторам удалось зафиксировать ранее неизвестный высокотемпературный фазовый переход при 1313 К. Температурная зависимость полученная методом Э.Д.С., хорошо согласуется с зависимостью, полученной путем закалки равновесной паровой фазы, причем температуры обнаруженного твердофазного превращения согласуются в пределах 4 К.

Не менее сложной задачей является регистрация такого перехода методом дифференциального термического анализа (ДТА), наиболее часто применяемого для обнаружения фазовых переходов. В работе [22] методом ДТА был обнаружен пик при сравнительно невысокой температуре  $T = 1030$  К. В работе [23] авторы использовали два метода для выявления высокотемпературных полиморфных модификаций CdTe. Первый метод - ДТА при контролируемых парциальных давлениях и второй метод для выявления фазовых переходов заключался в анализе диффузии In в кристалле CdTe. Косвенным подтверждением существования в CdTe переходов первого рода может служить поведение примеси при ее диффузии в материале. Известно, что в бинарных соединениях переходы первого рода протекают через двухфазное состояние [3]. Наличие в кристалле сосуществующих фаз приводит к увеличению скорости диффузии примесей [24], которое обусловлено наличием повышенных напряжений и, соответственно, повышенной дефектностью решетки. Первым методом (ДТА) были обнаружены слабые тепловые эффекты при  $T = 1230 - 1250$  К и  $T = 1275 - 1290$  К лишь при нагреве порошкообразных образцов. При охлаждении образцов после их расплавления тепловые эффекты не обнаруживались. Вторым методом на температурной зависимости эффективного коэффициента распределения индия в CdTe при температурах 1210 и 1283 К, было обнаружено пикообразное увеличение эффективных коэффициентов диффузии, обусловленное механическими напряжениями в кристалле, которые возникают при фазовых переходах первого

рода [24]. Ширина основания пика диффузии соответствует 2-3 К и характеризует температурный интервал области существования двух фаз в твердом CdTe.

В работе [25] для подтверждения существования фазовых переходов был выбран метод дилатометрии (изучение температурной зависимости путем исследования термического расширения). Высокая летучесть и токсичность паров соединений CdTe затрудняет применение стандартных дилатометров, использующих, как правило, открытые системы. Для измерения температур фазовых переходов была разработана специальная установка, позволяющая осуществлять измерения в запаянной кварцевой ампуле при контролируемом давлении пара летучего компонента. Термическое расширение образца CdTe исследовали в интервале температур 773 – 1323 К. Суть измерений сводилась к пошаговому изменению температуры исследуемого образца и фиксированию его относительного удлинения в каждом интервале температур. Время выдержек определялось опытным путем для каждого диапазона температур, как минимально достаточное для входа образца в равновесное состояние.

Скачкообразное изменение длины образца многократно воспроизводилось в интервалах температур 1023 – 1063 К, 1143 – 1163 К и 1268 – 1288 К. При нагреве наблюдалось скачкообразное удлинение образца; при охлаждении – его сокращение. В сериях нагрев-охлаждение наблюдался отчетливый гистерезис, который многократно воспроизводился.

Погрешность измерения удлинения образца  $\Delta L$  для нижней и верхней ветвей составила около 10% от скачка, характеризующего фазовый переход, что подтверждает надежность полученных данных.

Результаты исследования свидетельствуют о существовании фазовых переходов в области высоких температур в CdTe. Температуры переходов в районе 1153 К и 1283 К хорошо согласуются с данными работ [18, 19 и 23], полученными методом Э.Д.С., Д.Т.А и диффузии. Переход, обнаруженный при 1033 К согласуется с данными работы [22], полученными методом Д.Т.А. Две верхние

температуры согласуются с участками ретроградной растворимости Cd и Te на границах области гомогенности. Экстраполяция нижних ветвей границ гомогенности приводит к их пересечению при температуре 1033 К, что совпадает с нижним (четвертым) фазовым переходом.

Следует отметить, что в работе [12] при интерпретации экспериментальных данных теплоемкости и коэффициента термического расширения авторы отмечают, что функция характеристической температуры Дебая для CdTe в широком температурном интервале имеет сложный характер. На их взгляд это говорит о влиянии дефектов различной природы, что было ранее отмечено в работе [26].

Таким образом, наличие в CdTe фазовых переходов не вызывает сомнений. Температуры фазовых переходов, подтверждены различными методами и хорошо согласуются между собой.

#### **1.4. Область гомогенности теллурида кадмия**

Чтобы получить материал с параметрами, требуемыми для их практического применения, лучший способ – контроль за стехиометрией во время роста и пост-ростового охлаждения кристалла, что невозможно сделать без представления о границах области гомогенности соединения. Границы области гомогенности теллурида кадмия исследуются уже более пятидесяти лет и значительное количество работ посвящено данной проблеме. Однако результаты исследований имеют противоречивый характер и каждый автор [27-40] приводит свои очертания границы области существования твердого соединения (Рис.1.2).



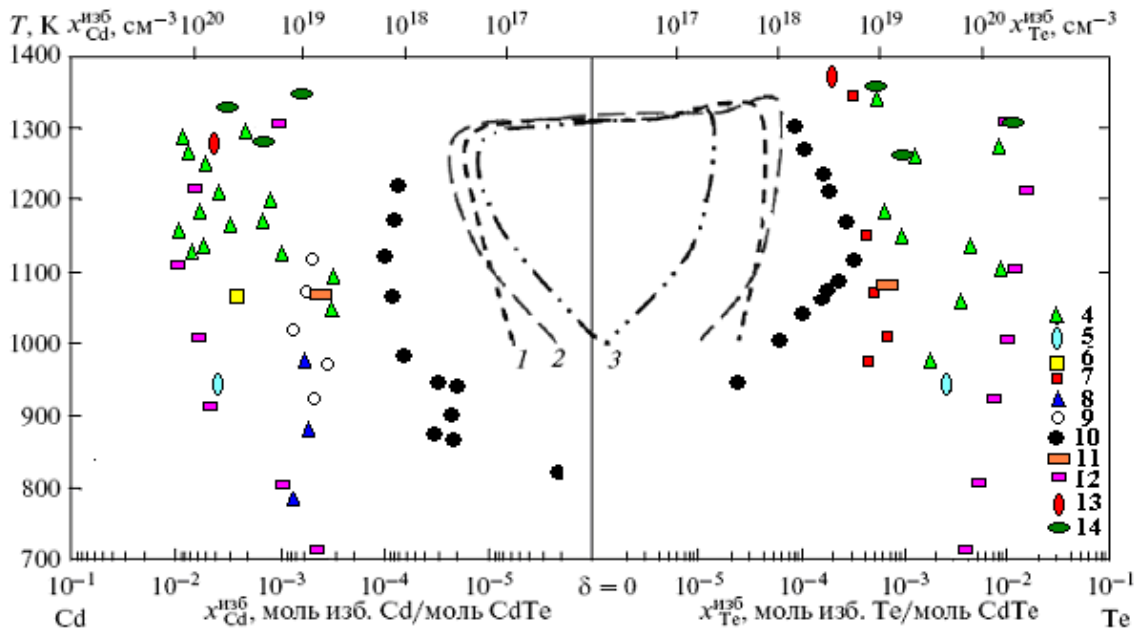


Рис.1.2. Область гомогенности CdTe по данным работ [27] (1), [28] (2), [29] (3), [30] (4), [31] (5), [32] (6), [33] (7), [34] (8), [35] (9), [36] (10), [37] (11), [38] (12), [39] (13), [40] (14)

В работах [27-29, 32, 37, 41-45] границы гомогенности CdTe изучались измерениями электрических свойств. Величина отклонения от стехиометрии приравнивалась к концентрации только электрически активных дефектов. Это привело авторов к заниженным результатам, обусловленным в данном случае процессами компенсации дефектов и зависимостью результатов от примесного состава образцов. Таким образом, эти обстоятельства не позволили авторам определить истинную величину отклонения от стехиометрии, и соответственно, протяженность области гомогенности.

Впервые теоретический анализ процессов, протекающих при фазовых переходах 1-го рода и типы фазовых диаграмм соединений  $A^2B^6$ , отражающие наличие фазовых переходов, был сделан В. Альберсом [3]. На рис.1.3 показан эвтектоидный тип области существования твердого соединения в районе температур, при которых протекает фазовый переход первого рода.

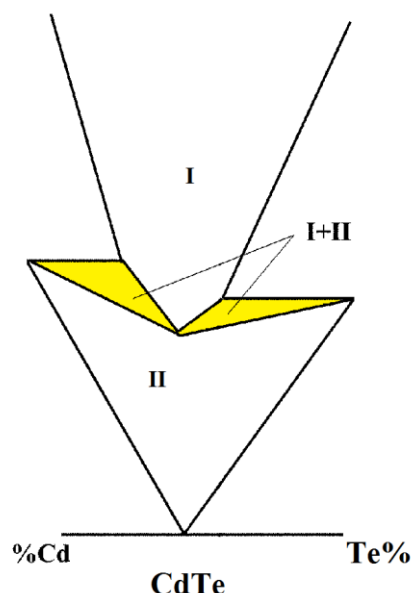


Рис.1.3. Схематическое изображение на диаграмме фрагмента двухфазного состояния в интервале температур фазового перехода

В настоящее время наиболее часто цитируются данные о границах области гомогенности CdTe, полученные методом тензометрического сканирования. Автором опубликовано достаточное количество работ, посвященных исследованию области гомогенности как CdTe, так и CdZnTe. Согласно данным его работ [36, 46-49] область гомогенности CdTe представляет собой плавно огибающую кривую с одним лишь максимумом на теллуровой границе и существование фазовых переходов не установлено. На фазовой диаграмме для температур меньших чем 1000 К большая часть области гомогенности соединения лежит на стороне избытка кадмия, а для температур выше 1000 К смещается на сторону избытка теллура. Максимальная температура плавления соединения отвечает нестехиометрическому составу с избытком теллура ( $T_{\max} = 1365$  К). Стехиометрический CdTe имеет точку плавления ниже, чем  $T_{\max}$  на 41 К ( $T_{\text{плсуб}} = 1324$  К).

По результатам работы [19] было установлено, что конгруэнтная сублимация теллурида кадмия существует до 1309 К. Выше этой температуры этот же образец сублимируется инконгруэнтно. Отношение парциальных давлений  $p_{\text{Cd}}/p_{\text{Te}_2}$  возрастает от 2 до 10 вблизи температуры плавления, а автор работы [46] ошибочно принимает эту точку за температуру плавления конгруэнтно-

сублимирующего состава ( $T_{\text{плсуб}} = 1324 \text{ K}$ ). Это очень важно для применения различных методов выращивания кристаллов. Ведь при выращивании кристаллов CdTe, использование данной конфигурации границы области гомогенности, ведет к получению кристаллов с плохой микроструктурой.

При теоретической проработке данных работы [46], проведенной авторами [50], получено некоторое разногласие экспериментальных и теоретических значений отклонения от стехиометрии, в частности со стороны избытка кадмия. В работе [51] отмечаются ограничения возможности метода статической тензиметрии, для определения области гомогенности CdTe в работе [36]. Также при детальном анализе участка  $p - T$  проекции приведенной в работе [47], автор [51] обнаружил большой разброс экспериментальных данных в области температур 1310-1360 K. Он отмечает, что на  $p_{\text{Te}_2}$ - $T$  проекции в окрестностях температуры 1300 K, наблюдается незначительный излом в поведении линии, соответствующей равновесию кристалл-жидкость-пар, который можно истолковать, как точку неинвариантного равновесия кристалл-жидкость-пар, однако авторы [47] отнесли это к погрешности измерений.

В CdTe наличие фазовых переходов установлено, причем в гомологическом ряду  $\text{MeS} \rightarrow \text{MeSe} \rightarrow \text{MeTe}$  от сульфидов к теллуридам количество этих фазовых переходов возрастает. Вследствие чего плавный ход кривой нарушается. В соответствии с принципами термодинамики граница области гомогенности должна иметь сложный характер. Таким образом, приведенная автором [46] конфигурация границы области гомогенности не является истинной, она находится в противоречии с основными принципами термодинамики и противоречит правилам построения диаграмм.

В работах [26, 53] приведена область гомогенности, построенная по совокупности данных, полученных путем выделения избыточного компонента из соединения в газовую фазу и последующего измерения его концентрации методами аналитической химии, оптической абсорбции пара либо высокотемпературной масс-спектрометрии. Последний метод позволяет работать с образцами, состав которых отвечает границе области гомогенности, т.е. при

достижении равновесия пар – жидкость – кристалл. Ввиду целого ряда преимуществ этого метода, полученные результаты представляются наиболее объективно отражающими характер области существования CdTe.

Данные о предельной растворимости компонентов в CdTe получены масс – спектрометрическим методом [30, 54] и позднее – методом измерения оптической плотности пара [55]. Температуры фазовых переходов на границах области гомогенности определены методом э.д.с. [56, 18] по изломам температурных зависимостей. Температурные интервалы существования двухфазных областей определены с помощью экспериментов по диффузии индия в кристаллах теллурида кадмия [57].

Область гомогенности, построенная по совокупности этих данных (рис. 1.4), существенно отличается от области гомогенности, приведенной автором [46], на которую в основном ссылаются исследователи. Как уже отмечалось выше, область гомогенности построенная им, носит ошибочный характер, поэтому в данной работе использовались данные о границе гомогенности, приведенные автором [26, 53, 58]. Для получения достоверных данных автором [26] были выполнены два необходимых условия: он использовал не зависящие от электрических параметров методы измерения концентрации компонентов в кристалле и проводил измерения параметров через небольшие интервалы температуры. В большинстве работ при определении области гомогенности CdTe и построение  $p - T$  – проекций вблизи CdTe интервалы между экспериментальными точками значительны, и поэтому важные подробности диаграмм не выявлены.

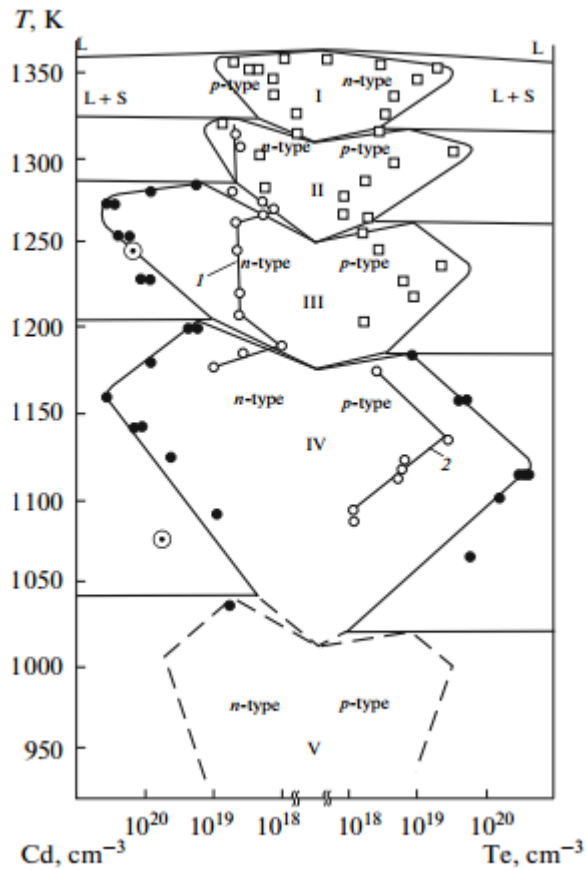


Рис. 1.4. Область гомогенности CdTe [58]

Расчеты дефектной структуры теллурида кадмия на основе квантово-механических и термодинамических представлений о строении вещества, проведенные в 1996-2011 гг., не прояснили ситуацию. Авторы работ [59-70] подтверждали уже известные модели или предлагали на эту роль другие собственные точечные дефекты. Экспериментально определенные и теоретически рассчитанные положения энергетических уровней в ряде работ обнаруживают достаточно большие расхождения. Наличие таких расхождений не может быть объяснено только экспериментальными погрешностями и ограничениями тех или других приближений. Все это объясняется выводом, сделанным в работе [26], что «Каждой высокотемпературной фазе соответствует свой тип собственных дефектов».

## 1.5. Методы выращивания кристаллов CdTe

Технология кристаллов CdTe разрабатывается на протяжении последних десятилетий. CdTe и твердые растворы на его основе являются на сегодняшний день лучшими среди материалов, применяемых для  $\gamma$  – и  $x$  – детекторов, работающих при комнатной температуре. Данные соединения имеют высокий средний атомный номер - оптимизирующий радиационное поглощение, и большую ширину запрещенной зоны, позволяющую применять высокие поля даже при комнатной температуре. Однако массовый выпуск многоэлементных рентгеновских детекторов на основе кристаллов CdTe и CdZnTe возможен при использовании метода их выращивания, обеспечивающего высокий выход (более 50% от объема слитка) крупных однородных монокристаллов с низкой плотностью дислокаций, преципитатов и включений. Строгие требования к регулированию электрических транспортных свойств создают дополнительные проблемы. Необходимо поддерживать очень низкую конечную плотность свободных носителей заряда ( $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-3}$ ), а низкая плотность ловушек носителей зарядов и центров рекомбинации требует очень хорошего контроля за чистотой и стехиометрией материала.

Широкое применение этих материалов в отличии от Si, Ge и GaAs сдерживается из-за термофизических свойств, которые приведены в табл.1.6.

Таблица 1.6. Свойства различных полупроводниковых соединений [4]

Материал	Температура плавления, °C	Теплопроводность, Вт/(см·К)	Критическое напряжение сдвига, МПа	Энергия дефектов упаковки, эрг/см <sup>-2</sup>
Si	1420	0,21	1,85	70
Ge	960	0,17	0,7	63
GaAs	1238	0,07	0,4	48
CdTe	1092	0,01	0,11	10

CdTe - материал, из которого трудно вырастить высококачественные монокристаллы по следующим причинам:

1) низкая теплопроводность, вызывающая трудности регулирования формы фронта кристаллизации из-за рассеяния тепла во время затвердевания расплава [71];

2) поскольку критическое напряжение сдвига низкое [71, 72], дислокации легко создаются тепловым напряжением. По этой причине обычно наблюдаются плотности дислокаций в CdTe выше, чем  $10^6 \text{ см}^{-2}$ .

3) двойники легко образуются, потому что энергия дефектов упаковки очень низкая [73].

Но не только это усложняет технологию получения кристаллов, ухудшая их микроструктуру. Наличие фазовых переходов вызывает трудности при получении кристаллов, выраженные в нестабильности и невоспроизводимости электрофизических свойств, которые сильно зависят от условий, в которых выращивался монокристалл.

Различные методы выращивания кристаллов были исследованы для CdTe и твердых растворов на его основе. По мнению авторов работы [74] получение монокристаллического теллурида кадмия для изготовления детекторов размером 5-10 мм уже вызывает серьезные ростовые проблемы.

Существует несколько технологий, отличающихся как продолжительностью технологического процесса, так и особенностями характеристик получаемых кристаллов. По сути, существует 3 метода в различных модификациях:

- 1) выращивание из паровой фазы;
- 2) выращивание из теллуристого раствора – расплава;
- 3) выращивание из расплава.

Для получения кристаллов детекторного качества, применяют метод выращивания из паровой фазы, в различных вариантах. Методы выращивания из паровой фазы могут быть примерно разделены на незатравочные – метод Пайпера-Полиша (Piper-Polich) [75] и затравочные – метод Маркова-Давыдова (Markov-

Davydov) [76]. Достоинством этого метода [76] является исключение влияния стенок контейнера на рост монокристалла и технология может применяться для любого соединения, которое легко сублимируется ниже температуры точки плавления.

Этим методом были получены кристаллы CdTe [77] диаметром 50 мм, весом 250 – 300 г. и с плотностью дислокаций  $7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ , а также кристаллы CdZnTe [78, 79] диаметром 50 мм с сопротивлением  $8 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Недостатком данного метода является использование монокристаллических затравок, которые дороги и дефицитны. Попытка применить более доступные и дешевые затравки из GaAs приводит к загрязнению CdTe галлием до уровня  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  [74], это приводит к возникновению ловушек электронов (А-центры) и сокращению времени жизни носителей заряда, в результате данный тип кристаллов неприменим для изготовления рентгеновских детекторов. В работе [80] применен метод выращивания монокристаллов CdTe на германиевых монокристаллических затравках диаметром 100 мм. Монокристаллы характеризуются сопротивлением свыше  $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Однако известно, что германий создает в запрещенной зоне CdTe глубокий уровень, поэтому хорошая квантовая эффективность материала была достигнута лишь при энергиях до 40 кэВ и при толщине слоя, не превышающей несколько сотен мкм. Данный метод приводит к получению напряженных кристаллов, с наличием в них теллурических преципитатов [81], а низкие скорости роста приводят к проблемам равновесия дислокаций и формирования межзерновых границ, что является главным недостатком такого способа выращивания.

Несмотря на преимущества метода выращивания из газовой фазы, в большинстве случаев он вряд ли заменит выращивание кристаллов CdTe из жидкой фазы.

Следующим методом выращивания детекторных кристаллов является выращивание из теллурического раствора – расплава. В данной группе основным является метод движущего нагревателя (Traveling Heater Method - THM),



представляет собой вертикальный вариант метода зонной плавки в температурном градиенте.

Использование низких температур при выращивании положительно сказывается на структурном совершенстве и чистоте кристаллов. Однако долгое время (вплоть до 2000 г) не удавалось получить кристалл диаметром больше чем (10 – 32 мм).

В Японии [82] при использовании кристаллизации CdTe из теллурического раствора – расплава (метод ТНМ) были получены монокристаллы диаметром 100 мм, длиной 300 мм и массой 15 кг. Полученные монокристаллы имели однократное распределение с шагом 4 мм по диаметру шайбы величин  $\mu\tau$  (произведение подвижности на время жизни носителей заряда – транспортная характеристика) для электронов  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \pm 5 \%$  и для дырок  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \pm 12 \%$ , что свидетельствует о высокой степени макрогомогенности и высоком уровне чистоты материала. Материал выращивали с целью применения его в приборах, создающих рентгеновское изображение. Однако следует отметить, что данный тип материала характеризуется большим числом теллурических включений. Серьезные проблемы, обусловленные наличием протяженных дефектов в кристаллах CdZnTe, выращенных раствор – расплавленным методом, отмечают также авторы работы [83].

Во Франции появился новый метод выращивания из теллурического раствора-расплава, осуществляемый посредством испарения Te [84, 85]. В этом методе CdTe и CdZnTe легируют как хлором, так и алюминием и используются открытые тигли диаметром от 65 до 300 мм. Полученный крупный поликристалл диаметром 300 мм и толщиной 1-10 мм, характеризуется хорошими транспортными характеристиками:  $\mu\tau_e = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}$  и  $\mu_e = 1020 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , а также высоким сопротивлением ( $10^9 - 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Используя метод ИК-микроскопии, было обнаружено, лишь незначительное количество теллурических преципитатов в кристаллах размером 20 – 25 мкм [84], этим, по-видимому, и объясняется хорошее  $\mu\tau$  полученных кристаллов.

Сами авторы отмечают, что вышеуказанный метод требует многих отработок и оптимизаций. Для промышленного выпуска метод пока не подходит, ввиду того,

что толщина слитка в среднем 4,9 мм, а диаметр кристалла хоть и 300 мм, однако это поликристалл.

Наличие Те преципитатов или включений (вызванных выделением избытка Те в твердой фазе во время охлаждения) и низкие скорости роста относятся к недостаткам метода выращивания из теллурического раствора – расплава.

Наиболее распространенным методом выращивания монокристаллов CdTe и CdZnTe является выращивание из расплава. В данной категории самое большое количество вариантов. Для получения крупных монокристаллов применяют метод Бриджмена и метод Обреимова-Шубникова, который в зарубежной литературе называется методом охлаждения в градиенте температуры (VGF - Vertical Gradient Freezing Method).

Наиболее распространенным способом выращивания кристаллов CdTe и CdZnTe является метод Бриджмена. Это один из способов выращивания кристаллов с применением затравок как в вертикальном, так и в горизонтальном вариантах. Применение затравки при выращивании кристаллов CdTe повышает выход монокристаллических слитков. Однако, использование метода в таком варианте сопровождается экспериментальными трудностями, связанными с осуществлением точной ориентации затравки в ампуле. Кроме того, существует опасность полного расплавления затравки. Это обуславливает потребность повышения осевого градиента температуры, что неблагоприятно влияет на структурные характеристики выращенного кристалла.

При выращивании крупных монокристаллов одной из проблем является регулирование их состава. Рост монокристалла при температуре плавления ниже ее максимального значения приводит к концентрационному переохлаждению расплава, что снижает вероятность его зарождения. Наличие преципитатов и микровключений теллура в кристалле также представляет серьезную проблему, связанную с регулированием состава расплава.

Наиболее распространенный способ фиксирования состава расплава заключается в регулировании температуры кадмиевого резервуара, находящегося в

«холодном» конце ампулы и задающего необходимого парциальное давление паров кадмия. Для достижения желаемых результатов обычно поддерживают постоянной температуру кадмиевого резервуара во время роста кристалла. Температуру выбирают в интервале от 800 до 850 °С. Подробный анализ влияния температуры кадмиевого резервуара на состав и свойства кристаллов CdTe приведен в работе [86]. Однако, применение данного метода возможно лишь при использовании сложных многозонных печей. В этом случае, с увеличением диаметра выращиваемых кристаллов существенно возрастают энергетические затраты, что приводит к повышению стоимости кристаллов.

Стандартный и модифицированный варианты метода Бриджмена, как правило, не обеспечивают стабильно высокого выхода монокристаллического материала. Известна лишь одна работа [87], с применением модифицированного вертикального метода Бриджмена (MVB), где авторам удалось получить выход кристаллов спектрометрического качества  $> 50\%$ , с удельным сопротивлением в диапазоне  $(2 - 9) \cdot 10^{10}$  Ом · см и высоким произведением подвижности на время жизни электронов до  $1 \times 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/В. Это было достигнуто благодаря добавлению в процессе роста примесей, которые значительно увеличивают время жизни электронов за счет превращения электрически заряженных дефектов в нейтральные. Следует отметить, что наилучшие результаты по произведению подвижности на время жизни для электронов, известные из большинства работ последних лет находятся на уровне порядка  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/В [84 и 2].

Еще одной разновидностью метода Бриджмена является метод направленной кристаллизации под высоким давлением инертного газа - High Pressure Bridgmen (HPB). В работе [89] рост кристалла осуществляли при высоком давлении инертного газа, полагая, что в этих условиях происходит подавление процессов сублимации и испарения, а для получения монокристалла стехиометрического состава достаточно точно взвесить в эквимолярном соотношении компоненты соединения. Однако, как и следовало ожидать, в процессе выращивания кристаллов происходит потеря массы расплава и обеднение кристалла кадмием и,

как следствие, образование в нем преципитатов. Используемое высокое давление, также обуславливает структурное несовершенство, возникающее в процессе роста, и кристалл получается с ячеистой структурой. Метод Бриджмена, осуществляемый при высоком давлении инертного газа, характеризуется еще меньшим выходом монокристаллов, а, кроме того, и низким качеством микроструктуры. Однако у данного метода есть одна очень интересная особенность - не используя компенсации дефектов хлором, этим методом получают полуизолирующие кристаллы.

В заключение нужно отметить, что в практике выращивания монокристаллов часто встречаются материалы, для которых использование классического метода Чохральского затруднительно. Так например, метод Чохральского, позволяющий выращивать крупные бездислокационные монокристаллы кремния и германия, оказался принципиально неприменим к кристаллам теллурида кадмия и твердых растворов на его основе. Причинами являются свойства материала: низкие величины теплопроводности, энергии дефектов упаковки и критическое напряжение сдвига, а также высокая летучесть и инконгруэнтное испарение. При выращивании кристаллов CdTe методом Чохральского, при высоких осевых градиентах температуры (150 – 450 °C/см) [71], не удастся добиться выпуклого фронта кристаллизации. В итоге получается поликристалл с множеством границ зерен и двойников.

## **1.6. Особенности роста монокристаллов CdTe**

Наиболее распространенным способом выращивания кристаллов CdTe является метод Бриджмена. Однако наиболее перспективным, на наш взгляд, позволяющим устранить присущие ему недостатки, является модифицированный метод Обреимова-Шубникова [89], который в зарубежной литературе обычно называется методом охлаждения в градиенте температур (Vertical Gradient Freezing Method – «VGF») [90-94]. Различие между методом Бриджмена и методом

Обреимова-Шубникова состоит в том, что в «Бриджмене» происходит перемещение ампулы с расплавом в градиенте температуры, тогда как в методе Обреимова-Шубникова осуществляется охлаждение расплава в градиенте температуры. Внесение в процесс перемещения ампулы, приводит к нежелательному эффекту, которое может привести к нарушению стабильности роста и, как следствие, к возникновению микронеоднородности и снижению процента выхода монокристалла.

Другой немаловажной проблемой выращивания крупных монокристаллов, является регулирование их состава. Выращивание кристалла при температуре плавления ниже ее максимального значения, приводит к концентрационному переохлаждению расплава, что снижает вероятность его зарождения. Наличие преципитатов и включений (как Cd, так и Te) в кристалле также является негативным фактором, связанным с регулированием состава расплава.

Наиболее распространенный способ фиксирования состава расплава заключается в регулировании температуры кадмиевого резервуара, находящегося в «холодном» конце ампулы и задающего необходимое парциальное давление паров кадмия [93, 94, 39]. Однако применение данного метода возможно лишь при использовании сложных многозонных печей. В других работах используют короткие однозонные печи большого диаметра [91, 92], однако регулирование состава расплава в них не является надежным. Таким образом, модифицированный метод Обреимова-Шубникова с использованием техники самозатравления монокристалла [95, 96] позволяет устранить все выше перечисленные трудности, возникающие при выращивании кристаллов. Принцип техники самозатравления монокристалла заключается в создании условий кристаллизации вне контакта со стенками контейнера, микро- и макроскопические дефекты которых могут инициировать центры зародышеобразования. Схематическое изображение зарождения кристалла, его разрастания по поверхности расплава и последующий рост в направлении ко дну контейнера, показано стрелками на Рис. 1.5.

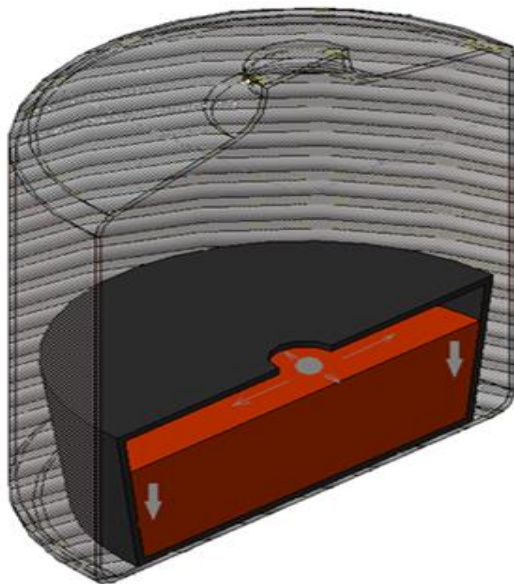


Рис. 1.5. Схематическое изображение зарождение кристалла, его разрастание и последующий рост

Техника самозатравления, заключающаяся в использовании «перевернутого» осевого градиента температуры, обеспечивает направление кристаллизации слитка сверху вниз.

В модифицированном методе Обреимова-Шубникова самозатравление монокристалла обеспечивается тем, что для устранения влияния стенок контейнера, зарождение кристалла должно происходить на чистой поверхности расплава в центральной части контейнера. Зарождение и последующий рост монокристалла в рассмотренной последовательности возможны лишь при наличии небольшого радиального градиента, обеспечивающего холодный центр поверхности расплава и перегрев стенок контейнера. Как было отмечено в работе [96], самозатравление монокристалла по приведенной схеме становится возможным уже при незначительных градиентах температуры. Так как, у CdTe очень низкая величина критического сдвигового напряжения (см. Табл. 1.6), применение малых температурных градиентов является существенным фактором, предотвращающим генерацию большого числа дислокаций на стадии роста кристалла. Соблюдение условий самозатравления при малом радиальном градиенте возможно при наличии отвода тепла лишь исключительно вдоль оси печи. Следовательно, метод Обреимова-Шубникова является единственным пригодным

для реализации техники самозатравления, так как перемещение слитка в менее нагретую зону печи, что является основой метода Бриджмена, принципиально невозможно. Таким образом, технику самозатравления при направленной кристаллизации по Обреимову-Шубникову можно осуществлять в очень простой однозонной печи, что является огромным преимуществом. При выращивании кристаллов очень важно фиксировать состав соединения. Выше указывалось, что обычно для регулирования состава CdTe и твердых растворов применяется кадмиевый резервуар, помещенный в холодный конец ампулы, температура которого определяет состав соединения. Однако такой способ предполагает применение многозонных печей. В связи с этим применяется нетипичный для CdTe метод регулирования состава путем “создания давления ненасыщенного пара летучего компонента” [95, 96].

В данном методе, в соответствии с принципом самозатравления, рост кристалла начинается на свободной поверхности расплава, поэтому осевой градиент температуры, в отличие от большинства процессов вертикальной нормальной кристаллизации, направлен в противоположную сторону, а при выращивании кристаллов должны соблюдаться следующие условия:

- отсутствие на поверхности расплава инородных нерастворимых частиц;
- предотвращение зародышеобразования на стенках контейнера посредством их перегрева на 1-2 °С по сравнению с центром расплава, при диаметре слитка 100 мм;
- дополнительное охлаждение центральной части расплава за счет излучения через отверстие в крышке тигля.

Принимая во внимание возможность переохлаждения расплава, свойственную теллуриду кадмия в период перед зарождением кристалла, и малый радиальный градиент температуры в верхнем слое расплава, можно полагать, что зародыш кристалла, образованный в центре поверхности расплава, с высокой скоростью и необратимо разрастается по всей поверхности, после чего происходит направленная кристаллизация расплава, как показано на Рис. 1.5. В монокристаллических слитках, полученных данным методом, отсутствуют

двойники, обычно присутствующие в кристаллах, получаемых другими методами. Этот факт свидетельствует о том, что на стадии роста кристалла дефекты материала стенок контейнера инициируют процесс двойникования. Благодаря процессу самозатравления в слитках отсутствует поликристалл в начальной части. Наличие такого поликристаллического участка является характерным признаком для большинства кристаллов, выращенных методом нормальной направленной кристаллизации. Особенностью роста монокристаллов данным методом является воспроизводимое затравление монокристаллов в диапазоне парциальных давлений кадмия ( $p_{\text{Cd}} = 5.1 \cdot 10^5 - 3.5 \cdot 10^4$  Па) с ориентацией (111). Поверхность кристалла в начале слитка имеет ориентацию (111)А, а рост кристалла происходит соответственно от поверхности (111)В, ориентация которой сохраняется на конце слитка. Выращивание монокристаллов в плоскости (111) имеет существенное преимущество для производства подложек, так как эта плоскость обычно используется для наиболее распространенного метода жидкостной эпитаксии при получении слоев HgCdTe для ИК-детекторов. Другим преимуществом такой ориентации является более однородное распределение концентрации третьего компонента в плоскости (111), например, в случае добавления цинка, вводимого для согласования параметра решетки при использовании материала в качестве подложек или для увеличения ширины запрещенной зоны в случае применения кристаллов для детекторов ядерного излучения.

Следует отметить, что CdZnTe является бинарным соединением, представляющим собой твердый раствор CdTe + ат.% ZnTe, т.к. Cd и Zn принадлежат к одной группе, а тройные соединения, где все элементы – из различных групп [9].



## Глава 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ И СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ Cd, Zn и Te

### 2.1. Общая характеристика получаемых кристаллов CdTe

К началу выполнения диссертационной работы, нашей научной группой были отработаны методики получения монокристаллов CdTe<Cl>. Полученные кристаллы CdTe по экспериментальным результатам исследований обладали следующими характеристиками:

- кристаллы характеризуются минимальными внутренними напряжениями и хорошим качеством микроструктуры, а именно: отсутствием малоугловых границ, микродвойников, а также плотностью дислокаций порядка  $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  (Рис. 2.1);

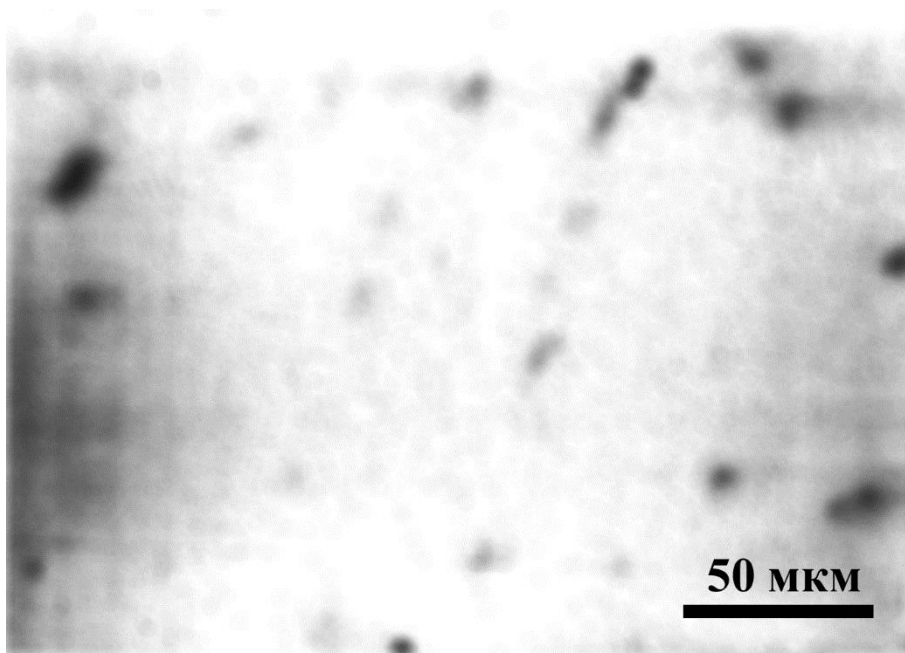


Рис. 2.1. РЭМ – изображение поверхности кристалла CdTe в режиме интегральной катодолуминесценции (КЛ)

- пониженной плотностью Te преципитатов;
- высоким пропусканием более 60 % в диапазоне длин волн 2-25 мкм;
- полушириной кривых качания в пределах 23,5-25 угл. сек. (Рис.2.2);

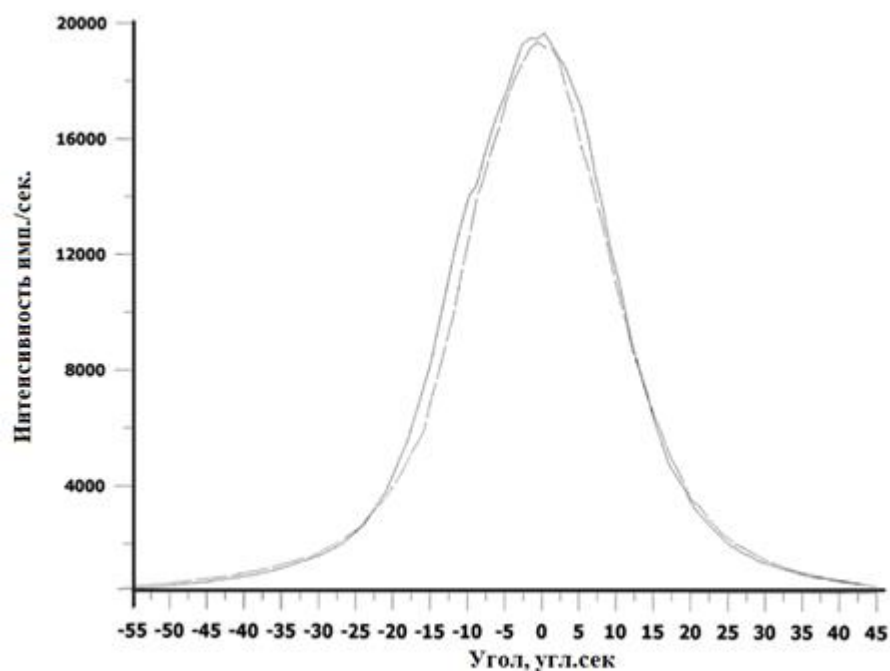


Рис. 2.2. Кривые качания кристаллов CdTe в режимах  $\theta$ - и  $\theta$ -  $2\theta$  сканирования

- удельным сопротивлением в пределах  $5 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$  Ом  $\cdot$  см.

Однако кристаллы CdTe<Cl> не были чувствительны к рентгеновскому излучению. Создание р-п переходов в кристаллах CdTe является технологическим приемом, обеспечивающим снижение темновых токов в детекторах ядерного излучения, благодаря которому возможно повышение рабочих напряжений и тем самым – улучшение характеристик детекторов (разрешения, чувствительной области). Наиболее распространенный путь создания р-п переходов - диффузия примеси из газовой фазы. Созданием на кристалле CdTe р-п перехода, путем диффузионного легирования поверхностного слоя In, удалось получить отклик от излучения источника  $^{241}\text{Am}$  с энергией 59,54 кэВ.

Тем не менее, это процесс трудоемкий и он не гарантирует воспроизводимости равномерного залегания полученных р-п переходов (рис. 2.3). Кроме того, диффузионный отжиг получаемого материала, может привести к его раскомпенсации и, соответственно, к потере им полуизолирующих свойств.

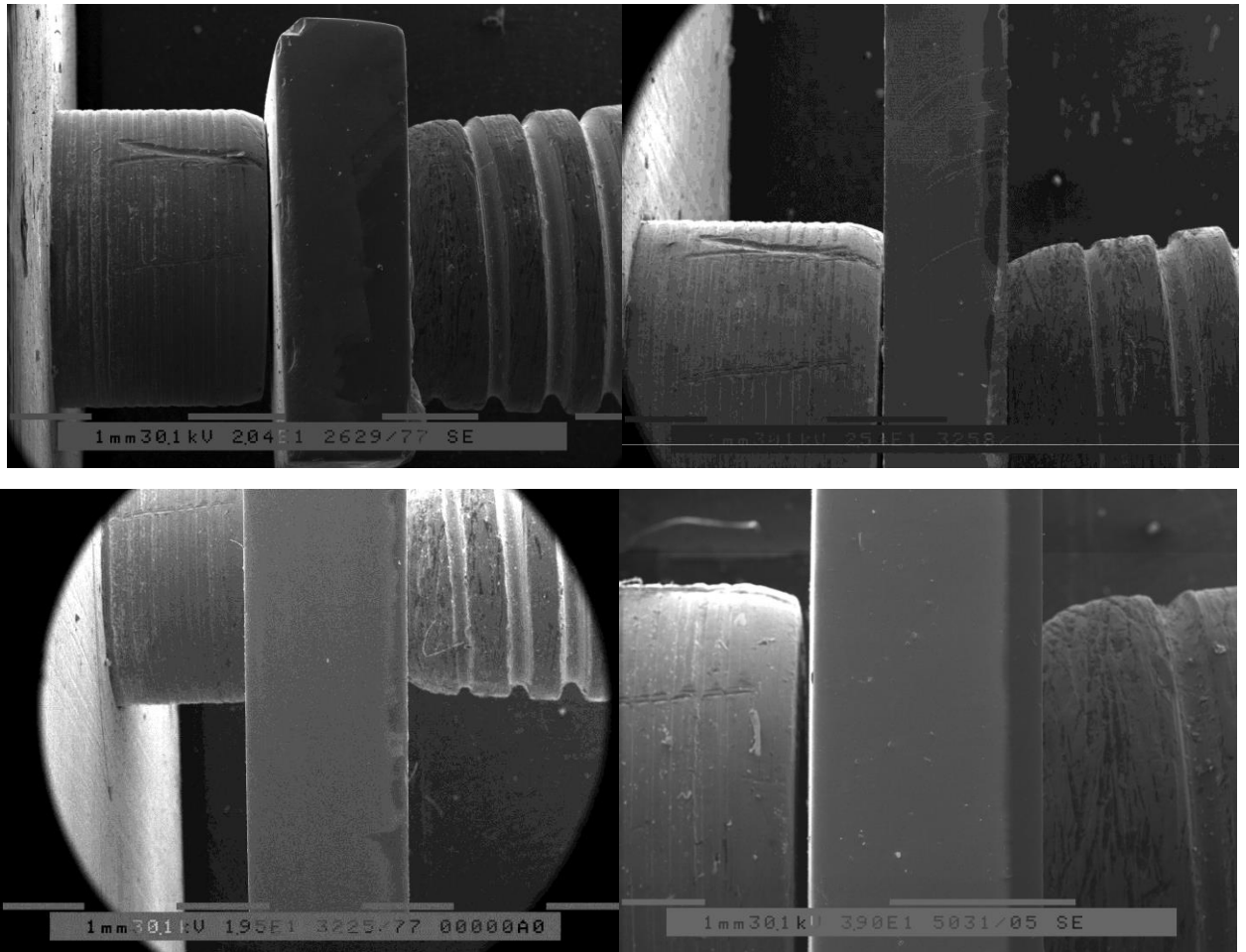


Рис.2.3. РЭМ -изображение профиля залегания p-n переходов

Поэтому и была поставлена задача получения качественных монокристаллов CdTe и CdZnTe с улучшенной микроструктурой и чувствительностью к рентгеновскому излучению. Для решения данной задачи было необходимо повысить чистоту исходных компонентов.

## 2.2 Определение условий повышения эффективности и степени очистки Cd, Zn и Te

### 2.2.1 Анализ методик очистки Cd, Zn и Te

Получение веществ высокой чистоты является актуальной задачей для различных отраслей науки и техники, и прежде всего для полупроводниковой техники [97- 115].

Анализ научно – технической литературы [98-115] относительно процессов очистки позволяет заключить, что подобные исследования актуальны и необходимы.

Для изготовления высококачественных детекторов уровень загрязненности исходных компонентов не должен превышать нескольких ppm. Качество детекторных монокристаллов определяется временем жизни и подвижностью неравновесных носителей заряда, которые во многом зависят от чистоты используемых для синтеза чистых компонентов. Ввиду того, что в последнее время для изготовления детекторов чаще используется твердый раствор  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , а не чистый теллурид кадмия, целесообразно проводить очистку исходных элементарных компонентов Cd, Zn и Te. Концентрация радиоактивных элементов также должна быть как можно меньше для снижения фона детектора. Поэтому для синтеза кристаллов требуются высокочистые компоненты Cd, Zn и Te со степенью чистоты 6N - 7N (99,9999- 99,99999 %).

В настоящее время в РФ в промышленных масштабах не выпускаются требуемой чистоты Cd, Zn и Te для полупроводниковой техники. Единственный завод чистых металлов, работавший в СССР по выпуску данных металлов, находится в настоящее время в Украине. За рубежом чистые компоненты имеют высокие цены (от 700 ÷ 1300 \$ за 1 кг.) и при этом не всегда отвечают требуемому качеству. Анализ загрязненности исходных компонентов, приобретенных за рубежом показал (см. приложение 1), что концентрация примесей в десятки, а иногда и в сотни раз превышают требования к материалу. Следует отметить, что в силу стратегического характера изделий, выращиваемых с применением данных высокочистых материалов, монокристаллы CdTe и CdZnTe, относятся к товарам двойного назначения, подпадающим под эмбарго.

Достижение высокой степени чистоты Cd, Zn и Te по широкому ряду примесных элементов возможно при использовании различных методов очистки, наиболее распространенные из которых: дистилляция, ректификация, зонная плавка. Каждый из этих методов является сложным по техническому и технологическому исполнению [98-115].

Создание отечественных, импортозамещающих методик получения высокочистых материалов является одной из актуальных задач для преодоления отставания в области высокотехнологичных инновационных продуктов.

В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных различным аспектам очистки Cd, Zn и Te. Наибольшее распространение получили кристаллизационные методы и методы, основанные на переносе через газовую фазу. С их помощью можно добиться низкой концентрации большинства электроактивных примесей. Однако содержание газообразных примесей (H, N, O, C, Cl, F и S) в них после очистки, как правило, не приводится.

В работе [98] и [99] представлен сублимационный метод очистки соединений  $A^2B^6$  в квазизамкнутой системе. Преимущества данных методов заключаются в использовании криогенной откачки, что позволяет произвести глубокую очистку от газовой примеси, также очистка проводится многостадийно в одном цикле, что приводит к выигрышу во времени вследствие отсутствия затрат на перезагрузку, предварительную откачку и удаление газовых примесей из материала, а в работе [98] приваривании контейнера для сбора очищенного материала. Отметим, что метод [98] применим только для конгруэнтно сублимирующего состава, т.е. данный метод очистки применим лишь для кристаллов, выращенных парофазным методом. Экспериментально подтверждена эффективность очистки, однако, в обоих случаях конструкция установки сложна в техническом исполнении и метод реализуется для соединений.

Авторами работы [100] впервые предложено использовать для повышения чистоты кадмия введение дополнительного количества CdO для создания на поверхности расплава перед дистилляцией слоя оксида кадмия. По результатам, приведенным в работе, показано, что данный метод позволяет очистить материал от значительного числа примесей металлов. Авторами не описаны ни температура процесса, ни сама установка. Эту идею попытались воспроизвести авторы работ [101, 102], а позже и авторы работы [103]. Авторы работ [101, 102] в отличие от [100] использовали данный подход не только для Cd, но и Zn, и Te. В работах [101,

102] приводятся: схема установки, параметры процесса и экспериментальные результаты очищенного материала. Установка для дистилляции состоит из горизонтальной кварцевой трубы, покрытой углеродной пленкой и связанной с вакуумной системой, в которую помещена герметичная кварцевая трубка, состоящая из 3-х зон одинаковой длины. Авторы указывают эти зоны, как предназначенные для: 1-я зона - испарения образца с добавлением CdO, 2-я зона – конденсация очищенного материала и 3-я зона – улавливание отходов. Контейнерный материал выполнен из графита. На завершающем этапе авторы проводят направленную кристаллизацию в зоне конденсации для получения монокристалла. Реализации методики работы [100] в данном исполнении не представляется возможной по следующим причинам: 1 – авторы указывают в работе, что пленка CdO удаляется с поверхности расплава во время процесса, т.е. происходит загрязнение этой же самой пленкой очищенного материала – ампула герметична; 2 – ампула герметична, следовательно, требуются высокие температуры для проведения процесса дистилляции, этим объясняется, что пленка удаляется в процессе очистки, следовательно, происходит загрязнение очищаемого материала и 3 – на завершающем этапе происходит направленная кристаллизация в зоне конденсации, эта зона находится между зоной испарения очищаемого материала и зоной улавливающей отходы, т.е при нагреве зоны конденсации для направленной кристаллизации, с обеих сторон очищенный материал будет загрязняться примесями. Оценить эффективность процесса по приведенным результатам сложно, так как результаты приведены только по 13 примесям, кроме того, пределы обнаружения анализируемых примесей низкие, что также отмечается в работе [103]. Потери материала в процессе очистки примерно 40%.

Методика [100 и 101, 102] продолжена в работе [103]. Конструкция установки более сложная, выполнена в вертикальном исполнении. Прототипом данной конструкции служит установка в работе [104]. В конструкции используются детали: стальная реторта, медная охлаждающая рубашка и графитовые тигли, поскольку у авторов работы кварцевые трубки разрывались во время циклов нагрев/охлаждение. Процесс происходит в динамическом вакууме по

следующей схеме: фильтруют Cd для удаления избытка оксидов (смена 1-го верхнего графитового тигля), затем окисляют Cd потоком кислорода в течение 30 минут, после этого при температуре  $T = T_{плCd} - 50 \text{ }^\circ\text{C}$  удаляют примеси с высоким давлением паров (смена 2-го верхнего графитового тигля), заменив 3-й графитовый тигль процесс проводят при  $T = T_{плCd} + 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , через 2 часа охлаждают до комнатной температуры и промывают в потоке инертного газа (Ar), открывают реторту и удаляют дистиллят, на этом первый этап дистилляции был завершен. Авторы [103] также экспериментально подтверждают толщину CdO пленки (0,001мм), которую авторы работы [101] определили расчетным путем. Авторами работы были получены следующие результаты: по 60 примесным элементам чистота Cd составляет 99,999 ат. %; показана эффективность очистки от трудноотделяемой примеси Zn в Cd, а также значительное снижение в присутствии оксидной пленки, таких примесей как C, N и O. Сложно оценить потери материала во время процесса, так как авторами такие данные не приводятся.

Показана эффективность четырехкратной очистки Te [105] при температурах процесса дистилляции ( $T = 510 - 540 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и криогенной откачке в условиях динамического высокого вакуума, что приводит к удалению газовых примесей в очищаемом материале. Ограничения метода состоят в количестве загрузки очищаемого материала (максимум 100 г) и очень сложной конструкции установки.

Длительное время авторы работ [107-115] разрабатывают и усовершенствуют различные методы по получению высокочистых марок Cd, Zn, Te и др. Часть работ посвящена следующему: расчетам по влиянию глубины и чистоты вакуума на степень очистки и в сочетании нескольких методов в едином цикле [110, 112, 113]; классификации поведения примесей в соответствии с расположением их в периодической системе элементов [109, 114]; термодинамическим свойствам примеси [107 - 111, 113]; исследованию сорбционных свойств ряда химических активных металлов и соединений для подбора геттерного фильтра [107, 108, 115], которые в дальнейшем учитывались при постановке и проведении экспериментальных исследований. Очистку осуществляют методом дистилляции с применением геттерного фильтра Zr-Fe [107, 108]. Детали устройств, находящиеся

в контакте с металлом изготовлены из графита, процесс проходит в квазизамкнутой системе. Температура дистиллируемого материала находится в диапазоне  $T = T_{пл} + (60-100) \text{ }^\circ\text{C}$ . В работе [108] авторы оценивают устойчивость оксидов, карбидов и нитридов с основой (очищаемый материал) при изменении температуры и степени вакуума на основе термодинамических свойств. Приведены данные эффективности очистки от газообразующих примесей O, N и C с применением геттерного фильтра. В исходном Cd общее содержание газообразующих примесей (O, N, C) составляет  $7 \cdot 10^{-3}$  масс.%, а после проведенного эксперимента  $3 \cdot 10^{-4}$  масс.% (для исходного Zn  $1,25 \cdot 10^{-2}$  масс.% и  $3 \cdot 10^{-4}$  масс.% после очистки). В работе [107] приводится примесный состав Cd и Zn в сочетании трех методов анализа, что приводит к достаточно объективной оценке их чистоты, однако данные приводятся только по 12 примесям. Потери материала составляют 4 %.

Исследуя возможности загрязнения CdTe примесями, диффундирующими из стенок кварцевых ампул, применив масс-спектрометрический метод анализа, автор установил [117], что несмотря на графитизацию ампулы, примеси проникают в материал. Было отмечено, что слой углерода не предотвращает диффузию примесей из кварца, а неизбежно приводит к значительному загрязнению материала углеродом. В работе [116] также проводили выращивание CdTe в графитизированных ампулах. Масс-спектрометрический анализ выращенного материала показал, что содержание в нем углерода превышает  $10^{-3}$  %. Использование графитовых контейнеров в процессе не исключает дополнительного загрязнения углеродом и углеродосодержащими соединениями, а также кремнием и кислородом.

На основе проведенного анализа были выбраны оптимальные температурные и вакуумные условия проведения процессов глубокой очистки от примесей (включая газообразные примеси) и материал деталей устройства.



### 2.3. Усовершенствование методики глубокой очистки Cd, Zn и Te

В работе предложена схема лабораторной установки (Рис. 2.3а) многостадийной вакуумной дистилляции Cd, Zn и Te, разработанная в СКБ Института Кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, лишенная перечисленных выше недостатков [А1].



Рис. 2.4а. Установка многостадийной вакуумной дистилляции в процессе

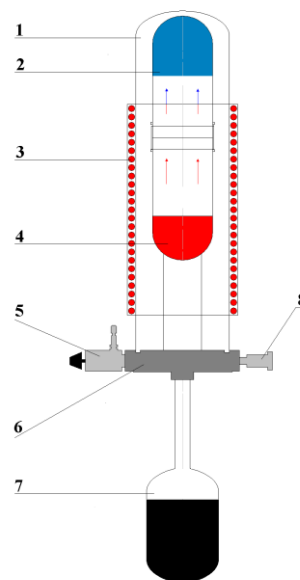


Рис. 2.4б. Схематическое изображение установки

В качестве объектов исследования использовали материалы кадмий (марок: КД – 0 (99,96%)); цинк (марки ЧДА (98%)) и теллур (марки Т – А1 (99,96%)). Очистку данных веществ проводили методом многостадийной вакуумной дистилляции на лабораторной установке. Схематическое изображение установки приведено на рис. 2.3б. Установка состоит из вакуумной реторты (1) диаметром 65 мм и длиной 1000 мм, внутри которой на подставке находятся две соединенные между собой ампулы (все эти детали изготовлены из кварца). В нижнюю ампулу закладывается исходный материал (4), а верхняя оставляется пустой, для сбора конденсата очищаемого материала (2). Реторта с кварцевой оснасткой помещается на металлический фланец (6), соединенный с вакуумным откачным постом через запорный вентиль (5), насос (7), поддерживает динамический вакуум в течение

всего процесса. Контроль вакуума осуществляется посредством термопарной лампы (8). Необходимая температура обеспечивается посредством трубчатой печи сопротивления (3).

Дистилляцию проводили в квазизамкнутом объеме в динамическом вакууме  $10^{-5}$  Па. Температура дистиллируемого материала находится вблизи точки плавления очищаемого вещества (для кадмия  $T = 325$  °С, цинка  $T = 425$  °С и теллура  $T = 455$  °С). В этом и заключается принципиальное отличие метода дистилляции использованного в данной работе. Вследствие того, что процесс дистилляции происходил при температурах плавления материала, а не температурах испарения, не происходило подплавления оксидной пленки и последующего загрязнения очищаемого материала. При этом температуру в зоне испарения поддерживали постоянной, а верхняя часть реторты находилась при пониженной температуре. Подобная конструкция обеспечивает конденсацию испаряемого вещества в верхней ампуле. С целью предотвращения загрязнения очищаемых компонентов углеводородами масляных насосов применялась криогенная откачка, которая приводит к удалению газовых примесей в очищаемом материале. Количество однократных дистилляций до полной отгонки основы, достигало от 3 до 4 раз.

Особенность метода (Рис. 2.5) заключается в сочетании процесса дистилляции и использовании оксидной пленки на поверхности металла, которая появляется при плавлении очищаемых металлов (Cd, Zn или Te)

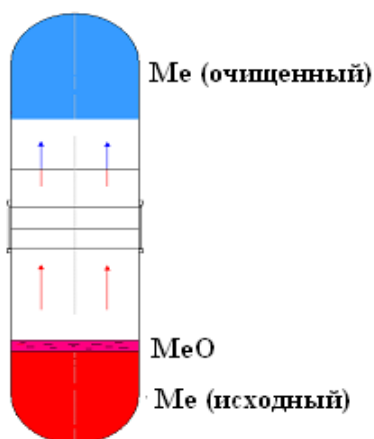


Рис. 2.5. Схематическое изображение распределения фаз в процессе дистилляции

благодаря естественному содержанию в них кислорода. Оксидная пленка служит хорошим коллектором оксидов примесей, образующихся в силу их большего сродства к кислороду по сравнению с металлами, за счет чего и протекает обменная реакция:



где:  $\text{Me}_A$  и  $\text{Me}_B$  – элементы основного и примесного компонента соответственно (где В могут быть примеси таких металлов как: Li, Na, K, Ca, Mg, Al, In и др.). За счет того, что оксиды примеси практически нелетучи ( $P_{\text{Me}}$  превышает  $P_{\text{MeO}}$  на несколько порядков, коэффициенты разделения  $P_{\text{Me}}/P_{\text{MeO}} \gg 1$ ), они задерживаются этой оксидной пленкой CdO, ZnO, TeO<sub>2</sub>. Атомы кадмия, цинка и теллура собираются в холодном конце ампулы в виде конденсата. На рисунках 2.6а и 2.6б показаны конденсаты очищенных Te и Cd, соответственно.

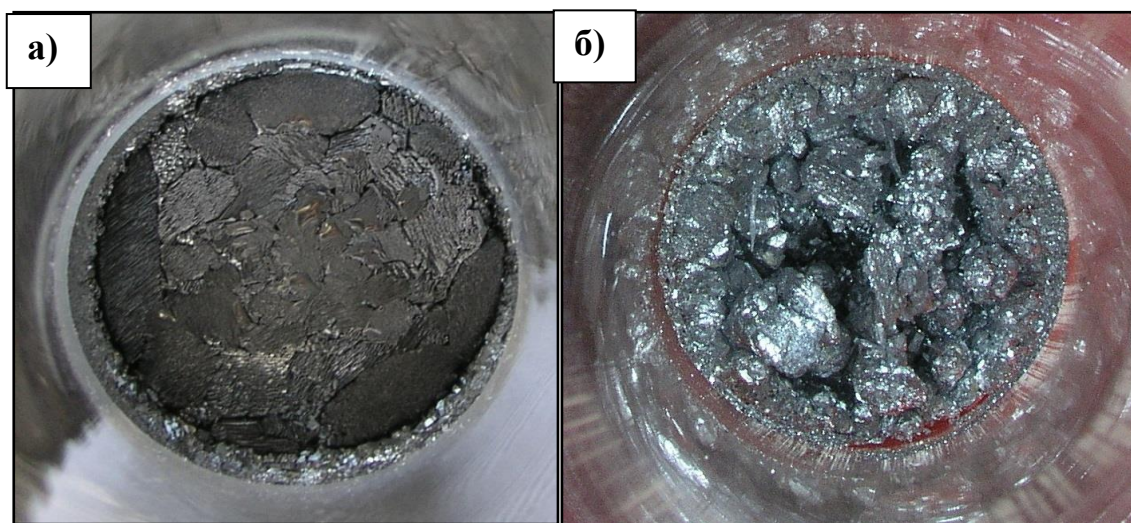


Рис. 2.6. Конденсат очищенных Te (а) и Cd (б) после 1-ой стадии дистилляции

Образцы представляют собой «сухой» кубовый остаток после дистилляции Zn, Cd или Te, находящийся на дне кварцевой ампулы, как показано на рисунке 2.7. Сухой остаток представляет собой оксиды основы (ZnO, CdO или TeO<sub>2</sub>) массой от нескольких граммов до десятков микрограммов (потери в процессе очистки от

массы исходных компонентов не более 1 масс.%) в зависимости от содержания в исходных металлах кислорода. Предполагаемый подход позволил создать технологию практически безотходной глубокой очистки сырья, которая позволила решить проблемы связанные с процессом безопасного получения компонентов.



Рис. 2.7. Фотографии кубового остатка после дистилляции

Чистоту исходных и конечных продуктов оценивали по содержанию примесей в соответствующих кубовых остатках. Для анализа были применены масс – спектральный анализ с индуктивно – связанной плазмой (MS) на спектрометре Elan-6100 (“Perkin-Elmer”, США) и атомно – эмиссионный анализ с индуктивно – связанной плазмой (AES) на спектрометре Optima-4300 DV (“Perkin-Elmer”, США). Сочетание двух методов анализа позволяет определять в исходных компонентах до 64 примесей металлов, что приводит к достаточно объективной оценке их чистоты. Анализы проб выполнены во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья (ВИМС).

Данные о составе образцов после одной и трех дистилляций представлены в таблице 2.1 (для Cd), 2.2 (для Zn) и 2.3 (для Te).

Для сравнения в приложении 1 таблица 1, приведены данные по составу Te марки 6N производства американской фирмы Alfa Aesar. Анализы проб выполнены во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья.

Таблица 2.1. Данные по содержанию примесей в Cd

Элемент	Символ	Cd	
		Содержание примеси после 1-ой стадии дистилляции материале, масс.%	Содержание примеси в материале после 3-х стадий дистилляции, масс.%
Бор	B	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Натрий	Na	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Магний	Mg	$0,2 \cdot 10^{-6}$	-
Фосфор	P	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$< 2,2 \cdot 10^{-8}$
Сера	S	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$
Калий	K	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$< 1,8 \cdot 10^{-8}$
Кальций	Ca	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Железо	Fe	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$
Никель	Ni	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Медь	Cu	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$
Цинк	Zn	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$
Серебро	Ag	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Кадмий	Cd	- (64 000 мкг)	- (240 мкг)
Сурьма	Sb	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Теллур	Te	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Таллий	Tl	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Свинец	Pb	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-8}$
Висмут	Bi	$0,6 \cdot 10^{-7}$	-

Таблица 2.2. Данные по содержанию примесей в Zn

Элемент	Символ	Zn	
		Содержание примеси после 1-ой стадии дистилляции материале, масс.%	Содержание примеси в материале после 3-х стадий дистилляции, масс.%
Литий	Li	$0,3 \cdot 10^{-7}$	-
Натрий	Na	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Магний	Mg	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
Алюминий	Al	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
Сера	S	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Кальций	Ca	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Титан	Ti	$0,5 \cdot 10^{-7}$	-
Марганец	Mn	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-8}$
Железо	Fe	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$
Кобальт	Co	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-8}$
Никель	Ni	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$< 6 \cdot 10^{-8}$
Медь	Cu	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Цинк	Zn	- (3700 мкг)	- (27 мкг)
Мышьяк	As	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$
Стронций	Sr	$3,6 \cdot 10^{-7}$	-
Молибден	Mo	$1,7 \cdot 10^{-7}$	-
Серебро	Ag	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
Олово	Sn	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Сурьма	Sb	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
Барий	Ba	$5,4 \cdot 10^{-7}$	-

Таблица 2.3. Данные по содержанию примесей в Те

Элемент	Символ	Те	
		Содержание примеси после 1-ой стадии дистилляции материале, масс.%	Содержание примеси в материале после 3-х стадий дистилляции, масс.%
Бор	B	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Натрий	Na	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-8}$
Магний	Mg	$6,6 \cdot 10^{-7}$	-
Фосфор	P	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$< 2,2 \cdot 10^{-8}$
Сера	S	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$< 1,5 \cdot 10^{-8}$
Калий	K	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
Кальций	Ca	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Титан	Ti	$1,7 \cdot 10^{-7}$	-
Марганец	Mn	$6,5 \cdot 10^{-8}$	-
Железо	Fe	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$
Никель	Ni	$5,6 \cdot 10^{-4}$	-
Медь	Cu	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Цинк	Zn	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-
Рубидий	Rb	$3 \cdot 10^{-8}$	-
Стронций	Sr	$1,4 \cdot 10^{-8}$	-
Молибден	Mo	$3 \cdot 10^{-7}$	-
Родий	Rh	$2,7 \cdot 10^{-5}$	-
Палладий	Pd	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$< 2,2 \cdot 10^{-8}$
Серебро	Ag	$3,7 \cdot 10^{-5}$	-
Кадмий	Cd	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$
Олово	Sn	$2,7 \cdot 10^{-7}$	-
Теллур	Te	- (2700 мкг)	- (61 мкг)
Иридий	Ir	$1,4 \cdot 10^{-7}$	-
Платина	Pt	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$< 1,5 \cdot 10^{-8}$
Свинец	Pb	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$< 8,3 \cdot 10^{-8}$
Висмут	Bi	$1,1 \cdot 10^{-7}$	-

Уровень остаточных примесей для:

**Cd** - (Be, Al, Sc, V, Cr, Co, Ga, As, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Hg, Th, U);

**Zn** - (Be, P, K, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Hg, Th, U);

**Te** - (Be, Al, Sc, V, Cr, Co, Ga, As, Se, Y, Zr, Nb, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Au, Hg, Tl, Th, U)



после трех дистилляций оказывался за пределами чувствительности анализа.

Приведенные в табл. 2.1 – 2.3 данные подтверждают высокий эффект очистки, достигаемый при использовании низких температур и концентрации примесей в виде оксидов в оксидной фазе, остающейся в нижней ампуле, а криогенная откачка в условиях динамического высокого вакуума, приводит к удалению газовых примесей в очищаемом материале.

По приведенным в таблицах (2.1 – 2.3) данным, а именно, по количеству Cd, Zn и Te в кубовом остатке, можно определить содержание кислорода в исходном и очищенном материале и судить об эффективности очистки от него, не проводя дополнительного дорогостоящего анализа.

Содержание кислорода после 1-ой стадии дистилляции (после 3-х стадий дистилляции) Cd =  $2 \cdot 10^{-3}$  масс % ( $8,5 \cdot 10^{-6}$  масс %), в Zn =  $1,8 \cdot 10^{-4}$  масс % ( $1,3 \cdot 10^{-6}$  масс %) и Te =  $1,6 \cdot 10^{-4}$  масс % ( $3,7 \cdot 10^{-6}$  масс %).

Образовавшиеся после очистки слитки, масса которых колеблется в пределах 0.25 – 0.55 кг, легко отделялись от кварцевого стекла ампул (Рис. 2.8), что также свидетельствует о незначительном содержании кислорода в них.



Рис. 2.8. Извлечение конденсата Cd из кварцевых ампул после дистилляции

Очищенные материалы характеризуются низким содержанием кислорода и примесей металлов, что позволило существенно повысить чистоту синтезируемых кристаллов. Полученные результаты доказывают высокую эффективность примененного метода очистки компонентов.

Выводы по главе 2:

1. Разработана методика многостадийной вакуумной дистилляции Cd, Zn и Te, отличающаяся минимальными потерями исходного материала (не более 1% от исходной массы) и простотой аппаратного оформления.
2. Разработанная методика позволяет получать материалы с низким содержанием примесей (анализ по 64 примесям) и кислорода. Это позволит использовать в процессе синтеза неграфитизированные ампулы, что исключит дополнительное загрязнение углеродом, кремнием и кислородом [A1].



### ГЛАВА 3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА КРИСТАЛЛОВ CdTe

Одна из фундаментальных задач выращивания монокристаллов CdTe методом Обреимова – Шубникова с применением техники самозатравления – получение крупных монокристаллов с заданными свойствами. Поэтому кинетика роста весьма интересна с точки зрения совершенствования технологии выращивания монокристаллов для изучения процессов образования оптических и структурных дефектов кристалла в течение ростового процесса.

Поскольку потребность в CdTe кристаллах непрерывно растет, то одновременно возрастает и потребность в высококачественных кристаллах большого диаметра, так как это позволяет резко увеличить производительность процесса, повысить выход монокристаллического материала и снизить его стоимость. Основным препятствием выхода монокристалла являются трудности применения монокристаллической затравки, обусловленные применением малых осевых градиентов температуры и связанной с ними высокой вероятностью ее расплавления. Повышение осевого градиента температуры снижает совершенство структуры выращенного кристалла, ухудшающее заданные электрофизические параметры.

Поэтому в данной работе был выбран технологический процесс выращивания кристаллов CdTe на основе модифицированного метода Обреимова-Шубникова [95].

Низкая теплопроводность твердого CdTe создает существенную проблему поддержания баланса теплового потока на поверхности раздела, требующего снижения скорости роста и применения относительно больших температурных градиентов, для выращивания крупных монокристаллов. Описание теплопереноса в реальных системах выращивания кристаллов – сложная проблема, которая должна учитывать все способы теплопереноса (кондуктивное, конвективное и радиационное) в расплаве и твердом теле, ростовом тигле и тепловом узле.

Кинетика роста весьма интересна с точки зрения совершенствования технологии выращивания монокристаллов для изучения и контроля процессов образования оптических и структурных дефектов кристалла в течение ростового процесса. Непосредственное исследование кинетики в процессе выращивания кристаллов CdTe весьма затруднительно. Так как растущий кристалл хорошо экранирован, фронт кристаллизации (ФК) находится в расплаве и его визуализация маловероятна.

Одним из недостатков выращивания методами направленной кристаллизации из расплавов - термоконвективные потоки, возникающие вследствие наличия градиентов температуры в жидкой фазе. Это приводит к флуктуациям температуры и состава у фронта кристаллизации.

В этой связи для оптимизации условий роста в работе было проведено численное моделирование на основе решения системы нестационарных двумерных уравнений Навье-Стокса для несжимаемой жидкости в приближении Буссинеска, уравнений непрерывности, переноса тепла и теплопроводности процесса выращивания диаметром 100 мм монокристалла CdTe методом Обреимова-Шубникова. Задача решалась с использованием программного обеспечения ANSYS FLUENT 14.5

В данной работе была исследована микрокинетика роста монокристаллов CdTe по 5 точкам кристаллизации. Так же внимание было уделено моделированию ростовой печи. В результате проведенного моделирования были получены зависимости нормальной скорости кристаллизации по сечению ФК, плотностей тепловых потоков на ФК, градиента температур для различных положений в печи кристалла.

### **3.1. 3D-модель ростовой установки**

Для моделирования процесса выращивания монокристалла CdTe диаметром 100 мм модифицированным методом Обреимова–Шубникова с использованием

техники самозатравления в реальной кристаллизационной установке (печь фирмы "Кантал") мы проектируем установку роста, показанную на рис. 3.1.

Учитывая, что CdTe характеризуется очень малой величиной критического сдвигового напряжения [4], применение малых температурных градиентов является существенным фактором, предотвращающим генерацию большого числа дислокаций на стадии роста кристалла. Для расчета были взяты следующие температурные градиенты: осевой — 2–3 град/см и радиальный — 0.2–0.4 град/см. Моделирование проводилось для фиброталовой ростовой печи наружного диаметра 450 мм, состоящей из цилиндрической полой трубы (стенки печи) высотой 520 мм и толщиной стенки 125 мм, с цилиндрическим основанием высотой 125 мм и крышкой высотой 50 мм, которая имеет осевое отверстие диаметром 15 мм. На внутренней стороне стенки и дна печи расположены резистивные нагреватели из фехралевого сплава, имеющие соответственно форму спирали и змеевика. Толщина проволоки в спирали составила 4 мм, а в змеевике 4,5 мм. Расстояние между витками спирали составило 4 мм. Расстояние от верхнего витка спирали до верхнего торца стенки печи составило 10 мм, а от нижнего витка до нижнего торца 25 мм. Внутри печи вплотную к спирали нагревателя помещена кварцевая труба с толщиной стенки 2,5 мм. В шахте печи располагается запаянная кварцевая ампула с толщиной стенки 2,5 мм, высотой основной части 120 мм и таким же диаметром. Расстояние от дна ампулы до днища печи составляет 120 мм. На дне ампулы размещается стеклоуглеродный конический тигель с диаметром нижнего основания 96 мм и диаметром верхнего основания 115 мм. Сверху тигель покрыт крышкой по диаметру верхнего основания, которая имеет осевое отверстие диаметром 15 мм. Внутри тигля располагается расплав теллурида кадмия высотой 30 мм. Расстояние от поверхности расплава до крышки тигля составило 10 мм.

В реальном ростовом процессе загруженная печь выдерживалась 8 часов при показании нижней и боковой термопар в 1100 °С. По истечении этого времени проводилась первая ступень охлаждения со скоростью остывания 0,5 К/час, до

показания нижней термопары 1090 °С, а боковой -1092 °С. Эти условия позволили проводить затравление кристалла в центральной части поверхности расплава. После затравления выключали нижний нагреватель, и далее охлаждали расплав, со скоростью 0,5 К/ч до полной кристаллизации всего его объема.

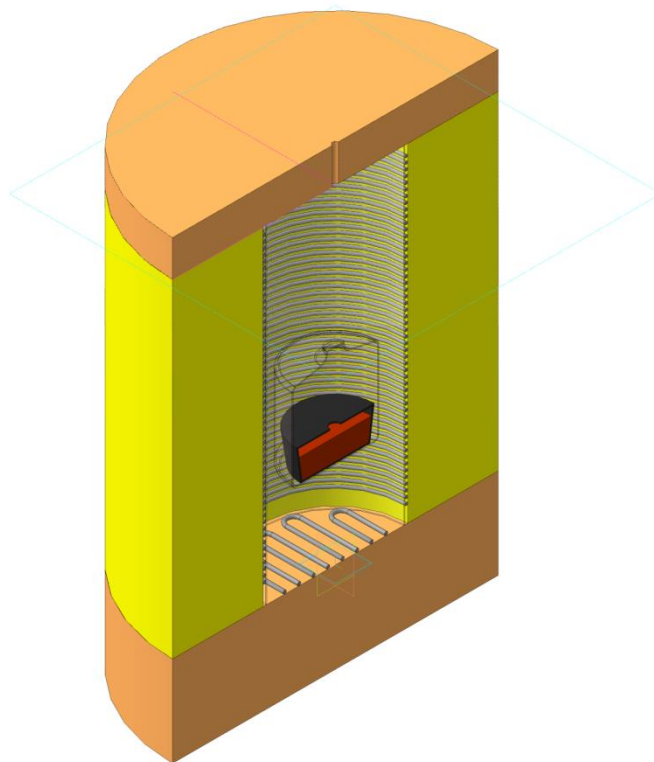


Рис. 3.1. 3D модель ростовой установки (в разрезе):

1-дно печи, 2-стенка печи, 3-крышка печи, 4- кварцевая труба, 5-нагреватель стенки печи (спираль), 6-нагреватель днища печи (змеевика), 7-кварцевая ампула, 8-ростовой тигель с крышкой, 9-расплав.

### 3.2. Свойства материалов теплового узла

Все свойства используемых материалов принимались постоянными и использовались их значения при температуре 1100°С (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Материалы и их физические свойства, используемые при моделировании

Название	детали	свойства
Фибротал	Стенка печи Дно печи Крышка печи	Плотность $\rho$ (г/м <sup>3</sup> ) - 200 Теплоемкость $C_p$ (Дж/кг*К) - 1010 Теплопроводность $\lambda$ (Вт/м*К) - 0,28 Коэффициент теплового излучения $\epsilon$ - 0,4
Фехраль	Нагреватель стенки печи (спираль) Нагреватель дна печи (спираль)	Плотность $\rho$ (г/м <sup>3</sup> ) - 7100 Теплоемкость $C_p$ (Дж/кг*К) - 480 Теплопроводность $\lambda$ (Вт/м*К) - 13,5 Коэффициент теплового излучения $\epsilon$ - 0,7
Кварц SiO <sub>2</sub>	Кварцевая труба Кварцевая ампула	Плотность $\rho$ (г/м <sup>3</sup> ) - 2201 Теплоемкость $C_p$ (Дж/кг*К) - 1052 Теплопроводность $\lambda$ (Вт/м*К) - 1,38 Коэффициент теплового излучения $\epsilon$ - 0,5 Коэффициент преломления $n$ - 1,4
Стеклоуглерод (графит)	Тигель крышкой	Плотность $\rho$ (г/м <sup>3</sup> ) - 1780 Теплоемкость $C_p$ (Дж/кг*К) - 1900 Теплопроводность $\lambda$ (Вт/м*К) - 37 Коэффициент теплового излучения $\epsilon$ - 0,5
Туллурид кадмия CdTe	Расплав	Плотность $\rho$ (г/м <sup>3</sup> ) - 5680 Теплоемкость $C_p$ (Дж/кг*К) - 187 Теплопроводность $\lambda$ (Вт/м*К) - 3 Коэффициент теплового излучения $\epsilon$ - 1 Коэффициент теплового расширения $\beta$ (1/К) - $1,87 \cdot 10^{-4}$ Динамическая вязкость (Н/м*с) - $2,5 \cdot 10^{-3}$ Температура плавления $T_m$ (К) - 1373 Теплота плавления $H_m$ (кДж/Кг) - 209,2
Пар кадмия Cd	Атмосфера кварцевой ампулы	Плотность $\rho$ (г/м <sup>3</sup> ) - 0,33 Теплоемкость $C_p$ (Дж/кг*К) - 106,43 Теплопроводность $\lambda$ (Вт/м*К) - 0,0242 Коэффициент теплового излучения $\epsilon$ - 0 Коэффициент теплового расширения $\beta$ (1/К) - $4,57 \cdot 10^{-4}$ Динамическая вязкость (Н/м*с) - $1,78 \cdot 10^{-5}$

### 3.3 Моделирование тепловых условий

Для определения оптимальных тепловых условий процесса выращивания монокристаллов CdTe моделирование проводили в три этапа.

Первый этап состоял в расчете теплового профиля на внутренней поверхности кварцевой трубы шахты печи в отсутствие ампулы с расплавом и тиглем. Так как процесс роста кристаллов в установке проводился в воздушной среде, то рассчитывались конвективные потоки воздуха, которые возникали при наличии градиентов температуры.

Для расчета допускалось, что все элементы печи были приняты твердыми и между ними осуществлялся теплообмен теплопроводностью в местах контакта деталей и в объеме деталей. В модели был задан радиационный теплообмен между внутренней поверхностью кварцевой трубы, а так же между нагревателем дна печи и его внутренней поверхностью и внутренней поверхностью крышки.

Источником тепла считалось джоулево тепло, выделяемое на резистивных нагревателях при пропускании через них электрического тока. На наружной поверхности печи учитывался конвективный и радиационный теплообмен с окружающей средой температурой 300 К. Расчет проводился в ANSYS 14.5 Fluent.

На втором этапе рассчитывалось внутреннее пространство теплового узла с кварцевой ампулой и находящимся в ней тиглем с расплавом, заданным как твердое. Такое допущение было принято вследствие большой разницы в свойствах между газовой фазой и расплавом, для адекватного расчета конвекции и конвективного теплопереноса в газовой фазе. Стенки ампулы и тигля задавались в явном виде и принимались твердыми зонами. Для внутреннего пространства ампулы (паровая фаза) и воздуха в шахте печи рассчитывалась термоконвекция. Теплообмен осуществлялся как за счет теплопроводности и конвекции, так и за счет переноса тепла излучением. Расчет проводился с учетом ранее найденного распределения температуры для печи в ANSYS 14.5 Fluent.

На третьем этапе рассчитывались потоки в тигле с использованием тепловых условий, полученных в предыдущих расчетах. В расчете была учтена кристаллизация жидкого расплава с использованием энтальпийной модели.

### 3.4 Основные уравнения расчета

➤ а) Уравнения состояния несжимаемой жидкости

В расчете жидкость принята несжимаемой и подчиняющейся системе уравнений, содержащей уравнение непрерывности (3.1), уравнение Навье-Стокса в приближении Буссинеска (3.2) и уравнение теплопроводности (3.3):

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} = -\frac{\nabla P'}{\rho} + \nu \Delta \vec{v} - g \beta T', \quad (3.2)$$

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \nabla T \right) = \operatorname{div} (\lambda \nabla T) + \sigma'_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k}, \quad (3.3)$$

Во Fluent эти уравнения записаны для общего случая следующим образом, где некоторые слагаемые, как например зависимость плотности от времени и величины источника, могут быть приравнены к нулю в соответствии с допущениями модели, как, например, в нашем случае:

$$\frac{d\rho}{d\tau} + \nabla(\rho \vec{v}) = S_m, \quad (3.1.1)$$

$$\frac{d\rho \vec{v}}{d\tau} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla(\bar{\tau}) + \rho g + F, \quad (3.1.2)$$

$$\bar{\tau} = \mu [(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \vec{v} I], \quad (3.1.3)$$

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau} \vec{v})), \quad (3.1.4)$$

Где  $\bar{\tau}$  определяется уравнением (3.2.2), а E уравнением (3.3.2)

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2}, \quad (3.1.3)$$

Для случая, когда модель является аксиально-симметричной, уравнения для движения жидкости записываются в цилиндрической системе координат, где  $x$ -осевая координата,  $r$ - радиальная координата.

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_r)}{\partial r} + \frac{\rho v_r}{r} = S_m, \quad (3.1.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho v_x v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_x v_r) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[ r \mu \left( 2 \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \vec{v}) \right) \right] + \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \mu \left( \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + F_x, \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho v_r)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho v_r v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r v_r) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \mu \left( 2 \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \vec{v}) \right) \right] + \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[ r \mu \left( \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] - 2\mu \frac{v_r}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r} (\nabla \vec{v}) + \rho \frac{v_z^2}{r} + F_r, \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

$$\nabla \vec{v} = \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_r)}{\partial r} + \frac{\rho v_r}{r}, \quad (3.1.8)$$

$v_z$ -скорость вихря

➤ б) Перенос тепла в твердом теле

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} H) = \nabla(k \nabla T) + S_h, \quad (3.2.1)$$

Второй член в левой части обуславливает конвективный теплообмен твердого тела, связанный с его перемещением или вращением. Второй член справа определяет вклад дополнительных источников тепла в объеме.

➤ в) Радиация

Общее уравнение для переноса тепла радиацией во Fluent записывается следующим образом:

$$\frac{dI(\vec{r}, \vec{s})}{ds} + (a + \sigma_s) I(\vec{r}, \vec{s}) = a n^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \Phi(\vec{s} \vec{s}') d\Omega', \quad (3.3.1)$$

На первом этапе, для расчета печи без выращиваемого кристалла, использовалась модель теплообмена между поверхностями - Surface-to-Surface. При её использовании не учитывается роль фазы, заполняющей пространство между обменивающимися излучением поверхностями. Так как шахта заполнена лишь воздухом, который не обладает заметным коэффициентом поглощения или рассеяния и не излучает сам, то применение этой модели вполне оправданно.



Энергия излучения, отраженного от  $k$  поверхности, описывается уравнением, где  $q_{in,k}$ - падающее на поверхность излучение,  $\rho_k$  – доля отраженного излучения:

$$q_{out,k} = \varepsilon_k \sigma T_k^4 + \rho_k q_{in,k}, \quad (3.3.2)$$

Доля излучения, покидающего одну поверхность и падающего на другую, рассчитывается при помощи фактора вида, описанного ниже. Падающее на поверхность  $k$  излучение можно выразить с помощью этого фактора следующим образом:

$$A_k q_{in,k} = \sum_j^N A_j q_{out,j} F_{k,j}, \quad (3.3.3)$$

Здесь  $A_k, A_j$  площади соответствующих поверхностей. Произведение фактора вида на площадь поверхности излучения – симметрично, что означает  $A_i F_{ij} = A_j F_{ji}$  и выражения (3.3.2), (3.3.3) могут быть переписаны следующим образом:

$$q_{in,k} = \sum_j^N F_{jk} q_{j,out}, \quad (3.3.4)$$

$$q_{out,k} = \varepsilon_k \sigma T_k^4 + \rho_k \sum_j^N F_{jk} q_{j,out}, \quad (3.3.5)$$

Это выражение возможно записать в следующих величинах:

$$J_k = E_k + \rho_k \sum_j^N F_{jk} q_{j,out}, \quad (3.3.6)$$

где  $J_k$  энергия излучения, отдаваемая поверхностью, а  $E_k$  - излучаемая её часть. Для всех  $N$  поверхностей системы записывается матричное уравнение радиационного теплообмена, с матрицей  $K$  размера  $N \times N$

$$KJ=E, \quad (3.3.7)$$

Фактор вида задается следующим выражением:

$$F_{ij} = \frac{1}{A_i} \iint \frac{\cos \theta_i \cos \theta_j}{\pi r^2} \delta_{ij} dA_i dA_j, \quad (3.3.8)$$

На втором этапе, при расчете шахты печи вместе с ампулой, тиглем и расплавом, использовалась DO модель (Discrete Ordinates), где уравнение (3.3.1)

записывается как функция поля, а первое слагаемое с правой стороны принимает вид  $\nabla(I(\vec{r}, \vec{s})\vec{s})$ . Данная модель позволяет разбивать спектр излучения на несколько зон в соответствии с длиной волны, однако в нашем случае все излучение было принято «серым». Уравнение (3.3.1) принимает в DO модели вид уравнения транспорта (подобно уравнению переноса жидкости (3.1.2)) и решается для конечного числа пространственных углов, каждый из которых ассоциирован со своим направлением распространения излучения  $\vec{s}$ . Степень разбиения задается в процессе расчета вручную. В используемой модели полный пространственный угол  $4\pi$  разбивается на 8 октантов, каждый из которых содержит конечное количество пространственных углов, в случае двумерной модели решается только 4 октанта. Каждый пространственный угол разбивается на пиксели, в зависимости от сложности модели их может быть один или несколько и в двумерном случае общее количество направлений  $\vec{s}$  для которых решается уравнение (3.3.1) равно  $4N_\varphi N_\theta$ , где  $\varphi$  и  $\theta$  – соответствующие углы сферической системы координат. В нашем случае количество пикселей было равно 3. Октанты могут либо совпадать, либо не совпадать с гранями ячеек сетки, в последнем случае наличие пикселей помогает разрешить данную проблему.

Уравнения переноса энергии (3.1.4) и (3.3.1) могут решаться либо последовательно, либо совместно. В нашем случае использовался метод последовательного решения.

DO модель позволяет задавать как внутренние, так и внешние стенки модели, при этом сама стенка может быть либо прозрачной либо не прозрачной. В последнем случае падающее на неё излучение может поглощаться (3.3.9), или отражаться (3.3.10) рассеяно или зеркально (3.3.11), при этом и сама стенка может излучать (3.3.12).

$$q_a = f_d e_w q_{in} , \tag{3.3.9}$$

$$q_{rd} = f_d (1 - e_w) q_{in} , \tag{3.3.10}$$

$$q_{rs} = (1 - f_d)q_{in} , \quad (3.3.11)$$

$$q_e = n^2 e_w \sigma T_w^4 , \quad (3.3.12)$$

Падающий на стенку поток излучения и конечный исходящий поток излучения рассчитываются по следующим уравнениям:

$$q_{in} = \int I_{in} \vec{s} \vec{n} d\Omega , \quad \text{для } \vec{s} \vec{n} > 0 \quad (3.3.13)$$

$$q_{out} = (1 - e_w)q_{in} + n^2 e_w \sigma T_w^4 , \quad (3.3.14)$$

Для прозрачной стенки проходящее через нее излучение также может передаваться зеркально либо рассеяно; полностью пропускающей рассеянное излучение стенке соответствуют следующие уравнения:

$$r_{d,a} = \frac{(1-r_{d,b})}{n^2} , \quad (3.3.15)$$

$$r_{d,b} = \frac{1}{2} + \frac{(3n+1)(n-1)}{6(n+1)^2} + \frac{n^2(n^2-1)^2}{(n^2+1)^3} \ln\left(\frac{n-1}{n+1}\right) - \frac{2n^3(n^2+2n-1)}{(n^2+1)(n^4-1)} + \frac{8n^4(n^4+1)}{(n^2+1)(n^4-1)^2} \ln(n) , \quad (3.3.16)$$

$$q_{in,a} = - \int I_{w,a} \vec{s} \vec{n} d\Omega , \quad \text{для } \vec{s} \vec{n} < 0, \text{интеграл по углу } 4\pi \quad (3.3.17)$$

$$q_{in,b} = \int I_{w,b} \vec{s} \vec{n} d\Omega , \quad \text{для } \vec{s} \vec{n} \geq 0, \text{интеграл по углу } 4\pi \quad (3.3.18)$$

Для прозрачной стенки, являющейся внешней границей расчетной зоны, задается интенсивность внешнего падающего излучения, а также его направление по отношению к поверхности падения и ширина падающего луча. В процессе счета добавляется дополнительное излучение за счет температуры окружающей среды:

$$Q_{extern} = e_{extern} \sigma T_{extern}^4 , \quad (3.3.19)$$

Граничные условия для излучения при использовании симметрии записывается как:

$$I_w(\vec{s}) = I_w(\vec{s}_r) , \quad (3.3.20)$$

где индекс  $r$  обозначает отраженное излучение.

### ➤ г) Кристаллизация

Для моделирования кристаллизации используется энтальпийная модель, в которой для зоны расплава решается уравнение (3.2.1) где величины определены следующим образом:

$$S = \frac{(1-\beta)^2}{(\beta^3 + \varepsilon)} A_{mush} (\vec{v} - \vec{v}_p), \quad (3.4.1)$$

$\varepsilon$  фактор равный 0,001, введенный для предотвращения деления на ноль,  $\vec{v}_p$  скорость вытягивания кристалла.

$$\beta = \frac{T - T_{solidus}}{T_{liquidus} - T_{solidus}}, \quad \text{если } T_{solidus} < T < T_{liquidus} \quad (3.4.2)$$

Если  $T < T_{solidus}$ , то  $\beta = 0$ ; если  $T_{liquidus} < T$ , то  $\beta = 1$  ( $\beta$  есть доля жидкой фазы).

$$H = h + \Delta H, \quad (3.4.3)$$

$$h = h_{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_p dT, \quad (3.4.5)$$

$$\Delta H = \beta H_{melt}, \quad (3.4.6)$$

Фронт кристаллизации для данной модели определяется переходной зоной, в которой доля жидкой фазы находится между нулем и единицей. Границы данной области определяются по решению уравнений (3.2.1) и (3.4.2). В уравнении Навье-Стокса для течения жидкости появляется фактор затухания скорости (3.4.1), определяющий исчезновение скорости с уменьшением доли жидкой фазы.

## 3.5 Граничные условия

### а) Граничные условия на стенке

Для поверхностей модели, представляющих стенки, задавались граничные условия по температуре, излучению и, если необходимо, скорости.

Для скорости на стенке использовали условия прилипания или равенство нулю всех компонент скорости.

Для излучения использовали вариант матовой стенки, отражающей рассеянное излучение, либо прозрачной стенки, пропускающей излучение. Для прозрачных стенок, являющихся границами модели, использовали условие внешней прозрачной стенки, обменивающейся излучением с внешней средой. Все перечисленные типы граничных условий для излучения описаны выше в пункте 3.4.в.

Для граничных условий по температуре использовали условия адиабатической стенки, или равенства нулю потока тепла сквозь неё, условия конвективного теплообмена с окружающей средой, или условия постоянной температуры. Для процесса охлаждения печи использовалась UDF-функция, задающая изменение температуры во времени.

#### б) Граничные условия симметрии модели

В модели использовалось условие осевой симметрии, предполагающее, что все элементы модели возможно получить вращением их образующих вокруг центральной оси модели.

#### в) Условия жидкой и твердой зоны

Для каждой зоны модели, представляющей собой отдельный её элемент, создавалась зона, обладающая свойствами жидкого или твердого, и заданным для неё материалом.

Для твердой зоны решалась задача теплопередачи теплопроводностью и, если необходимо, излучением.

Для жидкой зоны, будь то газ или жидкость, решались уравнения непрерывности и Навье-Стокса, а также переноса тепла конвекцией, теплопроводностью и излучением.

### 3.6 Линеаризация и дискретизация основных уравнений

Для решения конечной системы уравнений использовался метод конечных объемов (МКО). Дискретизацию уравнения транспорта скалярной переменной (3.6.1):

$$\int_V \frac{\partial \rho \phi}{\partial \tau} dV + \oint \rho \phi \omega dA = \oint \Gamma_\phi \nabla \phi dA + \int_V S_m dV, \quad (3.6.1)$$

можно представить следующим образом:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial \tau} V + \sum_f^{N_{\text{гран}}} \rho_f v_f \phi_f * A_f = \sum_f^{N_{\text{гран}}} \Gamma_\phi \nabla \phi_f * A_f + S_f V, \quad (3.6.2)$$

Уравнение (3.6.2) есть результат дискретизации для отдельного контрольного объема-ячейки.  $N_{\text{гран}}$  - количество граней ячейки. Однако дискретные значения переменных сохраняются для центров ячеек. Индекс  $f$  означает, что величина определена для грани ячейки.

Линеаризация уравнения приводит его к виду:

$$a_p \phi = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} + b, \quad (3.6.3)$$

где  $a_p$  и  $a_{nb}$  коэффициенты линейного уравнения для переменной  $\phi$  в данной и соседних ячейках,  $\phi$  и  $\phi_{nb}$  значения переменной в данной и соседних ячейках. Получившаяся в результате система линейных уравнений с матрицей коэффициентов  $a$  решается методом Гаусса в соединении с методом AMG (algebraic multigrid method).

Для уравнения движения жидкости в уравнение (3.6.3) добавляется еще один член, содержащий давление:

$$a_p u = \sum_{nb} a_{nb} u_{nb} + \sum p_f A \vec{l} + S, \quad (3.6.4)$$

Давление на границе ячейки вычислялось по уравнению:

$$P_f = \frac{\frac{P_{c0} + P_{ci}}{a_{p,c0} + a_{p,ci}}}{\frac{1}{a_{p,c0}} + \frac{1}{a_{p,ci}}}, \quad (3.6.5)$$

Использование этой схемы расчета предполагает плавное, линейное изменение давлений между центрами соседних ячеек, что вполне подходит для нашего случая.

Уравнение непрерывности можно записать в следующем виде:

$$\sum_{j=f}^{N_{faces}} J_f A_f = 0, \quad (3.6.6)$$

$$J_f = p_f \frac{a_{p,c0} u_{c0} + a_{p,c1} u_{c1}}{a_{p,c0} + a_{p,c1}} + d_f ((p_{c0} + (\nabla p_{c0}) \vec{r}_0) - (p_{c1} + (\nabla p_{c1}) \vec{r}_1)) = \hat{J}_f + d_f (p_{c0} - p_{c1}), \quad (3.6.7)$$

Последнее уравнение устанавливает взаимосвязь между полем давлений и скоростей и может решаться несколькими методами. Часть из них решают уравнения непрерывности и движения жидкости последовательно, а часть совместно. В нашем случае использовался последовательный алгоритм с применением метода SIMPLE для нахождения поля давления с использованием начального приближения. Решая уравнение движения жидкости с использованием начального приближения  $p^*$  для значения поля давления, получают начальные значения скоростей и поток массы.

$$J_f^* = \hat{J}_f^* + d_f (p_{c0}^* - p_{c1}^*), \quad (3.6.8)$$

Корректировочное значение для величины потока массы получают с использованием следующего уравнения:

$$J_f' = d_f (p_{c0}' - p_{c1}'), \quad (3.6.9)$$

Выражение для конечного значения искомого потока и самого давления получают из уравнений:

$$J_f = J_f^* + J_f', \quad (3.6.10)$$

$$p = p^* + \alpha_p p', \quad (3.6.11)$$

где  $\alpha_p$ - параметр релаксации, значение которого зависит от используемого метода для нахождения поля давления и скоростей.

Пространственная дискретизация используемых уравнений осуществлялась неявной схемой второго порядка Second Order Up-wind Scheme. В этом случае значение переменной  $\phi_f$  для грани ячейки определяется следующим выражением:

$$\phi_f = \phi + \nabla\phi\vec{r}, \quad (3.6.12)$$

В данном случае необходимо определить градиент  $\nabla\phi$  искомой переменной по ячейке.

Величина градиента скалярной величины вычислялась с использованием метода наименьших квадратов по прилегающим ячейкам. В этом случае принимается допущение, что величина переменной изменяется линейно между центрами соседних ячеек:

$$\nabla\phi_{c0}\Delta\vec{r}_i = (\phi_{ci} - \phi_{c0}), \quad (3.6.13)$$

В компактной форме это уравнение может быть записано следующим образом,

$$[J]\nabla\phi_{c0} = \nabla\phi, \quad (3.6.14)$$

где [J] - матрица коэффициентов, зависящая только от геометрии сетки:

Задача метода состоит в том, чтобы найти функцию градиента в виде:

$$\nabla\phi_{c0} = \phi_x\vec{i} + \phi_y\vec{j} + \phi_z\vec{k}, \quad (3.6.15)$$

путем нахождения минимума значений для системы уравнений с не квадратной матрицей коэффициентов, методом наименьших квадратов. Приведенная выше система уравнений является переопределенной и её решение сводится к выделению матрицы коэффициентов методом Грама-Шмидта. Этот процесс требует составления матрицы весовых коэффициентов для каждой грани ячейки. Величина компонентов вектора градиента находится по следующей схеме:



$$(\phi_x)_{c0} = \sum_{i=1}^n W_{i0}^x (\phi_{ci} - \phi_{c0}), \quad (3.6.16)$$

$$(\phi_y)_{c0} = \sum_{i=1}^n W_{i0}^y (\phi_{ci} - \phi_{c0}), \quad (3.6.17)$$

$$(\phi_z)_{c0} = \sum_{i=1}^n W_{i0}^z (\phi_{ci} - \phi_{c0}), \quad (3.6.18)$$

Временная дискретизация осуществлялась с использованием неявной схемы первого порядка.

$$\frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta\tau} = F(\phi^{n+1}), \quad (3.6.19)$$

### 3.7 Слежение за процессом решения

Для оценки величины невязки полученного решения для переменной  $\phi$  использовали следующие выражения, где в числителе стоит расхождение в значении величины между предыдущим и последующим решением. В знаменателе стоит нормировочный фактор, позволяющий удобно оценивать невязку в масштабе искомой величины.

$$R_{\text{норм}}^{\phi} = \frac{\sum_p |\sum_{\text{сосед}} a_{\text{сосед}} \phi_{\text{сосед}} + b - a_p \phi_p|}{\sum_p a_p \phi_p}, \quad (3.7.1)$$

Если необходимо знать, как изменяется величина невязки в процессе итерирования, то вычисляют отношение невязки на данной итерации к её величине на предыдущей.

$$\bar{R}^{\phi} = \frac{R^{\phi}_{N \text{ iterations}}}{R^{\phi}_{M \text{ iterations}}}, \quad (3.7.2)$$

### 3.8 Решение полученной системы уравнений

При решении полученной системы уравнений для заданной модели используется вариационный сеточный подход для увеличения скорости вычислений. Он заключается в уточнении решения на огрубленных сетках. Так, решение на сетке с большим количеством ячеек создает большое количество ошибок округления - глобальных погрешностей, которые не могут быть устранены

в ходе решения. Для их устранения сетка «огрубляется» таким образом, что глобальные погрешности превращаются в локальные, которые можно устранить путем стандартного хода решения. Таким образом, решение, полученное для частой сетки передается на грубую сетку, где уточняется и передается обратно на частую сетку.

На первом этапе происходит использование метода Гауса-Сейделя в прямом и обратном направлении на частой сетке.

### **3.9. Характеристика моделей**

#### **а. Сетка**

Размерные параметры модели соответствуют описанным выше. Вид нагревателя в двумерной модели задавался кольцами для спирального нагревателя и диском с диаметром 180 мм для нижнего нагревателя, так как ни верхний, ни нижний нагреватель не обладают симметрией, это не позволяет провести преобразования равноценно в 2D модели.

Сетка образована четырехугольными ячейками, с основным размером в области внутри ампулы 1 мм, и 2 мм снаружи ампулы. Вдоль внутренних стенок ампулы и стенок тигля использовались граничные слои сетки для корректного расчета пограничного слоя в газовой среде и расплаве. Ввиду низкого температурного градиента, пограничный слой для теплопередачи был признан малым и разрешаемым основным размером сетки, составившей в этой области 1мм. Вдоль осевой линии модели также использовался пограничный слой для разрешения условия симметрии, в особенности в области газовой фазы и расплава. Общее количество ячеек сетки составило 56000.

#### **б. Граничные условия**

Для области внутри кварцевой ампулы и расплава использовались условия жидкой зоны, для всех прочих областей использовались условия твердой зоны

(табл.2). Для зоны стенки кварцевой ампулы и воздуха снаружи её использовалось условие участия в радиационном переносе тепла.

Для зоны нагревателей использовалось условие объемной генерации тепла. Величина теплового потока составила  $3000 \text{ кВт/м}^3$  для спирального нагревателя,  $441,472 \text{ кВт/м}^3$  для нижнего нагревателя с пересчетом мощности на его измененный объем.

Таблица 3.2.

Зон	Материал	Тип
Атмосфера ампулы	Воздух	Жидкое
Расплав	Теллурид кадмия	Жидкое
Тигель	Карбид кремния	Твердое
Стенка ампулы	Кварц	Твердое
Кварцевая труба	Кварц	Твердое
Атмосфера шахты печи	Воздух	Твердое
Нагреватели	Фехраль	Твердое
Стенка печи	Фибратал	Твердое

Для внешних стенок печи задавались условия конвективного теплообмена с внешней средой, температура которой была принята равной  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ . Коэффициент теплообмена был принят равным 3, с учетом справочных величин для атмосферного воздуха и цилиндрической трубы.

Для наружной стенки, являющейся границей канала крышки печи, было, кроме того, задано условие радиационного теплообмена с окружающей средой (semi-transparent external boundary wall). Для стенки внутренней и внешней

поверхностей кварцевой ампулы было также использовано условие прозрачной стенки. Для границы между жидкой фазой и расплавом использовались условия стенки, прозрачной для радиации. Все остальные стенки были заданы непрозрачными, с рассеянным отражением.

На оси модели было задано условие аксиальной симметрии, для которого уравнение Навье-Стокса принимает вид (3.4.3).

#### в. Инициализация и параметры модели

Для расчета использовалась модель несжимающейся ньютоновской жидкости в приближении Буссинеска. Величина гравитации была принята равной  $-9.8 \text{ м/с}^2$ . Нулевая температура для модели Буссинеска принималась  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Давление в референтной точке  $101345 \text{ Па}$ , положение референтной точки ( $X:645 \text{ мм}$ ;  $Y:0 \text{ мм}$ ). Инициализация решения задавалась как начальное приближение поля температуры  $T=27^\circ\text{C}$ , изначальное поле давления соответствовало референтному.

Для расчета процесса кристаллизации инициализация происходила полем переменных, полученных в результате стационарного расчета.

#### г. Алгоритм расчета

Для расчета использовался отдельный алгоритм решения уравнений состояния жидкости, уравнения теплопереноса для проводимости и радиации также решались отдельно.

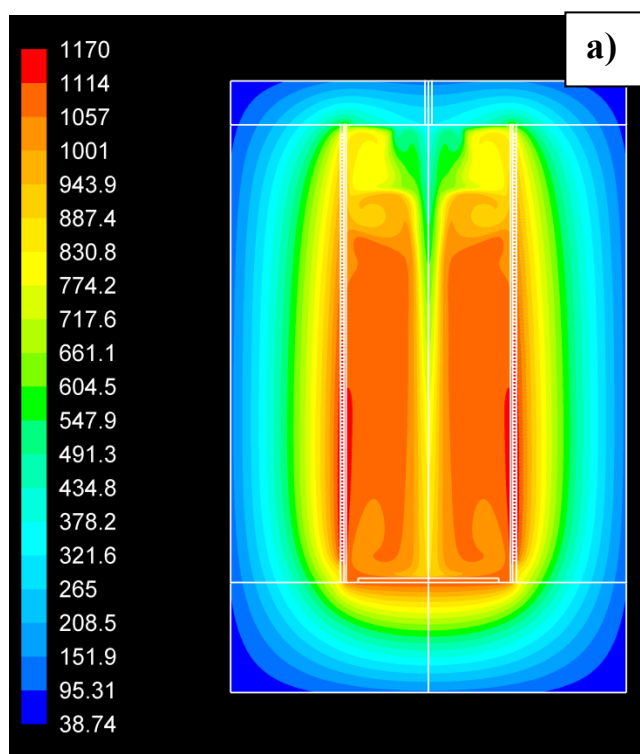
Для совместного решения уравнений поля скоростей и поля давления использовался алгоритм SIMPLE, для нахождения градиентов использовался метод наименьших квадратов. Для интерполирования величин давления и энергии использовались неявные схемы второго порядка (Second order Up-wind). Для нестационарного решения использовалась неявная схема первого порядка дискретизации по времени.

Для итерационного решения использовался метод релаксаций со значением соответствующих коэффициентов релаксации: давление 0,3; скорость 1; поток тепла 1.

#### д. Время счета и сходимость

Величина невязки, по достижению которой расчет считался окончательным, составила  $1 \cdot 10^{-3}$  для баланса массы и компонент скоростей, а также  $1 \cdot 10^{-6}$  для потока тепла за счет его переноса теплопроводностью и радиацией. Достижение результата произошло за 100 итераций, время расчета составило около 1 минуты.

На рисунке 3.2 видны весьма интенсивные термоконвективные потоки вдоль оси печи, возникающие за счет отвода тепла через центральное отверстие в крышке печи, причем за счет того, что крышка необогреваемая в верхней части печи термоконвективные потоки носят сложный характер.



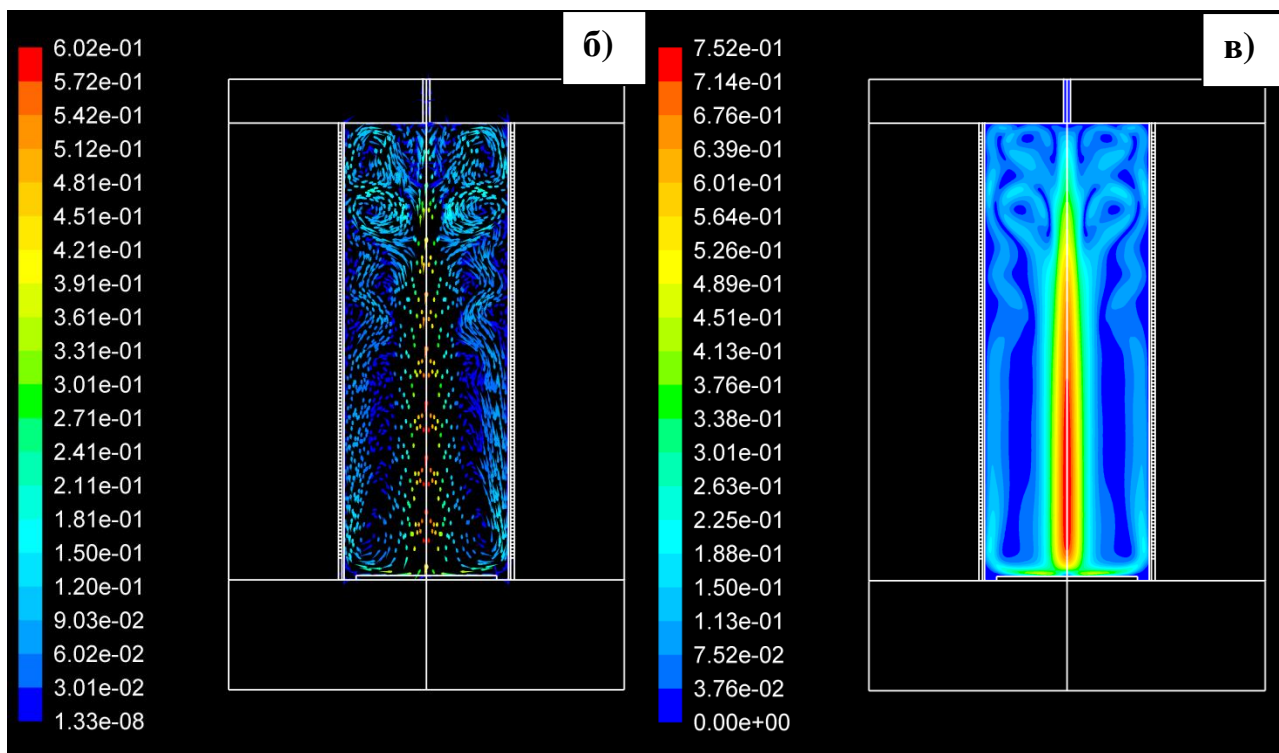


Рис.3.2. Распределение температур (а); векторов осредненных скоростей термоконвективных потоков (б); термоконвективных потоков (в) в шахте печи в отсутствии ампулы с расплавом и тиглем

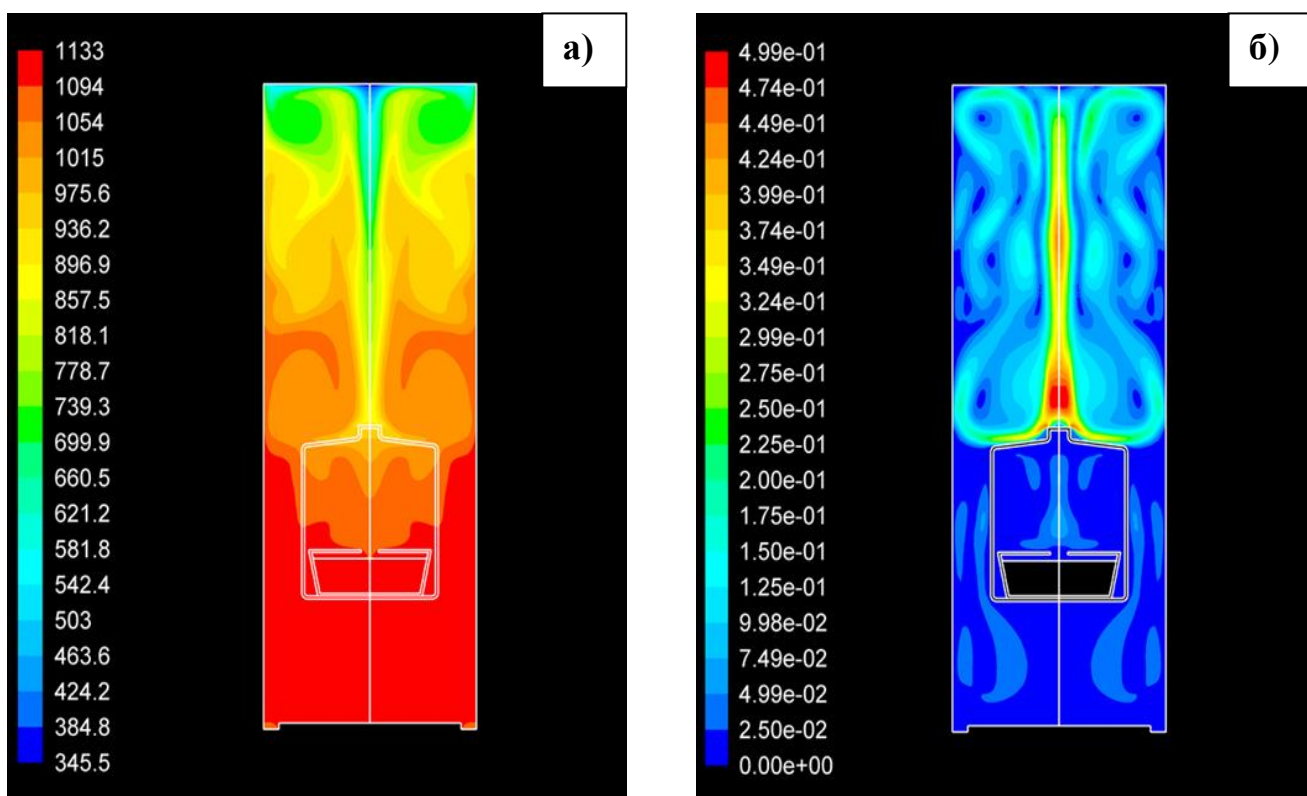


Рис. 3.3. Распределение температур (а) и термоконвективных потоков (б) во внутреннем пространстве печи с кварцевой ампулой и находящимся в ней тиглем с расплавом

На рисунке 3.3 видно, что температура в тигле распределена равномерно. Введение ампулы в печь в нижней части печи приводит практически к равномерному распределению термоконвективных потоков и низким их скоростям. В верхней части печи сохраняется сложный характер термоконвективных потоков.

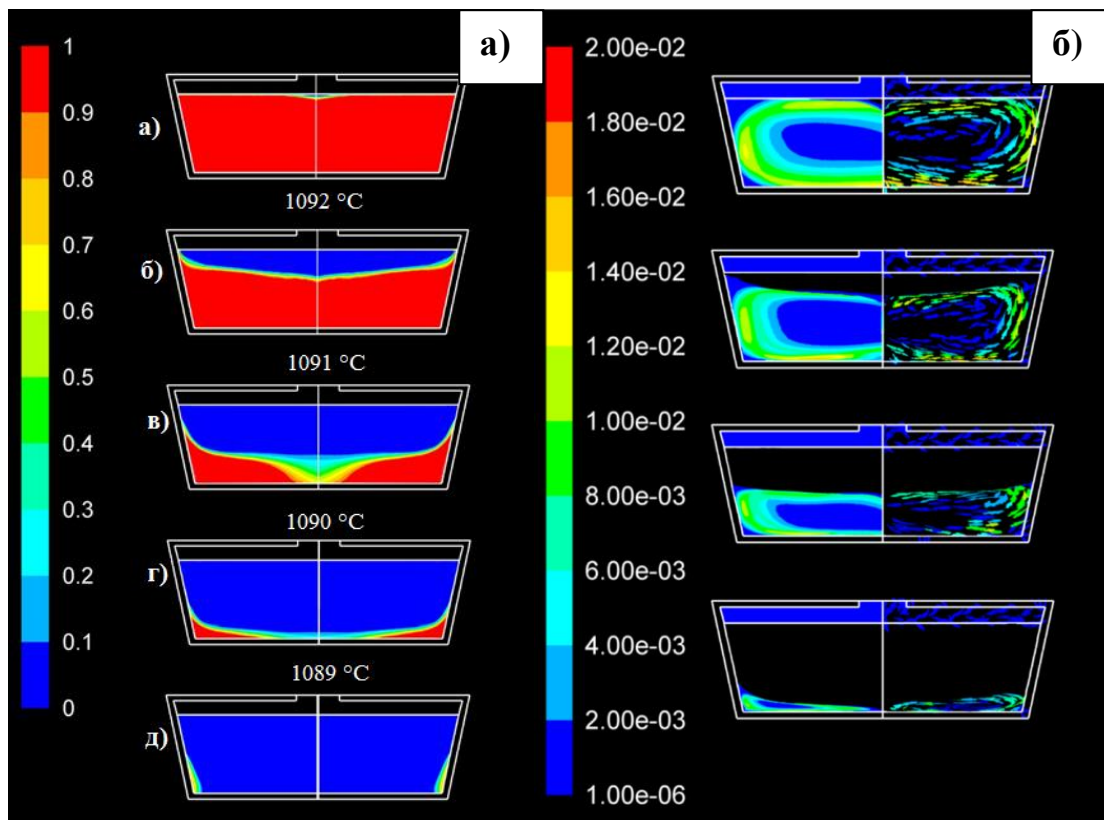


Рис. 3.4. а) Вид фронта кристаллизации кристалла от момента затравления до выхода на режим стационарного роста и б) скорости термоконвективных потоков, справа векторные скорости ( $V$ , м/с)

Расчеты показали, что полностью кристаллизация слитка происходит за 22 часа 20 минут (точность  $\pm 5$  минут), что соответствует реальному ростовому процессу и условиям техники самозатравления. Следует отметить, что в процессе охлаждения кристалла, наибольшая часть времени (а именно 18 часов) отводится прохождению перегрева расплава на  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Последующие 4 часа соответствуют интервалу температур  $1092 - 1089\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.4. б-д). Показано, что разрастание кристалла произошло достаточно быстро в радиальном направлении, после чего

процесс роста вышел на почти стационарный режим. В расплаве борются два типа конвекции: свободная (связанная с перепадом температуры в тигле) и вынужденная. Первая, вместе с отводом тепла от фронта кристаллизации посредством излучения, стремится прогнуть фронт в расплав, а вторая, наоборот, сделать его плоским. Под кристаллом образовался вихрь вынужденной конвекции, однако этой скорости было недостаточно для существенного изменения формы фронта кристаллизации.

ФК можно определить в дефектных монокристаллах по декорированию этого фронта в нескольких местах кристалла микропузырьками, либо же использование рентгеновского микроанализа позволяет выявить распределение компонентов вдоль оси роста и диаметра слитка. Эти данные позволяют сравнивать полученные с помощью моделирования результаты с практическими данными.

Использование рентгеновского микроанализа (ЭДС) позволило выявить распределение компонентов вдоль и перпендикулярно оси роста слитка и установить высокую однородность компонентов, представленную на Рис.4.7 и 4.8, соответственно. Результаты расчета согласуются с результатами ростового эксперимента по данным рентгеновского микроанализа, что подтверждает адекватность численной модели.

Для надежности полученных результатов [A2] была проведена рентгеновская топография на синхротронном источнике. Эти исследования проводили на станции «Медиана»<sup>1</sup> Курчатовского источника синхротронного излучения. Изображения записывались с помощью двухкоординатного детектора на основе GdOS: Tb-экрана и CCD - матрицы размерностью 4008 x 2672 пикселей, размер пикселя составлял 8,9 мкм. Для топографии на белом пучке (Рис.3.5) кристалл устанавливали в симметричной геометрии с горизонтальной плоскостью дифракции. При этом отражение под брэгговским углом  $q \approx 15^\circ$  регистрировали детектором, расположенным на расстоянии 30 см от кристалла. Высота пучка

---

<sup>1</sup> - Рентгеновская топограмма получена Подурцом К.М. в НИЦ "Курчатовский институт"



составляла 5 мм. Время съемки одного изображения составляло 15 с (обычное время для слабопоглощающих кристаллов – 1 с).

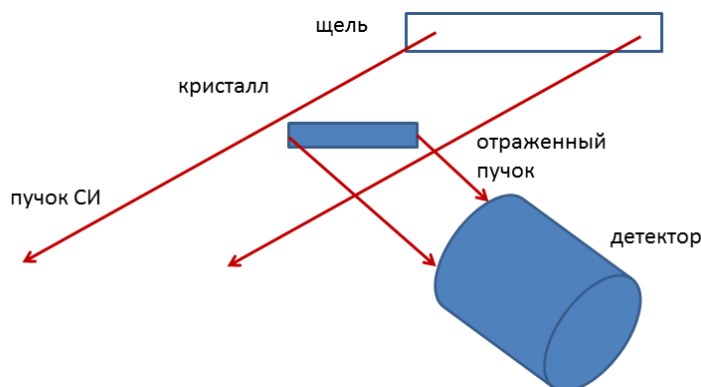


Рис.3.5. Схема эксперимента по белопучковой топографии

Ориентировка кристалла с естественным сколом (110) проводилась на рентгеновском дифрактометре<sup>2</sup> Rigaku SmartLab (Токио, Япония) с использованием характеристического медного излучения. В состав дифрактометра входит 5-осевая система позиционирования образца с радиальным и азимутальным вращением, позволяющая легко вывести искомую плоскость в дифракционное положение.

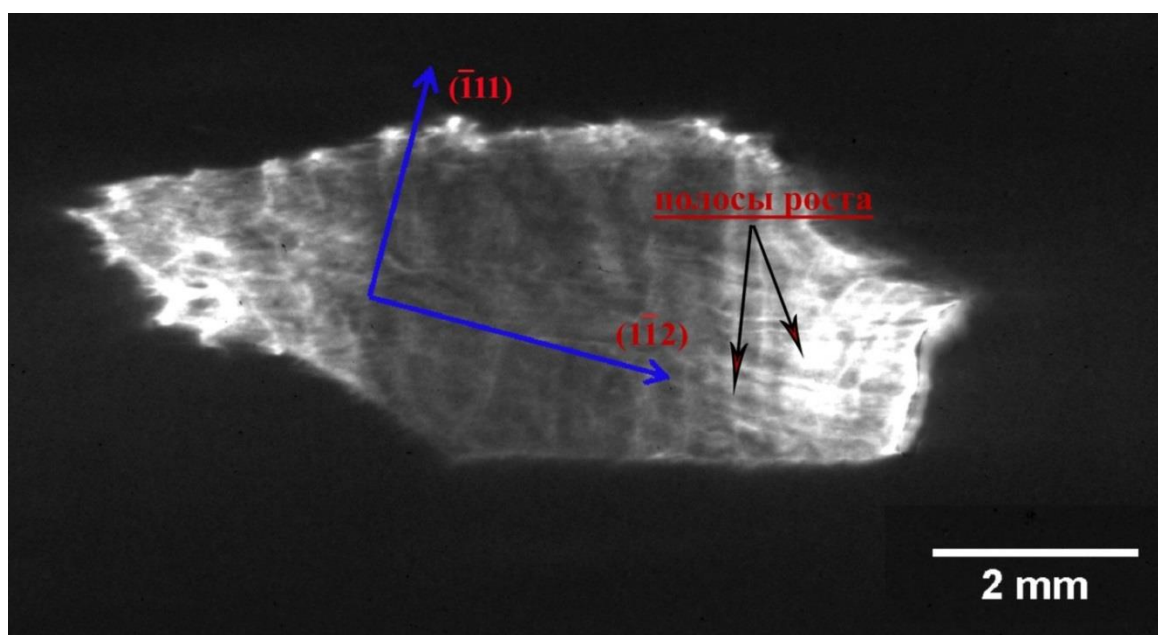


Рис. 3.6. Рентгенотопографическое изображение кристалла CdZnTe

<sup>2</sup> - Ориентировка образца на дифрактометре выполнена Субботиным И.А. в НИЦ "Курчатовский институт"

На рентгенотопографическом изображении (Рис.3.6) мы можем наблюдать полосы роста, которые повторяют форму ФК. Судя по их форме, ФК плоский или слегка выпуклый, как и было определено с помощью метода ЭДС, которое позволило выявить распределение компонентов вдоль и перпендикулярно оси роста слитка. Таким образом, по полученным результатам рентгеновского микроанализа и рентгеновской топографии, подтверждается адекватность численной модели.

Выводы по главе 3:

1. Впервые проведено математическое моделирование процесса выращивания кристаллов CdTe диаметром 100 мм модифицированным методом Обреимова-Шубникова для оптимизации условий роста.
2. Рассчитано, что межфазная граница на стадии разрастания кристалла слегка выпуклая, а при температуре 1090 °С форма фронта кристаллизации становится плоской.
3. Результаты расчета согласуются с результатами ростового эксперимента по данным рентгеновского микроанализа. Результаты топографии, полученные с помощью синхротронного излучения, полностью подтверждают адекватность численной модели [A2].

## ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ CdTe И Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te

### 4.1. Разработка конструкции ростовой установки

Одним из недостатков в практическом применении монокристаллов CdTe и твердых растворов на его основе является высокая степень микро-неоднородности, нарушения микроструктуры, в том числе наличие преципитатов, что приводит к снижению качества детекторов и модуляторов. В указанных устройствах преципитаты являются рассеивающими центрами и крупномасштабными ловушками носителей заряда, ухудшая сбор заряда и снижая эффективность регистрации излучения. В электрооптических модуляторах теллуровые преципитаты снижают пропускание инфракрасного излучения и повышают коэффициент поглощения, делая их непригодными для использования.

В связи с этим ведется активный поиск новых способов и устройств для получения совершенных кристаллов теллурида кадмия, не содержащих преципитатов.

Одной из задач настоящей работы являлось создание простой по конструкции установки для выращивания беспреципитатных кристаллов теллурида кадмия.

Схематическое изображение установки для выращивания кристаллов модифицированным методом Обреимова-Шубникова представлено на рисунке 4.1.

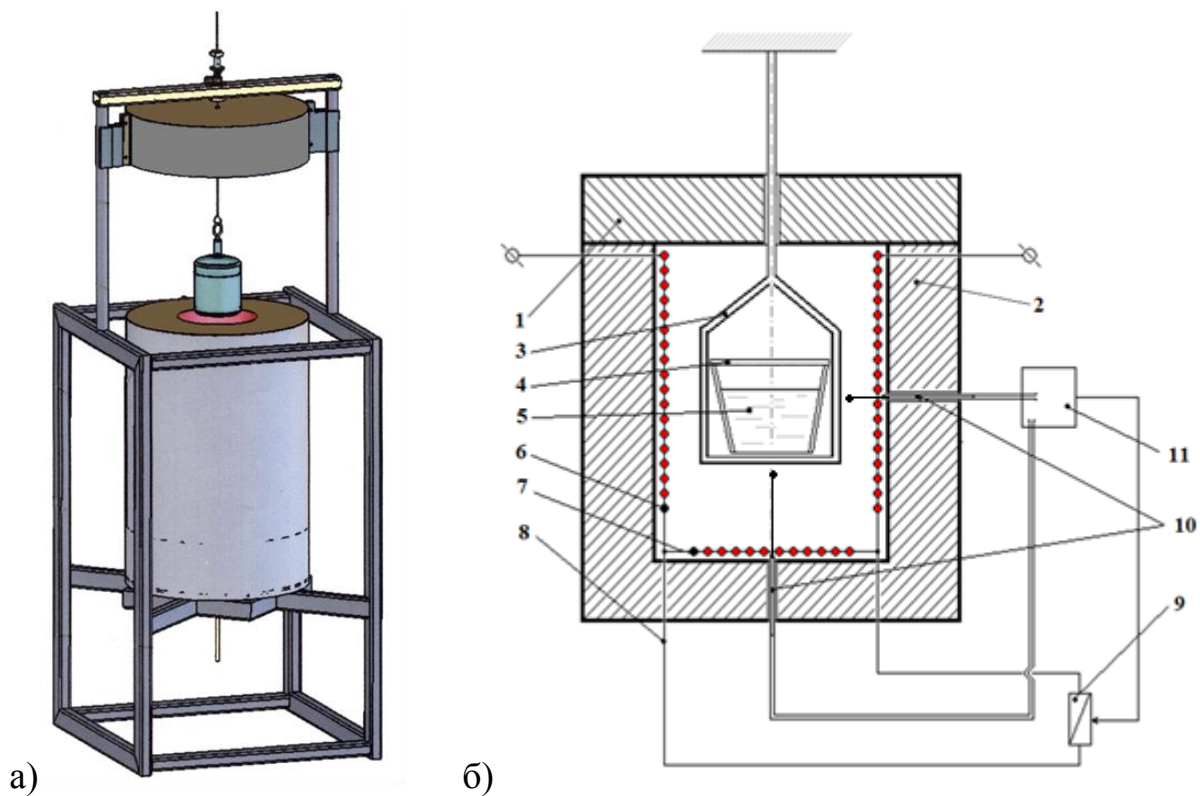


Рис.4.1 Схема установки выращивания кристаллов

1 — крышка печи, 2 — корпус печи, 3 - кварцевая ампула, 4 — ростовой тигель с крышкой, 5 — расплав, 6 — нагреватель стенки печи (спираль), 7 — нагреватель дна печи (змеевик), 8 — электрическая шунтирующая линия, 9 — переключатель, 10 — термопары, 11 — управляющее устройство.

Для роста кристаллов в тигель загружают CdTe с дополнительным количеством Cd, массу которого определяют по уравнению 4.2.

В процессе выращивания кристаллов осевой градиент температуры в расплаве составлял 2 – 3 К/см.

При перемещении фронта кристаллизации сверху вниз до дна тигля температура у него изменяется от 1393 К в верхней части до 1363 К у дна контейнера. На конечной стадии выращивания кристалла выключается донный нагреватель, что обеспечивает уменьшение вертикального градиента температуры и способствует снижению количества пор и парофазных включений в монокристалле. Охлаждение кристалла проводят в соответствии с условиями

посткристаллизационного охлаждения в течение нескольких часов, описанными ниже в п. 4.2. способами. Разработанные условия выращивания позволили вырастить монокристаллы диаметром до 110 мм и высотой 35 мм (рис. 4.2).



Рис. 4.2. Фотография выращенных модифицированным методом Обреимова-Шубникова монокристаллов CdTe и Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te

Следует отметить, что установка, разработанная для выращивания монокристаллов CdTe из твердых растворов на его основе методом Обреимова-Шубникова и специальные условия их выращивания, по сравнению с применяемыми для роста этих кристаллов многозонными печами по методу Бриджмена, имеют преимущества, состоящие в меньшем энергопотреблении и получении более высокого качества монокристаллов большого диаметра. Разработанная установка защищена патентом РФ [А3].

## 4.2 Разработка режима посткристаллизационного охлаждения кристаллов

CdTe и его твердые растворы являются фазами переменного состава. Поэтому их структурно-чувствительные свойства сильно зависят от условий, в которых выращивается монокристалл, а также от условий его охлаждения и термообработки.

На рис.4.3а показан эвтектоидный тип области существования твердого соединения в районе температур, при которых протекает фазовый переход первого рода.

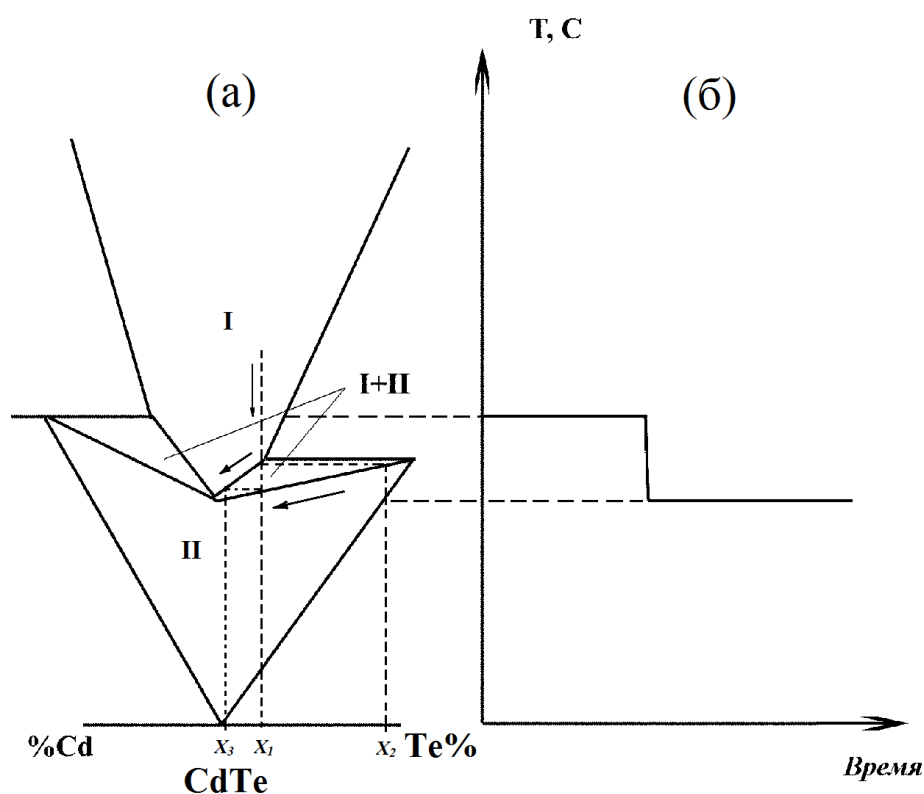


Рис.4.3. Фрагмент фазовой диаграммы (а) и схема посткристаллизационного ступенчатого охлаждения слитка (б)

- I – область существования фазы I
- II – область существования фазы II
- I + II – область существования двух фаз

При охлаждении кристалла в интервале температур фазового перехода, появлению новой фазы сопутствует резкое изменение состава, т.е. исходный состав кристалла. Фаза I меняется при образовании фазы II от величины  $x_1$  до величины

$X_2$ . Изменение состава фазы II происходит при условии установления равновесия между твердыми фазами I и II, которое возможно при очень низких скоростях охлаждения кристалла. При этих условиях обеспечивается диффузия атомов избыточного компонента из питающей фазы I к зарождающейся фазе II. Тем не менее, исходный состав  $X_2$  не остается постоянным и по мере образования фазы II, в условиях медленного охлаждения, стремится к величине  $X_1$ . Можно предположить, что по аналогии с зарождением кристалла из жидкой фазы, зарождение новой фазы происходит в объеме фазы I в местах скопления точечных и структурных дефектов. Таким образом, медленное охлаждение кристалла в интервале температур фазового перехода должно сопровождаться диффузионными потоками избыточного компонента, которые в связи с постоянно изменяющейся концентрацией должны приводить к возникновению преципитатов и концентрационной микронеоднородности [118]. Последние вызывают неоднородность электрических и оптических свойств кристалла и приводят в состояние очень высокого разупорядочения, часть атомов попадает в междоузлия, образуя одновременно вакансии, занимая не свойственные им узлы решетки и т.д. После прохождения этого интервала температур кристаллы делаются мало пригодными для практического применения, особенно при создании многоэлементных детекторов. С другой стороны, длительное сосуществование двух фаз с различными удельными объемами вызывает появление напряжений в кристалле [25], которые способствуют повышению плотности дислокаций и формированию малоугловых границ вплоть до образования мозаичной микроструктуры [23]. Для того чтобы избежать ухудшения электрофизических и структурных параметров, необходимо проводить ускоренное охлаждение кристалла после завершения стадии кристаллизации. Однако ускоренное охлаждение приводит к изменению совершенства структуры кристалла, проявляющееся в нестабильности электрических свойств [53]. Рассмотренные противоречия можно устранить, применяя принцип ступенчатого охлаждения, предложенный У. Альберсом [3].

Режим ступенчатого охлаждения кристалла схематически изображен на рис. 4.3б. В интервале температур протекания фазового перехода достигается максимальная скорость охлаждения кристалла (в режиме выключенной печи), составляющая  $\sim 50$  °С/час. При такой скорости осуществляется выдержка кристалла при постоянной температуре в монофазной области, которая приводит к упорядочению положения атомов в кристаллической решетке, а также к снижению концентрации преципитатов Те.

На основании теоретического анализа была смоделирована программа кристаллизационного и посткристаллизационного охлаждения кристаллов, учитывающая все установленные фазовые переходы (см. п/п 1.3). Программа представлена на рисунке 4.4.

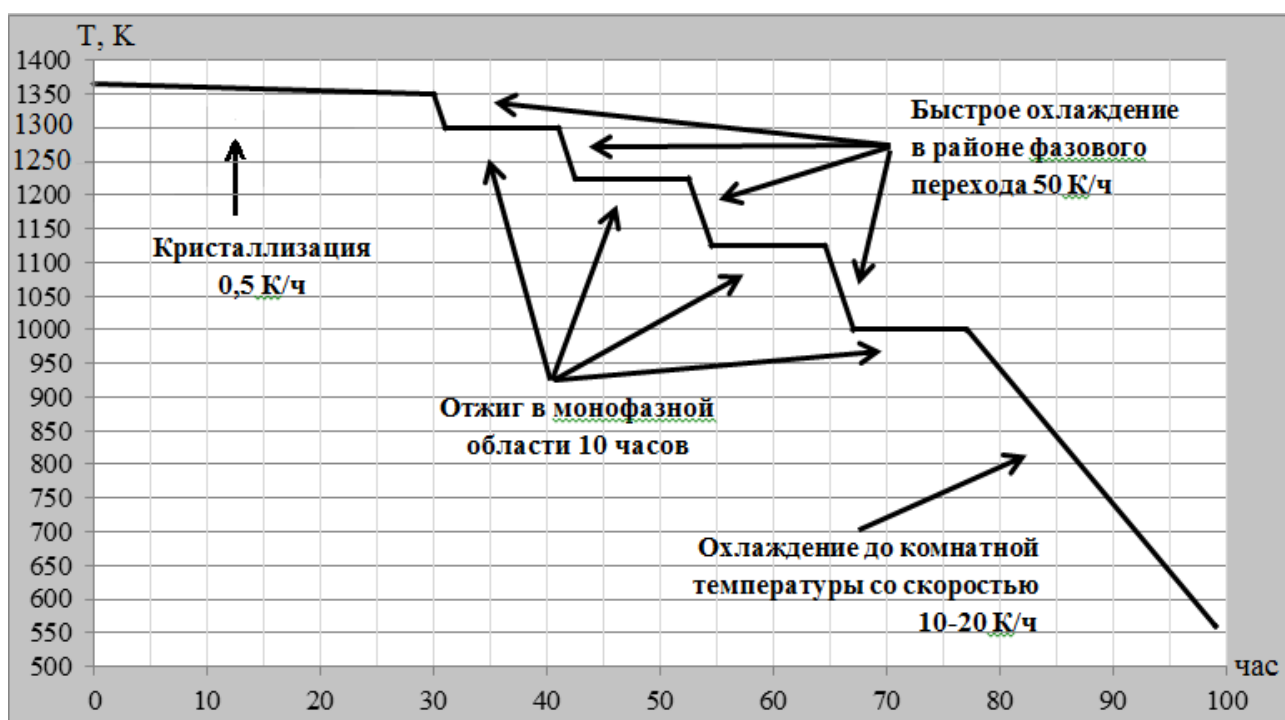


Рис. 4.4. Базовая программа кристаллизационного и посткристаллизационного охлаждения слитка

Процесс ступенчатого охлаждения повторяется при прохождении каждого фазового перехода, благодаря чему устраняется большая часть выше перечисленных негативных явлений при одновременном достижении стабильности электрических свойств. Используя все данные о фазовых переходах в теллуриде



кадмия, было отработано и установлено оптимальное посткристаллизационное термостатирование, состоящее в выдержке в течение определенного времени при заданной температуре [А4].

Ступенчатое охлаждение кристалла проводили с выдержкой при температурах монофазных областей – 1300 К, 1225 К, 1125 К и 1000 К. Время выдержки в каждой из монофазной областей составляло от 7 до 12 часов. После последней температурной выдержки печь охлаждали со скоростью 10-20 К до комнатной температуры. Вынимали контейнер и из тигля извлекали монокристалл. Средние значения удельного электросопротивления полученных кристаллов приведены в таблице 4.1 (в таблице приведены средние значения по всему слитку).

Таблица 4.1. Электрические характеристики кристаллов в зависимости от их времени выдержки

Номер эксперимента	Время выдержки кристалла при температурах 1300, 1225, 1125 и 1000 К, (час)	Удельное электосопротивление кристалла, измеренное после изготовления, (Ом/см)	Удельное электосопротивление кристалла, измеренное через год после изготовления, (Ом/см)
1	8	$1 \cdot 10^8 - 2 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^8$
2	10	$1 \cdot 10^8 - 1,5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^8$
3	12	$1 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^8$
4	7	$5 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$

Как видно из таблицы 4.1 кристаллы, подвергнутые посткристаллизационному термостатированию в течение 8–12 часов, сохраняют свое удельное электросопротивление в течение длительного времени.

Кристаллы, термостатированные в течение 7 часов, через год после изготовления снижают удельное электросопротивление более, чем на порядок. Длительность термостатирования в течении 12 часов не приводит к изменению удельного электросопротивления, удлиняя технологический процесс термостатирования кристаллов. Поэтому мы выбрали оптимальное время термостатирования 8 часов.

### **4.3. Условия синтеза и роста соединений CdTe и твердых растворов на его основе $Cd_{1-x}Zn_xTe$**

#### **4.3.1 Синтез**

Главной задачей синтеза соединений является получение гомогенных кристаллов фиксированного состава. Теллурид кадмия, как правило, получают простым сплавлением элементов, взятых в эквимолярном соотношении с целью понижения давления при синтезе, а твердые растворы на его основе - с добавлением соответствующего количества цинка и селена. Однако при синтезе кристаллов CdTe необходимо учитывать трудности, обусловленные, во-первых, наличием заметной величины давления пара летучего компонента и зависимостью от нее температуры плавления и состава соединения, во-вторых, большой разницей в температурах плавления CdTe и чистых компонентов.

При проведении синтеза соединения CdTe путем сплавления компонентов также следует учитывать очень большие значения их теплоты образования. При быстром нагреве смеси расплавленных компонентов выделяется столь большое количество тепла, что происходит резкое повышение температуры еще не полностью прореагировавших компонентов, которое вызывает резкое повышение давления Cd и может привести к разрыву ампулы. Поэтому процесс синтеза путем сплавления компонентов необходимо проводить при очень медленном повышении температуры.

В работе был применен нестандартный для CdTe метод регулирования состава путем «создания давления ненасыщенного пара летучего компонента» [106, 95, 96]. Этот способ обладает высокой точностью и позволяет применить простую печь. Регулирование состава соединения достигается за счет внесения дополнительного расчетного количества летучего компонента сверх заданного соотношения - компонент полностью испаряется в свободном объеме ампулы и создает требуемое парциальное давление пара над расплавом. Таким образом, предотвращается переход в газовую фазу этого компонента из расплава и сохраняется первоначальный состав соединения. Для расчета массы кадмия,

который является летучим компонентом вследствие инконгруэнтного испарения его из расплава CdTe и твердых растворов на его основе [19] (при испарении расплав теряет больше Cd, чем Te), использовали уравнение Менделеева-Клайперона:

$$m_{Cd} = \frac{V_f \times M_{Cd} \times p_{Cd}}{T_a \times R}, \quad (4.1)$$

где:  $V_f$  - свободный объем ампулы, л;

$M_{Cd}$  - атомная масса кадмия, г;

$p_{Cd}$  – требуемое парциальное давление кадмия, атм;

$T_a$  - средняя температура в ампуле, К;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 0,082 л·атм/град.

Давление пара кадмия над синтезируемым соединением задается в соответствии с величиной, которую запланировали получить при последующем росте монокристаллов.

Синтез поликристаллов CdTe и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  проводили в однозонной горизонтальной трубчатой печи (Рис. 4.5) с внутренним диаметром 70 мм и длиной 70 см.

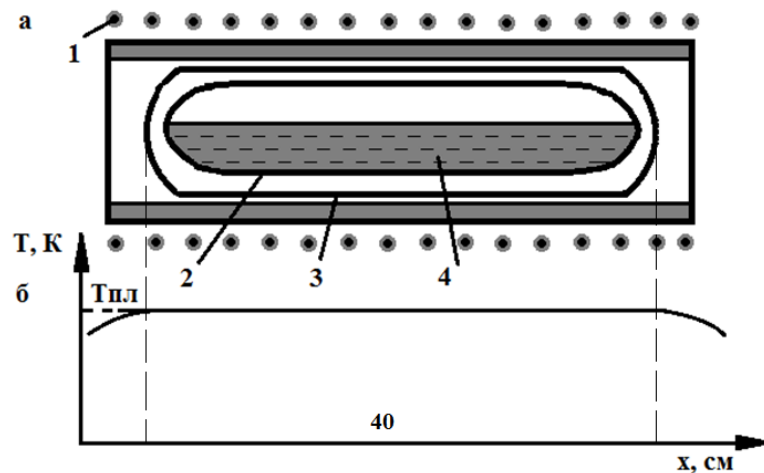


Рис. 4.5. Однозонная горизонтальная печь для синтеза (а) и температурный профиль печи (б)

1 – нагреватель, 2 – неграфитизированная кварцевая ампула, 3 – защитная кварцевая ампула, 4 – расплав CdTe.

Нагреватель обеспечивал однородность температуры в зоне длиной 40 см. Печь снабжена Pt/Rh (30/6) – термопарой и автоматическим программатором.

Очистка исходных компонентов от кислорода позволила применять для синтеза неграфитизированные ампулы, что исключило дополнительное загрязнение CdTe углеродосодержащими соединениями (CO и CO<sub>2</sub>), кремнием и кислородом. Для синтеза использовались ампулы из плавленого кварцевого стекла диаметром 50 мм и длиной 25-30 см, которые после загрузки исходных компонентов отпаявали при остаточном давлении 10<sup>-4</sup> Па. Отпаянные ампулы помещали в защитные кварцевые ампулы, которые также вакуумировали и запаивали для предохранения материала от окисления в случае разрушения внутренних ампул при охлаждении.

Для синтеза CdTe и Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te использовали Cd, Zn и Te, подвергнутые многократной вакуумной дистилляции [A1]. Перед загрузкой материала проводили химическую обработку кварцевых ампул. Ампулы травились в смеси концентрированных кислот - соляной HCl и азотной HNO<sub>3</sub> (стандартно 3:1) или в 50% водном растворе HF в течении 10 - 15 минут, тщательно промывались деионизированной водой до полного отсутствия в промывочной воде кислотной реакции по индикаторной бумаге, пропаривали и просушивали в течение 4 – 5 часов.

Давление пара кадмия, создаваемое над расплавом, задавали в диапазоне от 5.0 · 10<sup>5</sup> до 0.3 · 10<sup>5</sup> Па, что обеспечивается навеской в пределах  $m_{Cd} = 0,2-0,6$  г с погрешностью ± 0,0001 г (при использовании стандартных аналитических весов). Синтез проводили при температуре приблизительно на 10 °C выше температуры плавления твердого расплава.

Синтез проводили в 4 этапа:

1. Медленный нагрев до 700 °C со скоростью ~ 10°C/час с последующей выдержкой в течение 6 часов.
2. Нагрев до 1100 °C со скоростью 30 °C/час и выдержка в течение 6 ÷ 10 часов для гомогенизации расплава и установления равновесия с газовой фазой.
3. Кристаллизация расплава при скорости охлаждения печи 3°C/час.
4. Охлаждение закристаллизованного слитка в режиме выключенной печи со скоростью 60 - 100 °C /час.

Масса синтезируемых соединений колебалась в пределах 1.0 – 1.2 кг в зависимости от планируемой массы выращиваемого монокристалла. Слитки теллурида кадмия и твердых растворов на его основе легко извлекались из кварцевых ампул, что свидетельствует о незначительном содержании кислорода в исходных компонентах. Это позволяет многократно использовать ампулы, для последующих процессов синтеза.

#### 4.3.2. Выращивание кристаллов CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Кристаллы CdTe и CdZnTe выращивали модифицированным методом Обреимова-Шубников с применением техники самозатравления монокристалла. Перед загрузкой материала также проводили тщательную обработку ростовой ампулы и контейнера от поверхностных загрязнений. После синтеза раздробленный на куски размером 0,5 - 1 см поликристалл (CdTe и CdZnTe) загружается в ростовую кварцевую ампулу, содержащую стеклоуглеродный контейнер. Туда же добавляли металлический кадмий, массу которого рассчитывали по соотношению (4.1) в зависимости от свободного объема ампулы и выбранного при синтезе парциального давления кадмия над расплавом. Ампулу откачивали и отпаивали при остаточном давлении  $10^{-4}$  Па и помещали в ростовую печь. В настоящей работе применена печь, позволяющая выращивать монокристаллы диаметром 100-140 мм. Расплавленный материал выдерживали при постоянной температуре в течение 8 часов. Температура перегрева расплава не превышала 10 К от температуры плавления твердого расплава. После гомогенизации расплава и установления равновесия между паровой и жидкой фазами осуществляли его охлаждение со скоростью 0,5 К/ч при осевом градиенте температуры 2-3 К/см и радиальном порядка 0,2-0,4 К/см.

Контроль примесной чистоты кристаллов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  также выполнялся после проведения синтеза и роста. Анализы выполнялись в РХТУ им. Менделеева методом масс-спектрометрии с индуктивно – связанной плазмой. Использовался прибор NexION 300D производства фирмы Perkin Elmer. Предел обнаружение  $10^{-11}$

г/г. Ограничения метода ICP-MS не определяет газообразующие (кислород, азот, углерод) и галогены. Анализ выполняли в коллинеарном режиме (аргон + гелий) для подавления полиатомных интерференций, эффект матрицы сведен к минимуму (ошибка не более 15 отн.%). Типичное содержание примесей в CdTe и CdZnTe после синтеза и роста по данным спектрального анализа представлено в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Содержание примесей в кристаллах после CdZnTe синтеза и роста

Символ	CdZnTe		Символ	CdZnTe	
	Содержание примесей после синтеза $10^{-9}$ г/г	Содержание примесей после кристаллизации $10^{-9}$ г/г		Содержание примесей после синтеза $10^{-9}$ г/г	Содержание примесей после кристаллизации $10^{-9}$ г/г
Li	<0.01	<0.32	Cd	Основа	Основа
Be	<0.01	<0.04	Mg	<0.01	<0.01
Na	<0.01	<0.57	Te	Основа	Основа
Al	<0.5	<1.66	Cs	<0.01	15,66
Si	<21,76	<30.71	Ba	<0.3	<0.38
K	<22.76	<22.76	Nd	<0.01	<0.01
Ca	<3.60	<3.60	Sm	<0.01	<0.01
Sc	5,21	7,71	Eu	1,51	1,51
Ti	<0.01	<0.01	Gd	<0.01	<0.01
V	<0.05	<0.05	Tb	<0.01	<0.01
Cr	<0.05	<0.08	Dy	<0.01	<0.01
Mn	<0.18	<0.18	Ho	<0.01	<0.01
Fe	<0.05	<0.75	Er	<0.01	<0.01
Co	<0.01	<0.03	Tm	<0.01	<0.01
Ni	<0.30	<0.30	Yb	<0.01	<0.01
Cu	<0.75	<1.14	Lu	<0.01	<0.01
Zn	Основа	Основа	Hf	<0.01	<0.01
Ga	<0.02	<0.02	Ta	<0.01	<0.01
Ge	<0.03	<0.03	W	<0.01	<0.01
As	<0.02	<0.02	Re	<0.01	<0.01
Se	<0.01	<0.01	Os	<0.01	<0.01
Br	7,71	<10.12	Ir	<0.01	<0.01
Rb	<0.01	<0.01	Pt	<0.01	<0.01
Sr	<0.05	<0.08	Au	5,70	5,70
Y	<0.01	<0.01	Hg	76,85	274,85
Zr	<0.01	<0.01	Tl	0,59	0,59
Nb	<0.01	<0.01	Pb	10,43	17,36
Mo	<0.01	<0.01	Bi	<0.01	<0.01
Ru	<0.05	<0.09	Th	<0.01	<0.01
Ag	7,5	39,33	Sb	<0.01	226,72
Sn	<0.01	<0.01	U	<0.01	<0.01
Rh	<0.01	<0.01			
Pd	<0.01	<0.01	Итого:	99,9999834	99,99994106

По приведенным в таблице 4.2 данным видно, что после каждой операции чистота кристаллов ухудшается относительно чистоты исходных материалов. Вероятнее всего, это связано с загрязнением из технологической оснастки, однако за счет собственной технологии очистки исходных веществ, удастся сохранить чистоту кристаллов на уровне  $\sim 6N$ .

Для получения полуизолирующих кристаллов применена компенсация примесных и собственных дефектов путем добавления небольших количеств хлора. Концентрация хлора  $N_{Cl} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [A5], вводимая в расплав, при выращивании слитка в виде навески  $\text{CdCl}_2$  чистотой 99,999 % была одинаковой во всех слитках. При легировании материала хлором атомы последнего связываются с вакансиями кадмия в нейтральные комплексы  $[V'_{Cd}Cl]^\circ$  и  $[V''_{Cd}2Cl]^\circ$ . Попытки получить нелегированные полуизолирующие кристаллы за счет лишь регулирования стехиометрией не увенчались успехом. Вероятно, это обусловлено наличием твердофазных переходов и связанных с ними изменений состава материала в период посткристаллизационного охлаждения. Сочетание оптимальных условий легирования (а именно: при  $N_{Cl} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) и охлаждения позволяет получать кристаллы  $\text{CdTe}$  с удельным сопротивлением  $10^9 - 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , плотность дислокаций  $1,25 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ , при отсутствии  $\text{Te}$  преципитатов. Ухудшение пропускания в длинноволновой области наблюдается при повышении концентрации в  $\text{CdTe}$  остаточных примесей или легирующего элемента до  $N_{Cl} > 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В настоящее время кристаллы  $\text{CdTe}$  чаще применяют не в чистом виде, а в виде твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . Введение  $\text{Zn}$ , стабилизирует кадмиевую подрешетку кристаллов  $\text{CdTe}$  [119, 120], улучшая структурные характеристики получаемых кристаллов. По данным [121, 122],  $\text{Zn}$  оказывает влияние и на структуру энергетических уровней в запрещенной зоне. Из диаграммы состояния системы  $\text{CdTe} - \text{ZnTe}$  (Рис. 4.6) следует, что данное бинарное соединение образует непрерывный ряд твердых растворов, при этом увеличение  $\text{Zn}$  приводит к увеличению температуры плавления расплава.

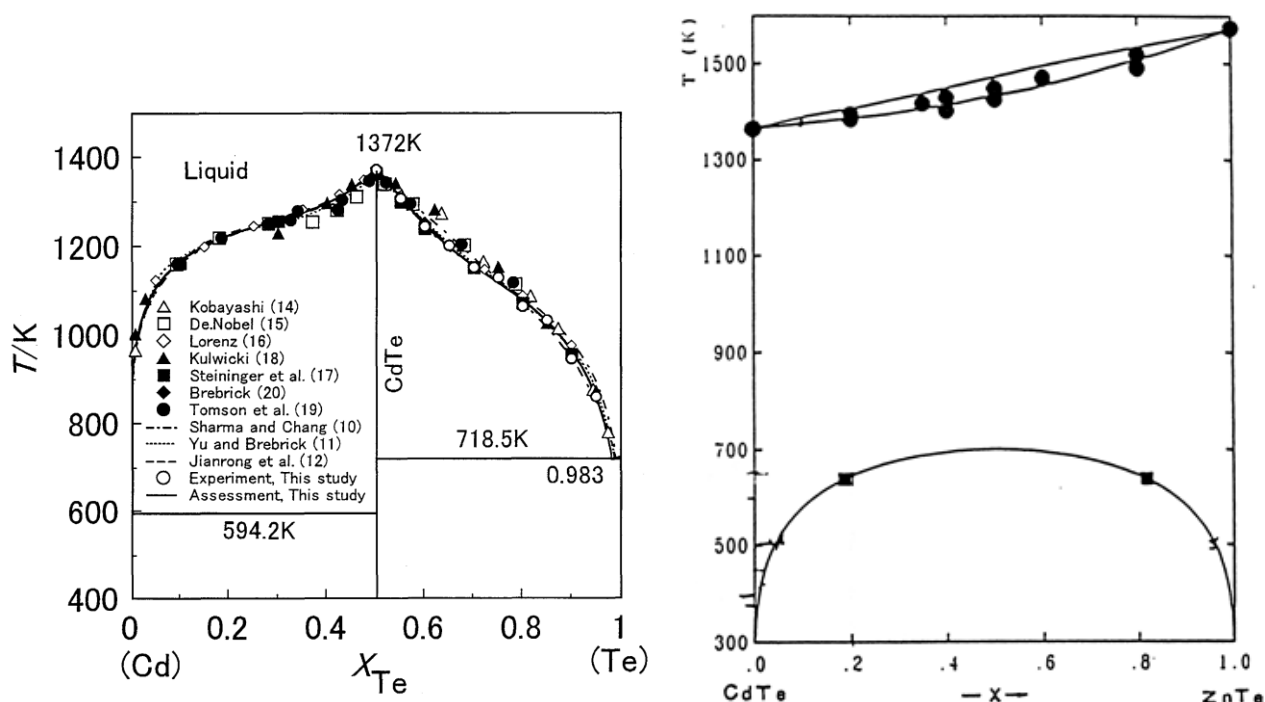


Рис. 4.6. T-x проекция системы Cd-Te по данным [12] и системы CdTe – ZnTe [123]

При температурах ниже 700 К для данной системы характерна область расслаивания, которая может приводить к распаду твердого раствора с появлением в кристаллах фазовых микровключений с высоким содержанием как Cd, так и Zn. Использование такого материала объясняется увеличением ширины запрещенной зоны (CdTe (~ 1,5 эВ), а для  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$  (~ 1,65 эВ)), что позволяет получать полуизолирующие кристаллы с более высоким удельным сопротивлением до  $10^{11}$  Ом · см.

Модифицированным методом Обреимова-Шубникова были выращены монокристаллы  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x, y = 0.1 - 0.25$ ) диаметром 110 мм и высотой 25 – 30 мм [124] (таблица 2.5). Кристаллы, в которых величины  $x, y$  не превышали 0.10, характеризовались достаточно высоким качеством микроструктуры. В кристаллах отсутствовали малоугловые границы, микродвойники и микрофазовые включения, они характеризовались плотностью дислокаций порядка  $1,25 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  и полушириной кривых качания (для плоскости 110) 21-25 угловых секунд.



Таблица 4.3. Сравнительные характеристики  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  кристаллов ( $x=0,1-0,25$ )

Параметр	$Cd_{1-x}Zn_xTe$ $x = 0.1$	$Cd_{1-x}Zn_xTe$ $x = 0.12$	$Cd_{1-x}Zn_xTe$ $x = 0.17$	$Cd_{1-x}Zn_xTe$ $x = 0.25$
Плотность дислокаций, $см^{-2}$	Хаотичное расположение дефектов, $N_d = 1,25 \cdot 10^4$	Хаотичное расположение дефектов, $N_d = 5 \cdot 10^4$	Хаотичное расположение дефектов, $N_d = 4,6 \cdot 10^5$	Блочные границы, двойники, $N_d > 10^6$
$\rho$ , Ом · см	$8,8 \cdot 10^{10}$	$8,8 \cdot 10^{10}$	$8,6 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$
Полуширина кривых качания, уг. сек.	21	25	50	70
ИК пропускание, %	$\geq 60$	$\geq 60$	$\leq 50$	$\leq 50$
Тип проводимости	p-тип	p- и n-тип	p- и n-тип	n-тип

Кристаллы с более высоким содержанием Zn характеризовались более низким качеством микроструктуры и при  $x$ , близким к 0.25 имели высокую плотность дислокаций, малоугловые границы и включения; полуширина кривых качаний достигала величин 50-70 угловых секунд.

Кристаллы при концентрации Zn 12 ат % имели сопротивление порядка  $8,8 \cdot 10^{10}$  Ом · см при сохранении высокого качества микроструктуры. В противоположность методу Бриджмена, где используется высокое давление, в наших слитках увеличение концентрации Zn более  $x > 0,1$  не приводит к повышению электрического сопротивления выше значений, чем до  $8,8 \cdot 10^{10}$  Ом · см. Это по-видимому вызвано тем, что электрическое сопротивление зависит от условий компенсации: главным образом от концентрации хлора и стехиометрии, а также метода выращивания. [125]. ИК пропускание таких кристаллов в диапазоне длин волн 2 -25 мкм составляет  $\geq 60$  %. Данные кристаллы имели разный тип проводимости: в начале слитка кристаллы имели p – тип, а в конце n – тип проводимости.

С использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС)<sup>3</sup> было выявлено распределение компонентов вдоль и

<sup>3</sup> - Измерения концентрации элементов выполнены Артемовым В.В.

перпендикулярно оси роста слитка и установлена высокая однородность распределения компонентов (Рис. 4.7 и 4.8).

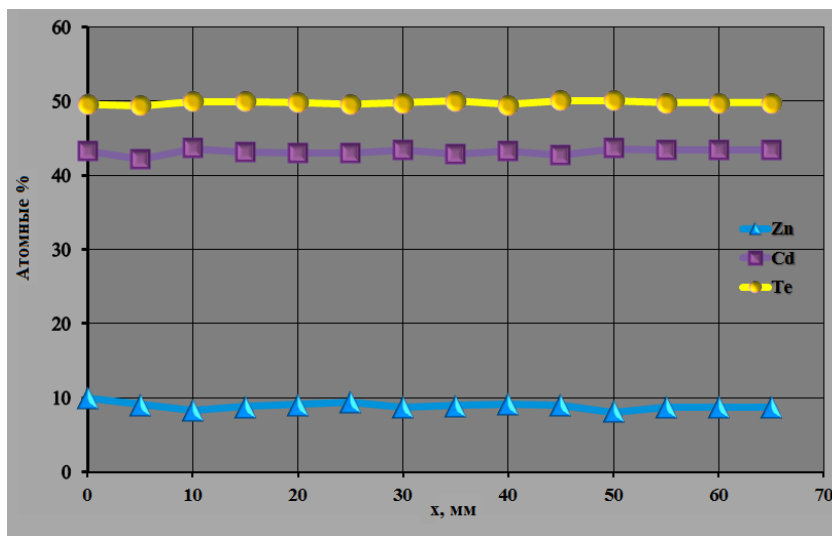


Рис. 4.7 Диаграмма распределения примеси перпендикулярно оси роста слитка CdZnTe

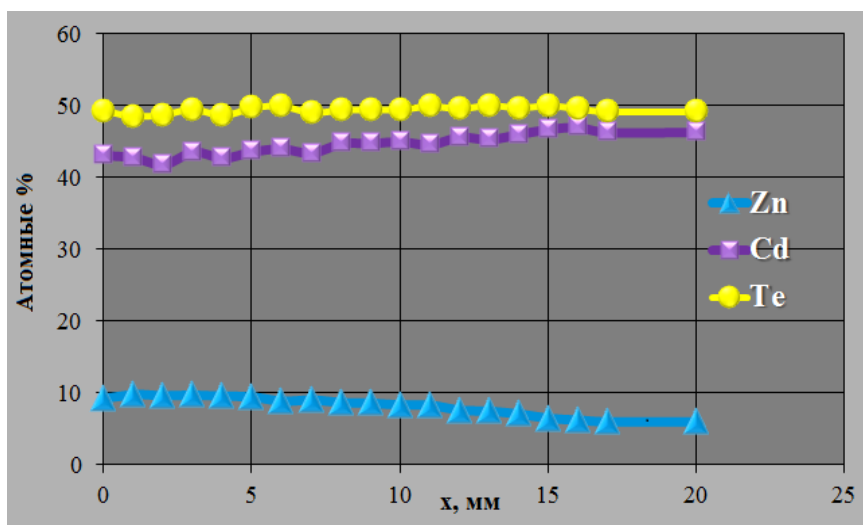


Рис. 4.8. Диаграмма распределения компонентов в кристалле CdZnTe по высоте слитка

Полученные данные об однородности образцов, подтверждают отсутствие процессов распада твердых растворов.

Из представленных диаграмм кристаллов CdZnTe (Рис.4.7 и 4.8) характер распределения компонентов свидетельствует о плоском или слегка выпуклом фронте кристаллизации слитков.

#### 4.4. Изучение структурных характеристик монокристаллов в зависимости от условий их получения

Основными структурными дефектами, образующимися в монокристаллах CdTe, являются дислокации, границы зерен, преципитаты Te(Cd) и включения Te(Cd). Многие из этих дефектов связаны с центрами захвата носителей заряда и рекомбинацией и это создает неблагоприятное влияние на перенос заряда.

Модифицированным методом Обреимова-Шубникова с применением техники самозатравления монокристалла были выращены кристаллы  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ . Таким методом воспроизводимо получали полностью монокристаллические слитки диаметром 100 - 120 мм и высотой 30 - 35 мм.

Для получения полуизолирующих кристаллов применена компенсация собственных дефектов путем добавления небольшого количества хлора ( $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), вводимого в виде  $\text{CdCl}_2$ . Благодаря этому были получены слитки p-типа проводимости с удельным сопротивлением  $10^{10} - 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Выращены две группы монокристаллов CdZnTe. Слитки первой группы после кристаллизации охлаждали с постоянной скоростью 3 К/час до комнатной температуры. Слитки второй группы подвергали ступенчатому охлаждению. Охлаждение до 1350 К со скоростью 0,5 К/час в областях фазовых переходов (четыре фазовых перехода), охлаждение со скоростью 50 К/час, в области стабильного существования фаз производилась выдержка в течение 8 часов, после прохождения четырех фазовых переходов охлаждали со скоростью 10 К/час до комнатной температуры.

Полученные слитки разрезали на диски толщиной 3 мм с ориентацией поверхностей, соответствующих направлению роста (111), а боковые грани были образованы естественными сколами по плоскостям спайности [110] и [101]. Микроструктуру выращенных кристаллов исследовали методом катодолюминесценции, электронной микроскопии (ТЕМ, SEM), рентгеновской

дифракции и методами оптической (видимый и ИК-диапазоны) микроскопии. Измерения проводились для всех образцов при одинаковых условиях.

Проведены исследования в режиме интегральной катодолюминесценции на базе растрового электронного микроскопа Philips SEM 515 с применением кремниевого фотодетектора в двух режимах:

- на отражение, когда генерируемое излучение собирается кремниевым фотодиодом, расположенным непосредственно рядом с образцом;
- на просвет, когда генерируемое излучение собирается кремниевым фотодиодом расположенным непосредственно под образцом.

Большая часть дислокаций образуется во время процесса выращивания кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , вследствие напряжений, возникающих во время кристаллизации и охлаждения. На рис. 4.9а и 4.9б показаны дислокации, выявленные методом катодолюминесценции<sup>4</sup> с использованием растрового микроскопа Philips SEM 515. Изображение получено при облучении электронами плоскости естественного скола (110). В результате на образцах с монотонным охлаждением обнаружена блочная поликристаллическая структура (рис. 4.9а), дислокации собраны в малоугловые границы, с плотностью дислокаций более  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . Такая структура обычно наблюдается, если кристалл выращен с высоким градиентом температуры. В этих условиях дислокации подвергаются полигонизации и придают форму низкоэнергетической ячеистой структуре или субзерненным границам. Использование ступенчатого отжига приводит к хаотичному распределению дислокаций (рис.4.9б).

---

<sup>4</sup> - Изображения структуры в режиме интегральной катодолюминесценции получены Артемовым В.В.

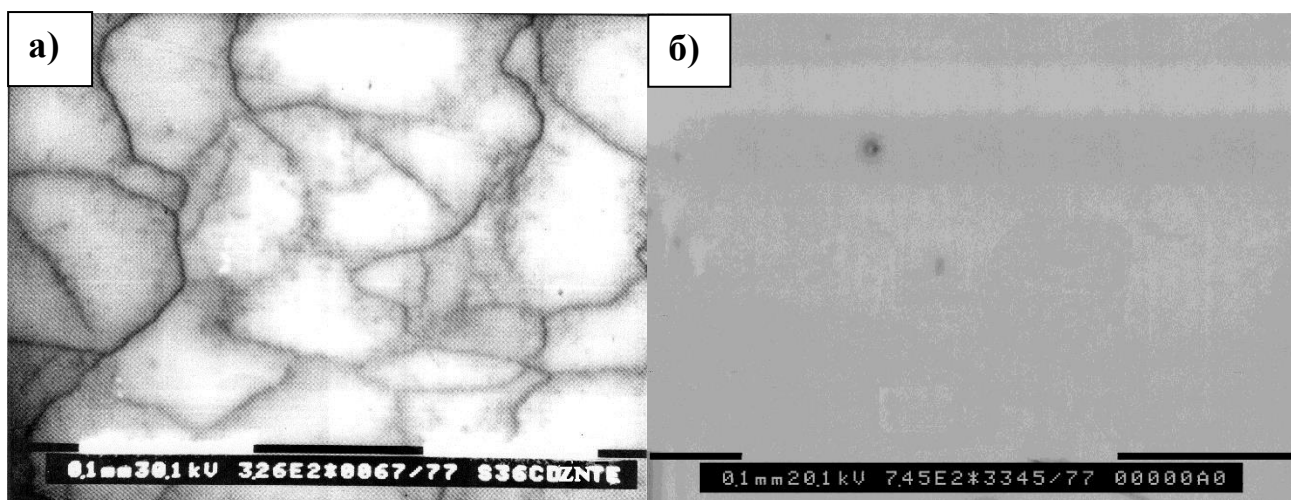


Рис. 4.9. Изображения структуры кристаллов  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  полученные в режиме интегральной катодолуминесценции при охлаждении их с различными режимами: (а) режим при постоянной скорости охлаждения, (б) ступенчатый режим охлаждения

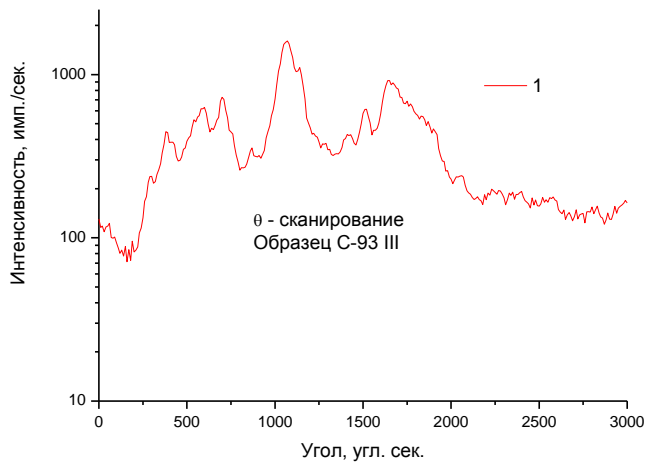
Средняя плотность дислокаций составляет  $1,25 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . В кристаллах второй группы не были обнаружены малоугловые границы, микродвойники и другие протяженные дефекты. С этими данными согласуются результаты рентгенодифракционных исследований.

Рентгеновские исследования проводились<sup>5</sup> на двухкристальном рентгеновском спектрометре с использованием  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$  излучения трубки мощностью 1.5 кВт в двухкристальной схеме при квази-бездисперсионном расположении кристаллов. В качестве монохроматора использовался совершенный кристалл Ge (220). Кривые дифракционного отражения (КДО) от исследованных гетероструктур записывались в режимах  $\theta$ - и  $\theta$ - $2\theta$  сканирования в пошаговом режиме через  $3 \div 10$  угл. сек.. Для снижения вклада в регистрируемый сигнал диффузной составляющей рассеяния проводилась оптимизация угловой апертуры детектора путем установки перед ним щелей S3 (0.4 x 2 мм), что позволило существенно увеличить отношение «когерентный сигнал»/диффузный фон и расширить тем самым динамический диапазон измеряемой интенсивности отражения. Запись КДО осуществлялась для нескольких точек поверхности кристалла. Типичные кривые качания показаны на рис. 4.10. Наличие дислокаций с

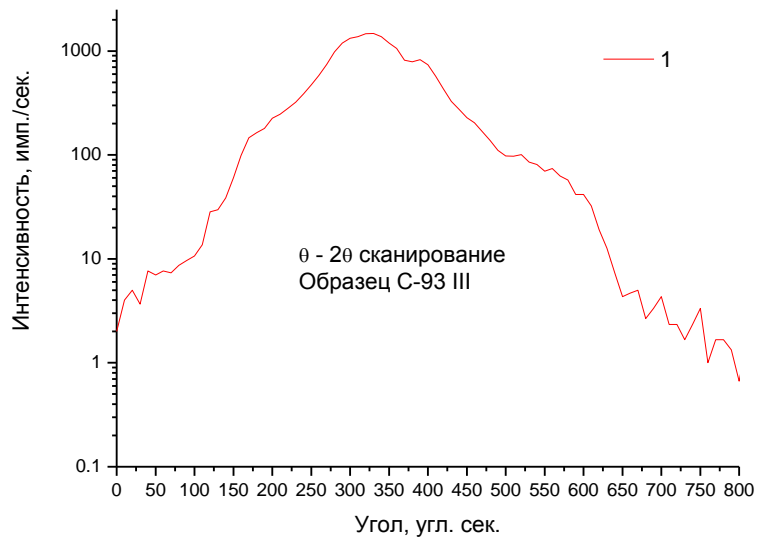
<sup>5</sup> - Кривые качания получены Субботиным И.А.в НИЦ «Курчатовский институт»

плотностью больше  $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  вызывает образование разноориентированных друг относительно друга блоков. В этом случае на кривой качания каждый блок последовательно дает свою кривую, сдвинутую на угол разориентации относительно вертикальной оси вращения. Это приводит к уширению кривой качания, по которому можно зарегистрировать блочное состояние монокристаллов.

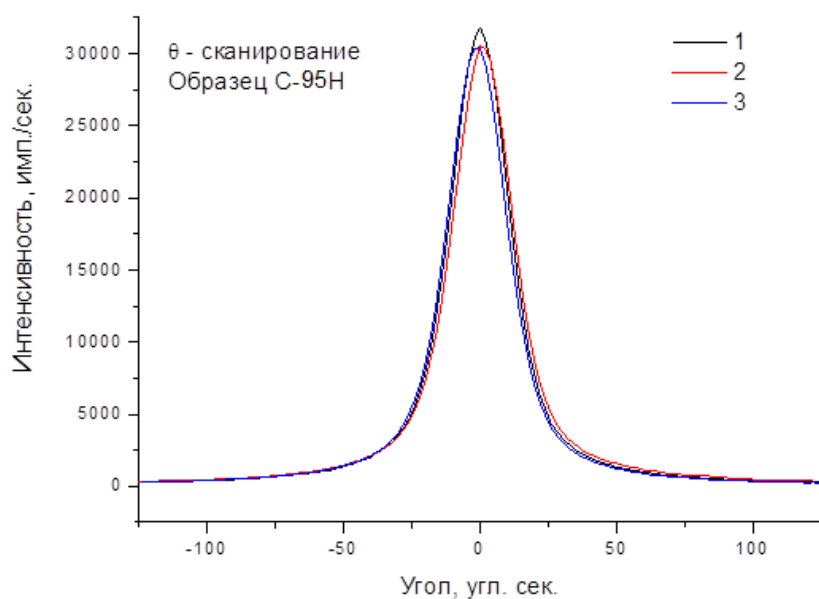
а)



б)



в)



г)

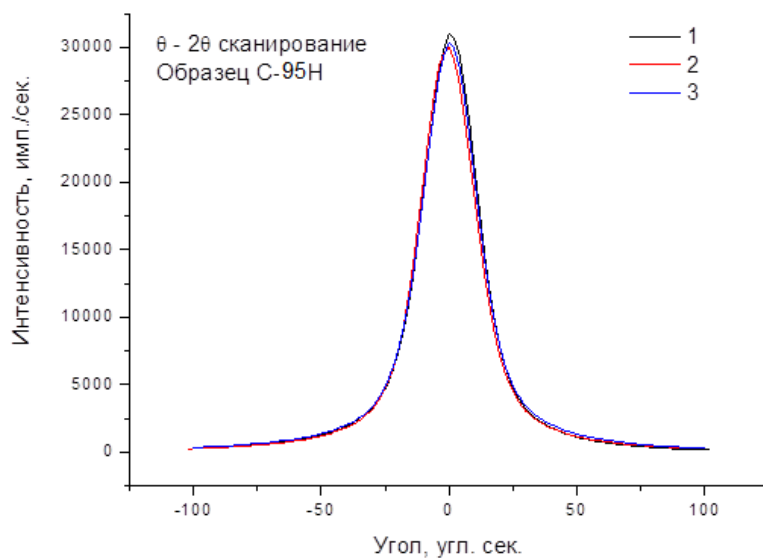


Рис. 4.10. Кривые качания образцов в режимах  $\theta$ - и  $\theta$ -  $2\theta$  сканирования охлажденных после кристаллизации по различным режимам: (а и б) режим при постоянной скорости охлаждения, (в и г) ступенчатый режим охлаждения

Измеренные полуширины кривых качания для первой группы слитков находятся в пределах 125-152 угл. сек., а для второй группы в пределах 21-21,5 угл. сек. (теоретические расчеты 19 угл.сек.). Наличие единичных пиков во многих

точках в образцах второй группы свидетельствует об отсутствии микроблочности в монокристаллах. Таким образом, кривые качания также подтверждают высокое совершенство структуры в кристаллах второй группы.

Почти все кристаллы  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  детекторного качества, производимые сегодня, содержат большие концентрации  $\text{Te}$  включений и преципитатов [126 - 130]. Преципитаты образуются в процессе охлаждения.  $\text{Te}$  преципитаты, образовавшиеся при росте поверхности раздела, внедряются в монокристаллические зерна, и могут мигрировать в течении охлаждения слитка  $\text{CdTe}$  и  $\text{CdZnTe}$  под влиянием температурных градиентов, существующих в слитке (термомиграция) [129]. Из диаграммы области гомогенности (Рис. 1.4), следует, что получение беспреципитатных кристаллов весьма затруднительно. Для получения полуизолирующих кристаллов, необходима компенсация дефектов донорными добавками ( $\text{Cl}$  или  $\text{In}$ ), что требует небольшого смещения состава в сторону избытка  $\text{Te}$  и это неизбежно приводит к образованию преципитатов.  $\text{Te}$  включения могут быть устранены из кристаллов  $\text{CdZnTe}$ , с применением ступенчатого охлаждения. Контроль образцов на наличие теллурических преципитатов проводился с помощью модифицированного микроскопа Carl Zeiss E2, где в качестве инфракрасного приемника использовалась CCD-матрица.

На рис. 4.11 показаны изображения с преципитатами  $\text{Te}$  в виде темных точек, выявленные посредством ИК микроскопа на образцах кристаллов толщиной 20 – 30 мм, выращенных в различных условиях. При постоянном охлаждении (Рис. 4.11 а) большая плотность  $\text{Te}$  преципитатов образуется в процессе охлаждения как внутри монокристаллических зерен, так и вдоль структурных дефектов в виде границ зерен, двойников и субзеренных границы. Высокая концентрация преципитатов по границе микродвойника и отсутствие их в окрестности границы, может служить косвенным доказательством зарождения новой фазы на микродефектах кристалла. Для слитка, выращенного с применением ступенчатого охлаждения (Рис. 4.11 б), преципитаты  $\text{Te}$  размером более 1 мкм, не были обнаружены.



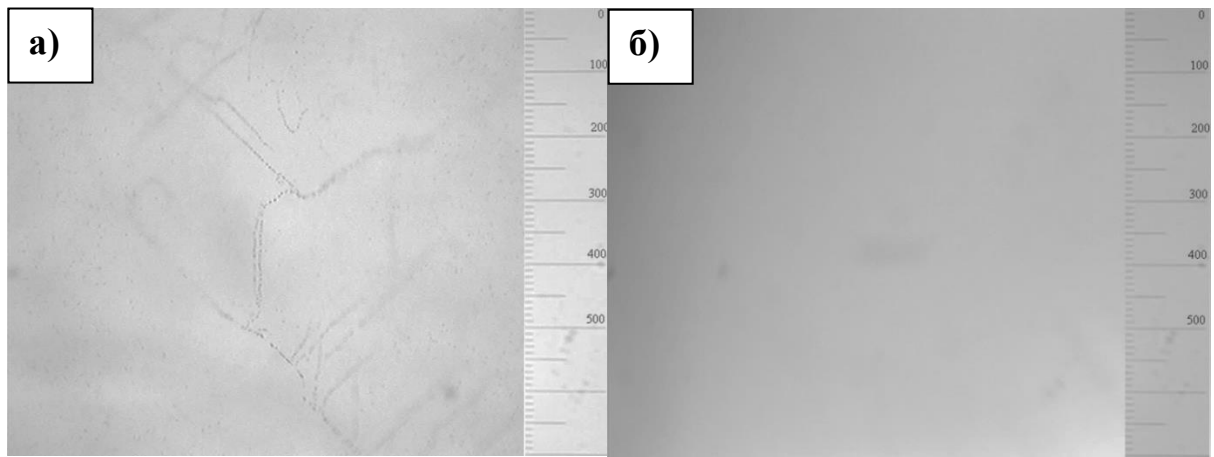


Рис. 4.11. Изображения образцов, полученные ИК – микроскопией, которые были выращены в различных условиях: (а) режим при постоянной скорости охлаждения, (б) ступенчатый режим охлаждения

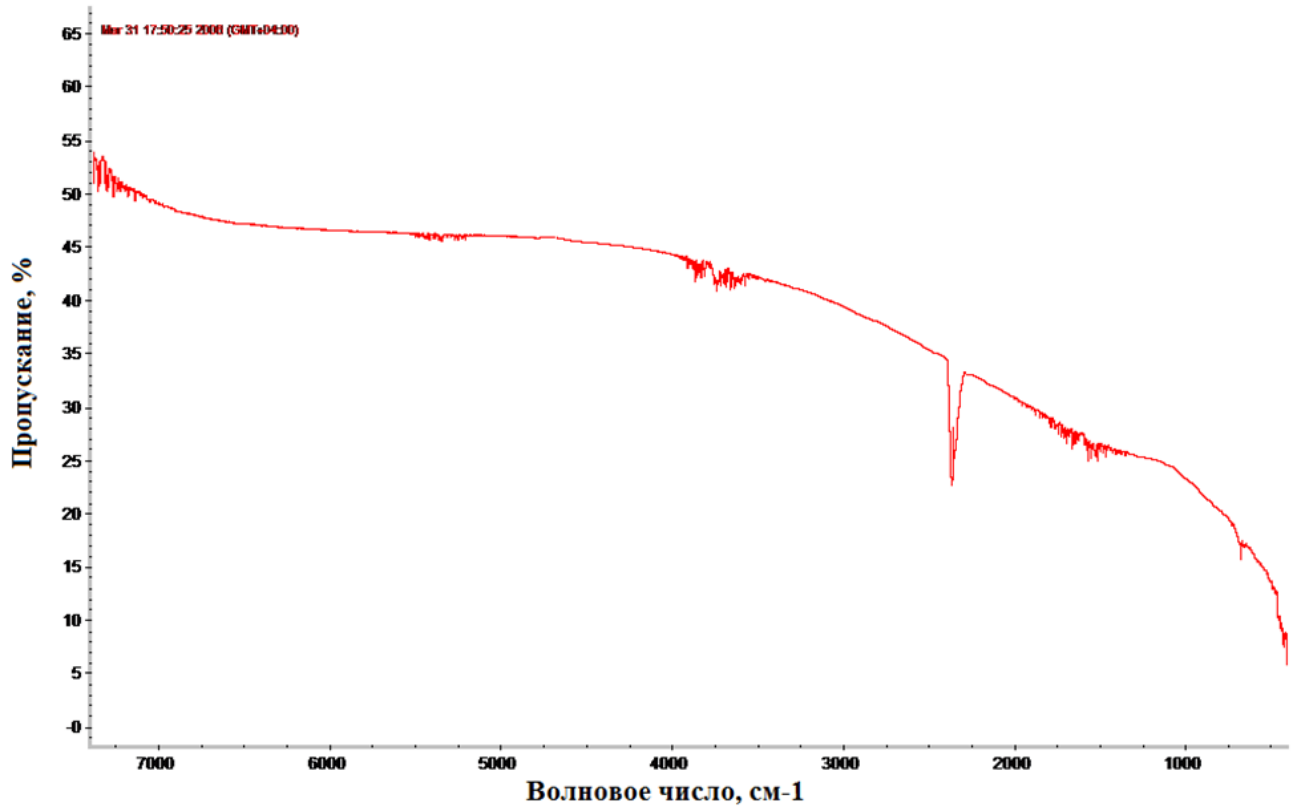
В большинстве случаев оптические свойства кристаллов CdTe и твердых растворов на его основе колеблются в широком диапазоне величин и зависят от условий их получения. Так в работе [130] отмечается, что наиболее часто встречающееся высокое остаточное оптическое поглощение ( $0,2 - 0,3 \text{ см}^{-1}$ ) вызвано преимущественно неконтролируемыми точечными дефектами, загрязнениями, оптически неактивными микроучастками в кристалле, в которых сконцентрированы преципитаты Te и комплексы собственный дефект – примесный атом.

Для исследования кристаллов на пропускание ИК излучения в диапазоне длин волн 2 - 25 мкм были изготовлены образцы площадью  $2 \times 2 \text{ см}^2$ . Все плоскости образцов шлифовались с помощью специальных оправок, которые обеспечивали параллельность обрабатываемых плоскостей, с применением алмазного порошка АСМ-7/5. Затем образцы полировали на искусственной замше с последовательным применением алмазных порошков АСМ-3/2 и АСМ-1/0 до зеркального состояния поверхности. После этого образцы отмывали в ацетоне и затем травили в 1% растворе брома в метаноле.

Спектры пропускания, полученные на Фурье-спектрометре<sup>6</sup>, показаны на рис. 4.12.

Следует отметить, что ухудшение пропускания в длинноволновой области наблюдается при повышении концентрации в материале остаточных примесей или легирующего элемента до  $N_{Cl} > 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

а)



<sup>6</sup> - ИК спектры пропускания получены Федоровым В.А.

б)

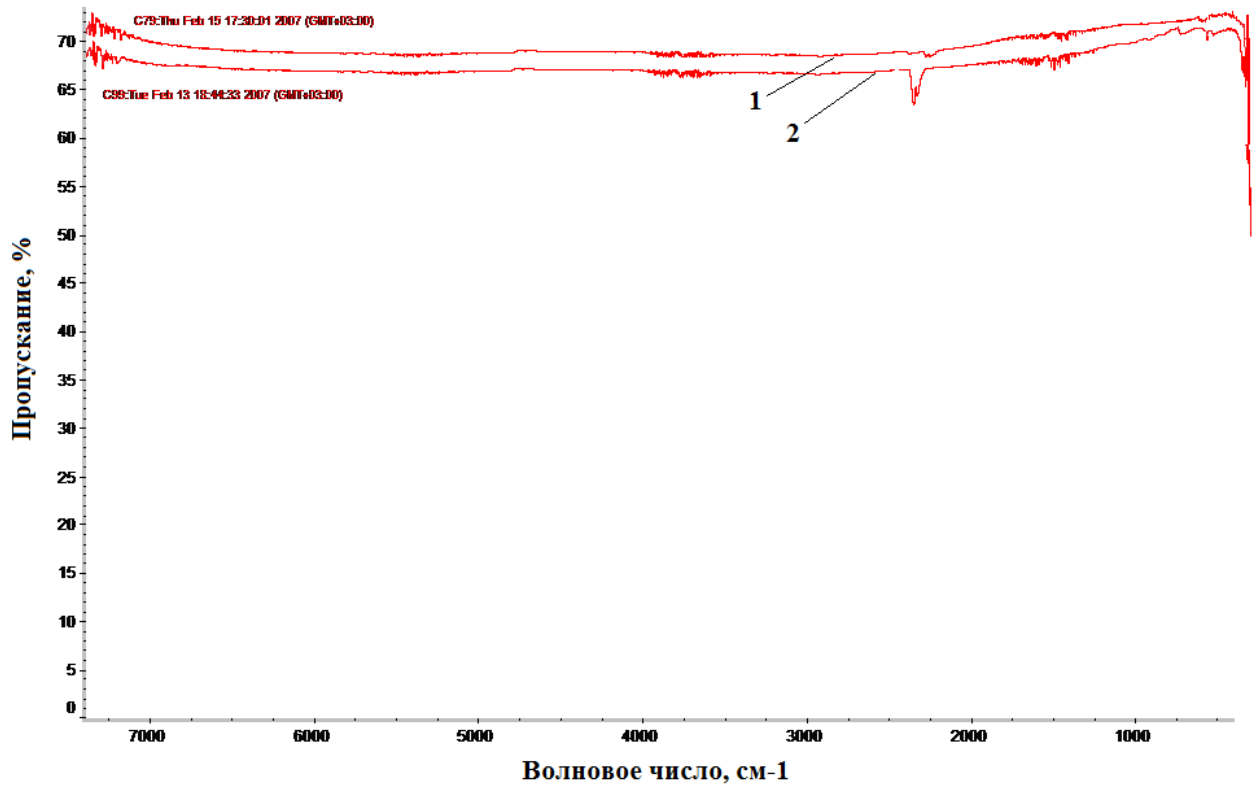


Рис. 4.12. ИК спектры пропускания кристаллов: (а)  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  охлажденных после кристаллизации при постоянной скорости, (б)  $\text{CdTe}$  (кривая 1) и  $\text{CdZnTe}$  (кривая 2), охлажденных после кристаллизации ступенчатым образом

Двулучевым методом [131, 132] в образцах первой и второй группы измерен показатель поглощения  $\alpha$  ИК-излучения при длине волны  $\lambda = 10,6$  мкм.

Методика измерения  $\alpha$  основана на эффекте наведения температурных напряжений при локальном воздействии на кристалл лучом  $\text{CO}_2$  лазера. Эффективный диаметр луча равен 2,5 мм. В отличие от стандартного калориметрического метода данный метод не предъявляет особых требований к форме образца и позволяет проводить сканирование образца с целью получения сведений о распределении  $\alpha$  по сечению.

В образцах первой группы измерения показателя поглощения привели к достаточно высоким величинам  $\alpha$ , которые колебались от  $3,5 \cdot 10^{-2}$  до  $2,15 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Показатель поглощения в образцах второй группы характеризуются значительно меньшими величинами от  $5,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

Сканирование вдоль диаметра диска, которое показало незначительное колебание  $\alpha$  в пределах одного слитка (рис. 4.13).

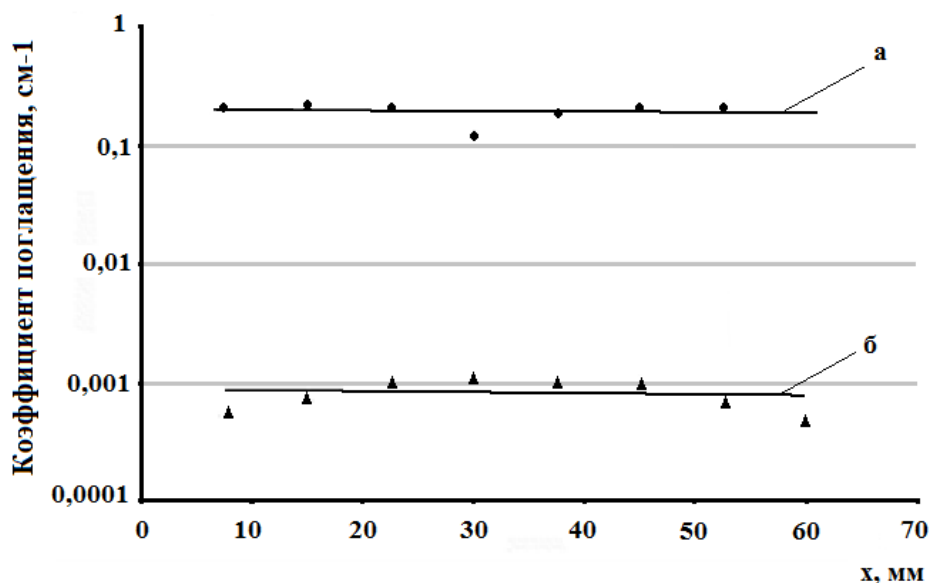


Рис. 4.13. ИК коэффициент поглощения  $\alpha$ , измеренный на образцах CdTe вдоль диаметров дисков, охлажденных после кристаллизации с различными режимами: (а) режим при постоянной скорости охлаждения, (б) ступенчатый режим

Эти результаты свидетельствуют о том, что кристаллы из первой группы, полученные при постоянном охлаждении, имеют блочную структуру и характеризуются значительной деградацией пропускания в длинноволновой области спектра. При ступенчатом охлаждении, выращенные полуизолирующие монокристаллы CdTe и  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$  демонстрируют высокое пропускание более 65 % в диапазоне длин волн 2–25 мкм и низкую величину оптического поглощения  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о высокой оптической однородности монокристаллов CdTe и  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ , полученных при ступенчатом охлаждении.

#### Выводы по главе 4:

1. Синтезированы соединения  $\text{CdTe}$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  и проведен анализ микропримесного состава полученных кристаллов. За счет разработанной методики очистки исходных веществ, после синтеза и роста удается сохранить высокую степень чистоты соединений  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .
2. Выращены монокристаллы  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  диаметром 110 мм с минимальными внутренними напряжениями за счет применения ступенчатого охлаждения [A5, A7].
3. Микроструктура монокристаллов  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  характеризуется отсутствием малоугловых границ, микродвойников и плотностью дислокаций  $1,25 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  [A5].
4. Отсутствие преципитатов Te в полученных монокристаллах обеспечило высокое пропускание более 65 % и низкую величину оптического поглощения  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

## ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КАЧЕСТВА ОБРАБОТКИ КРИСТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 5.1 Особенности изготовления рентгеновских детекторов

Широкое применение кристаллов CdTe и CdZnTe сдерживается как технологическими сложностями при выращивании качественных монокристаллов, так и проблемами, связанными с обработкой поверхности [133, 134]. Основными требованиями при создании рабочих элементов детекторов являются высокие электросопротивление и время жизни носителей заряда, на величину которых существенно влияют поверхностные дефекты. Последние в большой степени определяются качеством обработки поверхности кристаллов, главная задача которой заключается в удалении нарушенного слоя.

Подготовка поверхности также играет важную роль при создании омических контактов. На омические контакты влияют электронные состояния на поверхности полупроводника, которые фиксируют уровень Ферми на границе раздела [135]. Изменения зависимости заселенности поверхностных состояний в приконтактной области могут образовываться за счет незначительного отклонения от стехиометрии в приповерхностном слое, оборванных связей на поверхности полупроводника, остаточных загрязнений после химико-механической обработки кристаллов [136], что влияет на величину темновых токов.

Для химической обработки и полирования поверхностей полупроводниковых соединений CdTe и CdZnTe чаще всего используются бром-метанольные и другие бромсодержащие растворы. Данные травители считаются наиболее универсальными [137, 138], и их применение обеспечивает наиболее высокое качество обработки поверхностей.

При травлении CdTe в растворе  $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$  ионы  $\text{Cd}^{2+}$  частично переходят в раствор с образованием  $\text{CdBr}_2$ , а  $\text{Te}^{2-}$  восстанавливается до  $\text{Te}^0$  [139]. Вследствие этого, катионная подрешетка частично удаляется с поверхности, а анионная

подрешетка остается с оборванными связями  $\text{Te}^0$ . В результате следов воды в растворе  $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ , а также вследствие окисления на воздухе на поверхности  $\text{CdTe}$  могут образовываться пленки  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$  и  $\text{CdO}$ .

Кроме того, оборванные связи на поверхности могут образовываться и в результате химического осаждения золота (при нанесении контактов). Как отмечается в работе [27], реакция хлорного золота на поверхности  $\text{CdTe}$  происходит за счет переноса ионов  $\text{Cd}^{2+}$  с поверхности  $\text{CdTe}$  в раствор  $\text{AuCl}_3$ , при этом слой теллура остается на поверхности  $\text{CdTe}$ .

Оптимизацию условий подготовки поверхности образцов проводили на выращенных монокристаллах  $\text{CdTe}$  стехиометрического состава и полученных с избытком  $\text{Te}$  – 0.2%. Исследовались образцы размером  $15 \times 15 \times 2$  мм<sup>3</sup> с кристаллографической ориентацией направления роста (111) и сколы по плоскостям спайности (110). Для определения воспроизводимости результатов в работе использовались 2-3 кристалла одной серии.

Методом индентирования были измерены микротвердость  $H$  и вязкость разрушения (трещиностойкость)  $K_{IC}$  обеих сторон механически обработанных образцов  $\text{CdTe}$ , а также их сколов. Деформирование осуществлялось при комнатной температуре алмазной пирамидкой Виккерса на твердомере ПМТ-3 с нагрузками  $0,1+1\text{N}$ .

Вязкость разрушения является характеристикой прочности материала и определяется скоростью распространения трещин и сильно различается на различных сторонах кристаллов с ориентацией (111). Установлено [А6], что величина вязкости разрушения сильно различается (практически в 2 раза) на противоположных сторонах образцов с ориентацией (111). Для сколов (110) измеренные параметры на обеих сторонах практически не различались. Полученные данные были использованы при отработке режимов механической и химико-механической полировки.

Для определения структурного совершенства и величины шероховатости приповерхностных областей обработку поверхности образцов проводили следующим образом:

➤ Для кристаллографической плоскости (110) стехиометрического состава и с избытком Те – 0,2 %:

Схема № 1: - скол;

Схема № 2 – скол + травление (1% р-ре Br<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>OH) t = 2 минуты;

Схема № 3 – скол + шлифовка + полировка + травление (1% р-ре Br<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>OH) t = 2 минуты;

Схема № 4 - скол + шлифовка + полировка + травление (1% р-ре Br<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>OH) t = 4 минуты;

Схема № 5 - скол + шлифовка + полировка + травление (4% р-р Br<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH) t = 2 минуты;

Схема № 6 – скол + шлифовка + полировка;

➤ Для кристаллографической плоскости (111)

а) стехиометрического состава и с избытком Те – 0,2 %:

Схема № 7 – резка + шлифовка + механическая полировка;

б) с избытком Те – 0,2 %:

Схема № 8 – резка + шлифовка + механическая полировка + механохимическая полировка, с использованием состава HBr+Br(2%) со смесью этиленгликоля и этилового спирта t = 2 минуты.

Выделим следующие детали обработки образцов:

1. Резку монокристаллических слитков на образцы требуемой формы осуществляли на станке алмазной резки с внутренней режущей кромкой.
2. Механическую обработку пластин проводили на унифицированном станке, разработанном на предприятии «Орион», которая включала на первой стадии удаление слоя поверхности кристалла в 60 мкм с использованием порошка АСМ 3/2 с добавкой этиленгликоля, и на второй стадии – 10 мкм с использованием АСМ 0,5/0 до зеркального состояния поверхности, с последующей отмывкой сначала в ацетоне, потом в дистиллированной воде.
3. Химико-механическую полировку проводили в травителе состава HBr+Br(2%) со смесью этиленгликоля и этилового спирта.



Для определения структурного совершенства приповерхностных областей были проведены рентгенодифракционные исследования<sup>7</sup>, которые показали, что для образцов, которые были обработаны по схемам № 1 и 8 (см таблица 5.1), полуширина рентгеновских кривых качания оказалась наименьшими (рис.5.1.а и 5.1.б, соответственно).

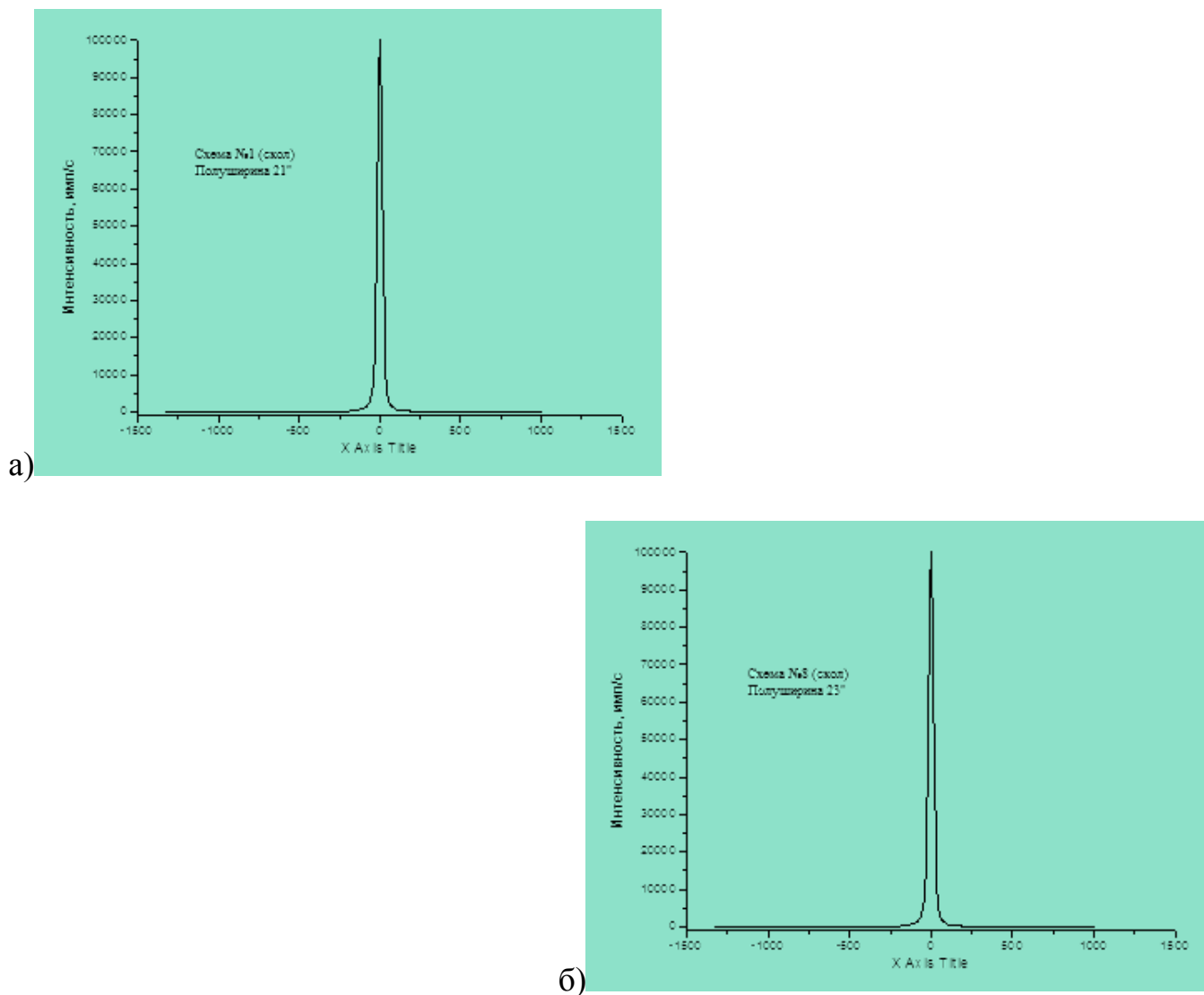


Рис. 5.1. Рентгеновские кривые качания для: а) схема №1 (скол) и б) схема № 8

<sup>7</sup> - Кривые качания получены Субботиным И.А. в НИЦ «Курчатовский институт»

Таблица 5.1. Зависимость структурного совершенства приповерхностных областей от режимов обработки и состава материала

	плоскость	сторона	Полуширина кривой качания, угл.сек.								Шероховатость, нм							
			Номер схемы								1	2	3	4	5	6	7	8
Стехиометрический	(110)	В	21	29	47	28	25	34	-	-	<b>0,89</b>	2,27	*	*	*	*	-	-
		А	21	30	47	28	25	34	-	-	<b>0,74</b>	1,92	*	*	2,28	1,78	-	-
	(111)	В	-	-	-	-	-	-	34	23	-	-	-	-	-	-	*	-
		А	-	-	-	-	-	-	34	23	-	-	-	-	-	-	1,8	-
С избытком Те	(110)	В	21	29	47	28	25	34	-	-	0,89	2,26	*	*	*	*	-	-
		А	21	30	47	28	25	34	-	-	0,75	1,93	*	*	*	1,78	-	-
	(111)	В	-	-	-	-	-	-	34	23	-	-	-	-	-	-	2,2	<b>0,93</b>
		А	-	-	-	-	-	-	34	23	-	-	-	-	-	-	1,7	<b>0,79</b>

\* > 2,5 нм.

Качество обработки оценивалось по высоте шероховатости поверхности образца с размерами 15x15x2 мм<sup>3</sup>. Для определения величины шероховатости и нарушенного приповерхностного слоя были проведены исследования образцов методами рентгеновской рефлектометрии и рентгеновского рассеяния<sup>8</sup>. Высоту шероховатости подложек определяли путем анализа интенсивности рассеянного на ней рентгеновского излучения с длиной волны 0,154 нм [А6]. По данным рефлектометрии (рис. 5.2) можно отметить, что величина эффективной высоты шероховатости составила в среднем 0,85 нм, а по данным рентгеновского рассеяния (рис. 5.3) эффективная высота шероховатости поверхности сколов монокристаллов колеблется от 0,7 до 0,9 нм. В то же время после механической обработки шероховатость поверхности (111) много больше. После химической

<sup>8</sup> - Измерения параметров шероховатости выполнены Роциным Б.С.

обработки значения шероховатости на обеих полярных плоскостях близки к результатам, полученным на сколах (см. таблицу 5.1.). \*

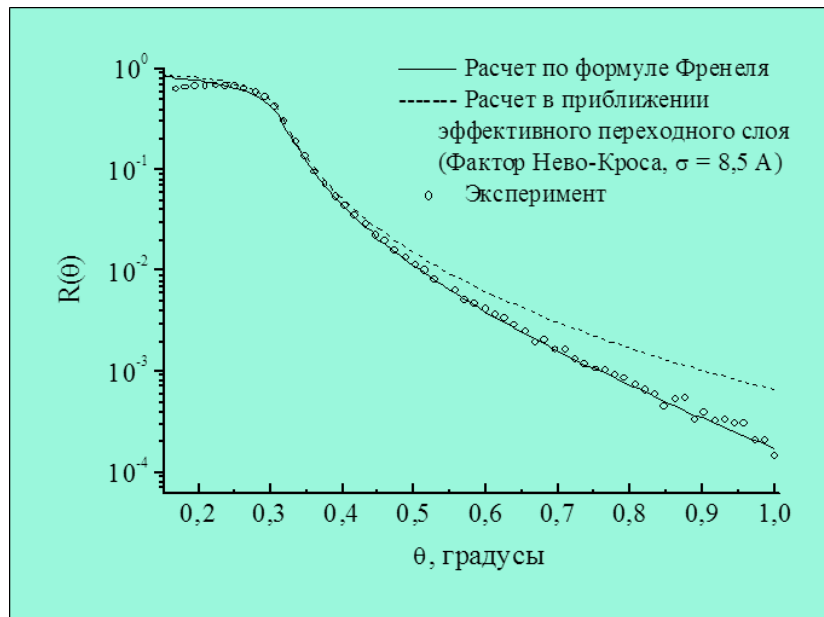


Рис. 5.2. Измерение параметров шероховатости поверхности методом рентгеновской рефлектометрии

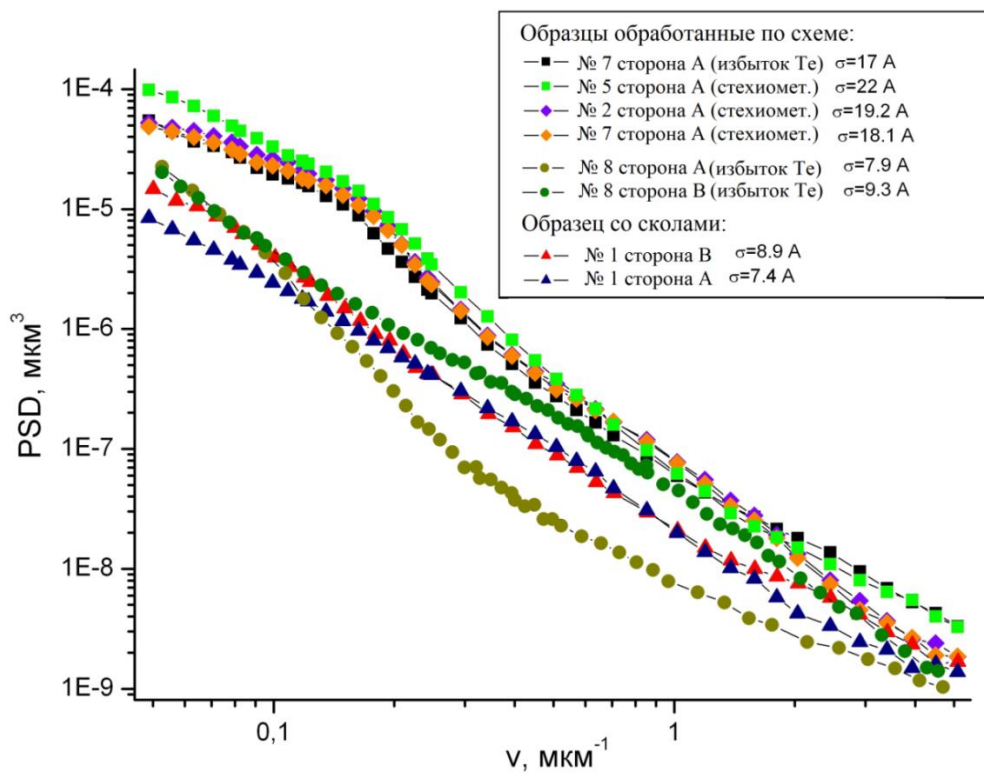


Рис. 5.3. PSD-функции исследованных образцов CdTe, рассчитанные по данным рентгеновского рассеяния

Результаты измерения величины шероховатости хорошо согласуются с результатами рентгенодифракционных исследований.

Следует отметить, что вид PSD-функций для противоположных сторон отличается. Сторона В имеет параметр шероховатости несколько ниже, чем сторона А. Это, видимо, связано с разным химическим составом и состоянием поверхности.

Полученные данные были использованы при отработке режимов механической и химико-механической полировки (схема № 8) для поверхностей кристаллов  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ .

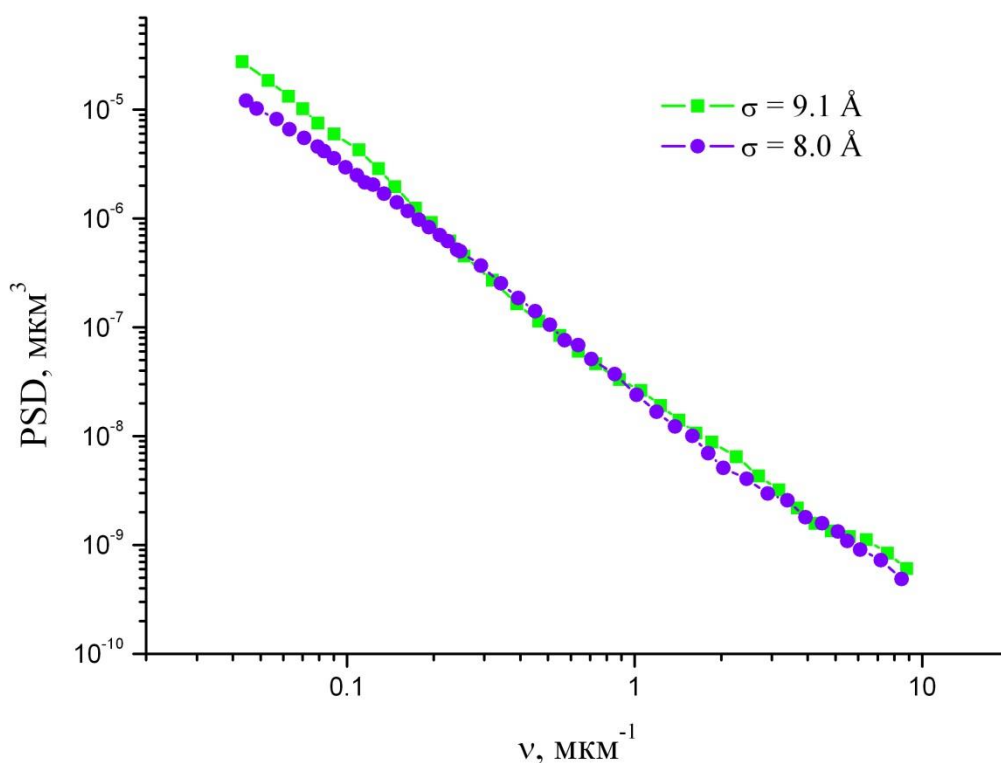


Рис. 5.4. PSD-функции исследованных образцов ( $\text{CdZnTe}$ ), рассчитанные по данным рентгеновского рассеяния

По данным рентгеновского рассеяния (рис.5.4) высота шероховатости составила 0,8 нм. Таким образом, нам удалось получить параметр шероховатости после

обработки поверхностей кристаллов на уровне параметра шероховатости для сколов.

Сопоставляя полученные данные о шероховатости и вязкости разрушения, можно предположить, что механическая обработка более мягкой поверхности приводит к образованию слоя с нарушенными химическими связями, который эффективнее удаляется в процессе механохимической полировки. С этим, вероятно, и связан различный вид PSD-функций для двух полярных поверхностей.

Получение минимальной высоты шероховатости представляет собой трудную научно-техническую задачу ввиду малой твердости этих материалов. В научной литературе [140-145] не встречалось данных о возможности получения подложек из CdTe и CdZnTe менее 1 нм. Достижение среднеквадратичной высоты шероховатости менее 1 нм при линейных размерах обрабатываемых пластин на уровне нескольких сантиметров соответствует результатам мирового уровня.

Таким образом, благодаря проведенным исследованиям были установлены оптимальные условия обработки поверхности, которые обеспечили уменьшение темновых токов и увеличение эффективного электросопротивления (до  $10^{11}$  Ом·см).

Благодаря разработанному методу выращивания монокристаллов CdTe и твердых растворов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  в направлении  $\langle 111 \rangle$  полированные диски диаметром 100-120 мм и толщиной 2-3 мм с ориентацией (111) скрабируются по плоскостям (110) перпендикулярно плоскости диска (рис. 5.5) [A7].

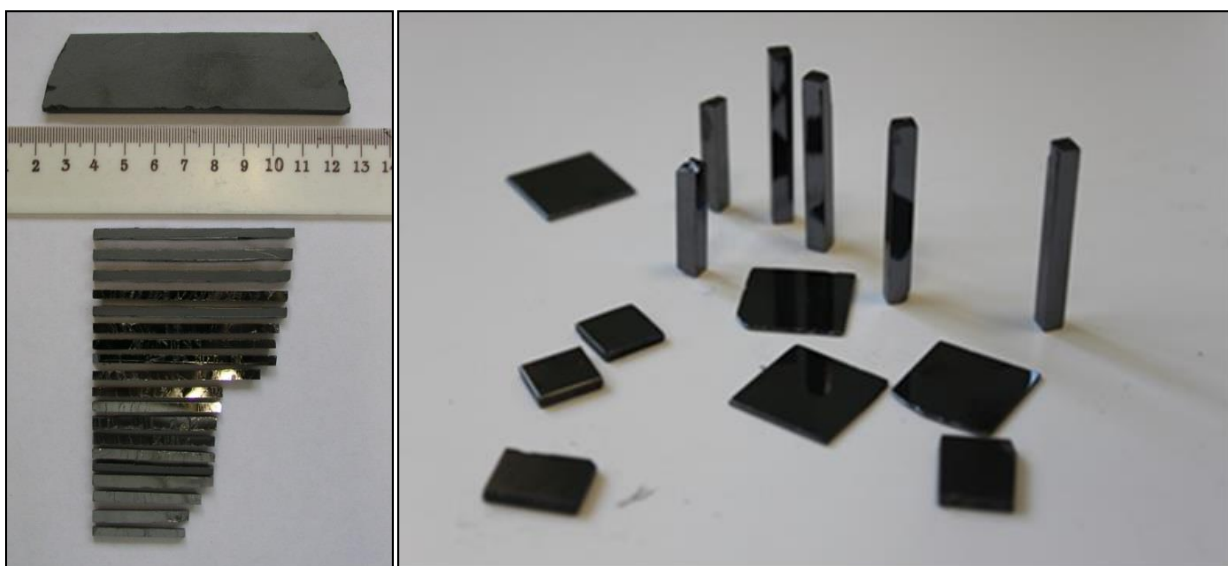


Рис. 5.5. Рентгеночувствительные элементы CdTe и  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$

Это позволило существенно уменьшить потери материала благодаря отсутствию механической обработки боковых плоскостей.

## **5.2. Исследование электрических и спектральных характеристик чувствительных элементов от качества обработки кристаллов**

Для определения рабочего диапазона напряжений и удельного электросопротивления образцов были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ). Измерения ВАХ образцов осуществлялось на установке, которая состоит из пикоамперметра со встроенным источником питания Keithley 6487, вольтметра и светонепроницаемой камеры, в которой расположены предметный столик с экранировкой от внешних электромагнитных помех. Контакт между образцом и измерительной аппаратурой осуществляли при помощи пружинного прижима, что позволяло быстро менять образцы и многократно использовать их без нарушения их целостности. Перед измерением темнового тока образцы выдерживали в темноте при комнатной температуре не менее 10 мин.

Стандартный размер монокристаллических образцов  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  используемых для измерения ВАХ составлял  $10 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$ . На поверхность скола с плоскостью (110) наносились золотые контакты путем обработки их водным

раствором хлорного золота  $\text{AuCl}_3$ . Химическое осаждение золота дает контакты с худшей адгезией, но с меньшими токами утечки, что, соответственно, увеличивает эффективное электросопротивление детектора. Использование омических контактов обеспечивает достаточно однородное электрическое поле внутри полупроводникового кристалла, т.к. приложенное напряжение смещения распространяется равномерно на весь объем детектора. Кроме того, преимущество омического контакта заключается в уменьшении влияния захвата дырок на формирование сигнала в детекторе и уменьшении влияния пространственного заряда (явление поляризации) в детекторе. Омический контакт всегда обеспечивает термодинамически равновесную плотность как основных, так и неосновных носителей заряда, в результате на границе раздела не происходит накопления или истощения зарядов. В структуре «металл-полупроводник-металл» с омическими контактами наблюдается линейная и симметричная ВАХ. На рис. 5.6 показана ВАХ одного из образцов. В диапазоне напряжений от -300 до 300 В ВАХ линейна и симметрична, т.е. наблюдается омическая зависимость тока от напряжения. Удельное электросопротивление образцов на участке от 0 – 300 В дает значения  $8,4 \cdot 10^{10}$  Ом·см.

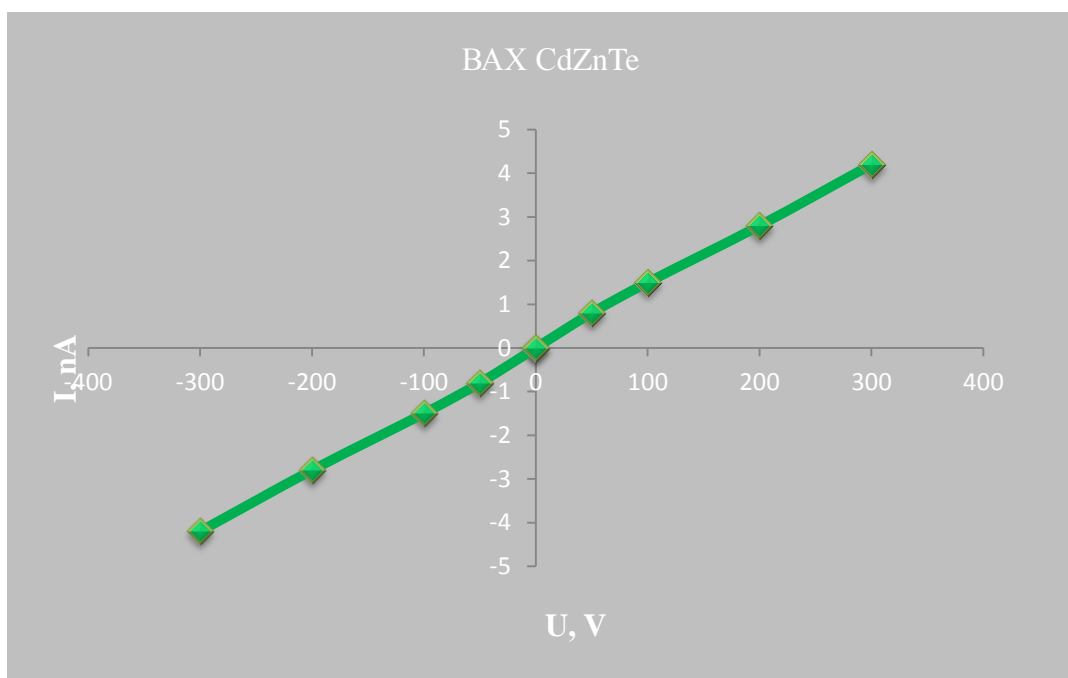


Рис.5.6. Вольт-амперная характеристика  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  детектора

При измерении значения темнового тока, также были измерены значения светового тока (засветка в ИК-области спектра проводилась посредством светодиода из GaAs АЛ 115) при различных напряжениях в прямом и обратном направлениях.

В таблице 5.2 приведены значения  $I_d$ ,  $I_l$ ,  $I_l/I_d$ ,  $R_T$  и  $\rho_T$  в зависимости от напряжения.

Таблица 5.2. Характерные значения в зависимости от напряжения

U, В	$I_d$ (темновой), нА	$R_T$ , Ом	$\rho_T$ , Ом·см	$I_l$ (световой), нА	$I_l/I_d$
-300	-4,2	$7,1 \cdot 10^{10}$	$8,875 \cdot 10^{10}$	-70125	16696
-200	-2,8	$7,1 \cdot 10^{10}$	$8,875 \cdot 10^{10}$	-47900	17107
-100	-1,5	$6,6 \cdot 10^{10}$	$8,25 \cdot 10^{10}$	-23100	15400
-50	-0,8	$6,2 \cdot 10^{10}$	$7,75 \cdot 10^{10}$	-12500	15625
0	0				
50	0,8	$6,2 \cdot 10^{10}$	$7,75 \cdot 10^{10}$	12000	15000
100	1,5	$6,6 \cdot 10^{10}$	$8,25 \cdot 10^{10}$	23000	15333
200	2,8	$7,1 \cdot 10^{10}$	$8,875 \cdot 10^{10}$	48000	17143
300	4,2	$7,1 \cdot 10^{10}$	$8,875 \cdot 10^{10}$	70000	16667

Как видно из таблицы 5.2 образцы демонстрируют высокую фоточувствительность, которая достигает десятки тысяч нА. Приведенные данные характеризуются низкими токами при повышенных напряжениях, подаваемых на образец, что свидетельствует о незначительной концентрации поверхностных дефектов и подтверждает качественную обработку поверхности образца. Аналогичные данные получены на остальных образцах. Это дает предпосылки к использованию таких образцов в качестве  $x$ - и  $\gamma$ - детекторов.

Изучение спектрометрических характеристик кристаллов на основе CdTe проводились:

- во Всероссийском научно-исследовательском институте автоматики им. Н.Л. Духова" ФГУП ВНИИА.



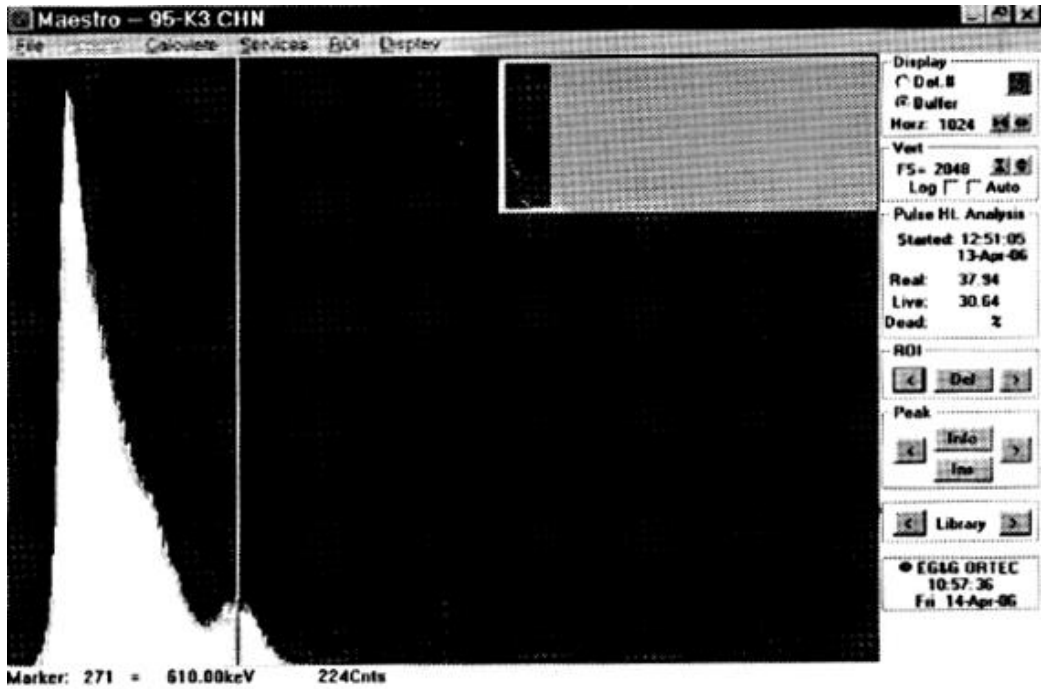
Для проведения измерений спектрометрических характеристик<sup>9</sup> полупроводникового детектора применялось  $\gamma$  - излучение от источника  $^{241}\text{Am}$  с энергией 59,54 кэВ, а также  $\beta$  – излучение от конверсионных электронов и  $\gamma$  - излучение от источника  $^{137}\text{Cs}$  с энергией 624 кэВ. Облучение образцов производилось как со стороны отрицательного электрода (непосредственно в сплошной электрод), т. е. параллельно электрическому полю, так и со стороны положительного электрода. Детектор является спектрометрическим, т.к. не наблюдалось кардинального отличия вида спектров, при облучении их со стороны отрицательного или положительного электрода (рис. 5.7.б и 5.7.в). Однако спектрометрические характеристики полупроводниковых детекторов при облучении их со стороны отрицательного электрода несколько выше, чем со стороны положительного электрода, что говорит о сборе преимущественно электронов. Поэтому, все измерения выполнялись при облучении всех полупроводниковых детекторов со стороны электрода с отрицательным потенциалом.

### 1.1. Регистрация $\beta$ – излучения от источника $^{137}\text{Cs}$

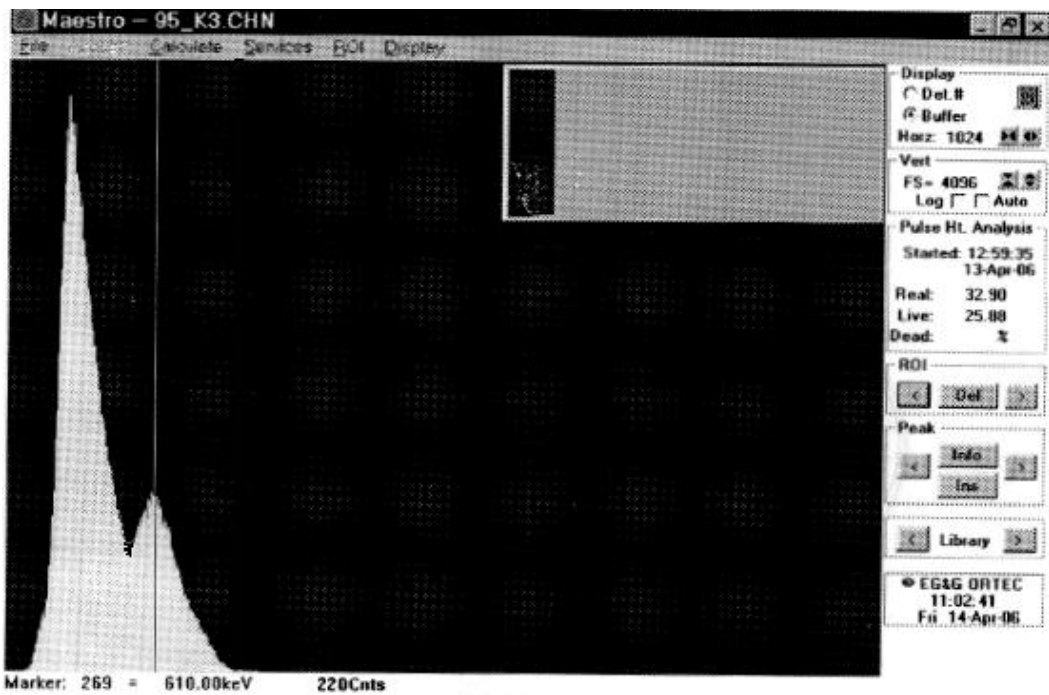
Бета - излучение изотопа  $^{137}\text{Cs}$  поглощается на малой толщине образца. Чувствительность образца к этому виду излучения зависит от наличия «мертвого» слоя и его величина зависит от толщины золотого электрода и переходного слоя от золотого слоя к чувствительному объёму образца, который зависит от обработки кристалла при изготовлении образца. Поэтому результаты по спектрометрии  $\beta$ – излучения существенно зависят от качества поверхности образца. Спектры регистрации  $\beta$  – излучения от конверсионных электронов источника  $^{137}\text{Cs}$  с энергией 624 кэВ (рис. 5.7 (а) и (б)) при  $V_{\text{см}} = 300$  В и  $V_{\text{см}} = 550$  В, соответственно. На рисунке 5.7 в приведен спектр регистрации  $\beta$  – излучения от источника  $^{137}\text{Cs}$  при  $V_{\text{см}} = 550$  В, при облучении образца со стороны положительного электрода.

---

<sup>9</sup> - измерения спектрометрических характеристик выполнены Балдиным С.А. во Всероссийском научно-исследовательском институте автоматики им. Н.Л. Духова" ФГУП ВНИИА



a) Maestro - 95-K3 CHN 10:57



b) Maestro - 95\_K3 CHN 11:02

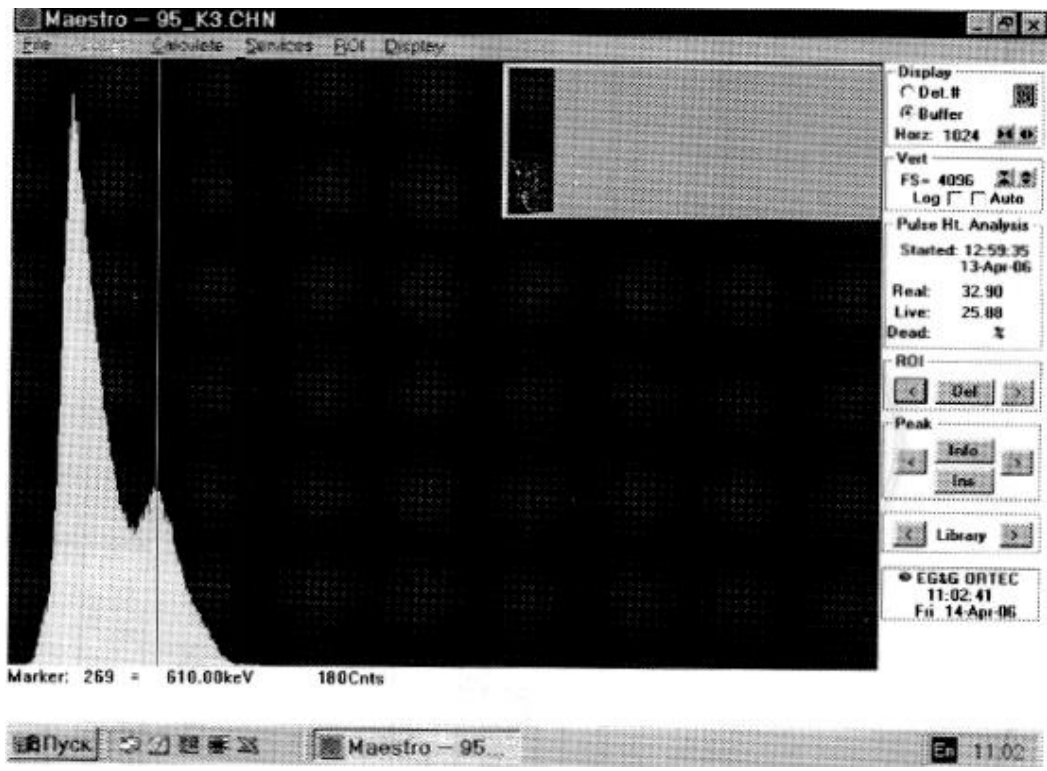


Рис. 5.7. Спектры  $\beta$  – излучения от источника  $^{137}\text{Cs}$  при  $V_{\text{см}} = 300 \text{ В}$  (а) и  $V_{\text{см}} = 550 \text{ В}$  (б), время формирования усилителя  $RC = 0,2 \text{ мкс}$ . (в)  $V_{\text{см}} = 550 \text{ В}$ ,  $RC = 0,2 \text{ мкс}$ , при облучении со стороны положительного потенциала

Устойчиво фиксируется амплитудный пик от регистрации конверсионных электронов с энергией 624 кэВ. Оценочная толщина «мертвого» слоя  $\sim 20 \text{ кэВ}$  минимальная толщина которого увеличивает чувствительность.

## 1.2. Определение зависимости амплитуды импульса от напряжения смещения $V_{\text{см}}$ при $\gamma$ -излучение от источника $^{137}\text{Cs}$

Детекторы, изготовленные на основе монокристаллов CdTe, легированные хлором, имеют высокие спектрометрические свойства, но они характеризуются изменением амплитуды сигналов от времени. Деграция амплитудных импульсов предопределена явлением поляризации. Для определения зависимости амплитуды импульса от напряжения смещения  $V_{\text{см}}$  детекторы облучали  $\gamma$ -излучением от источника  $^{137}\text{Cs}$  с фильтром из алюминия толщиной 0,9 мм (для поглощения  $\beta$ -излучения с энергией 624 кэВ). Время формирования  $RC = 0,2 \text{ мкс}$ . На рисунке 5.8 представлен спектр при напряжении смещения  $V_{\text{см}} = 550 \text{ В}$ .

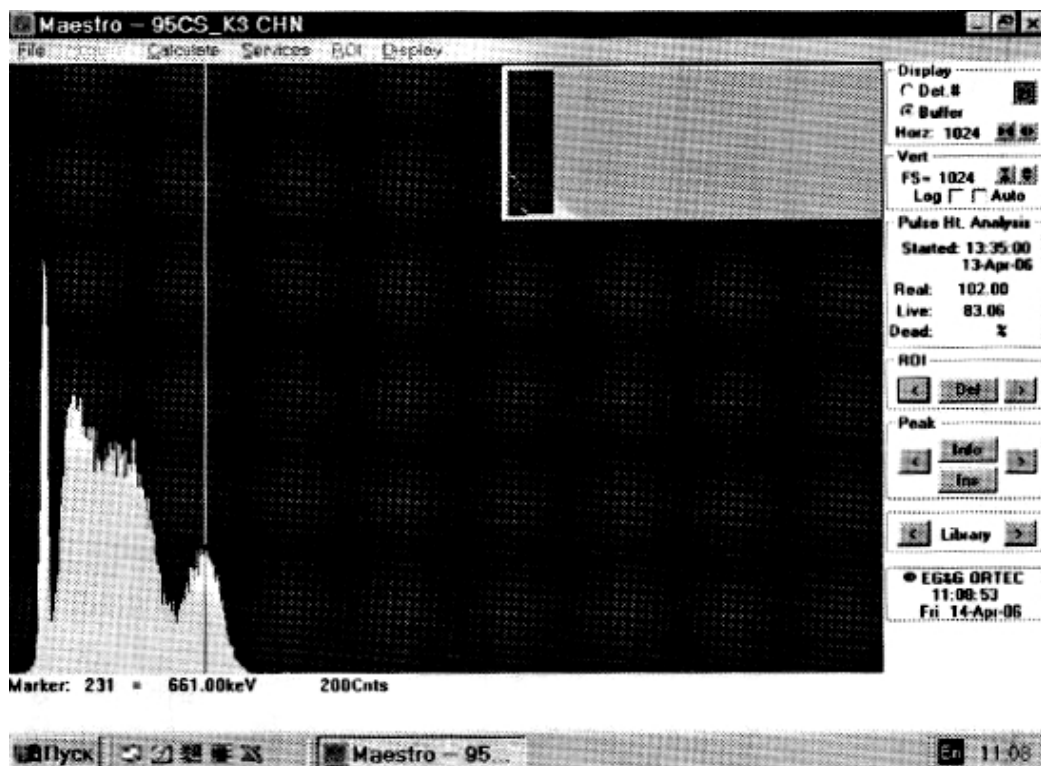


Рис. 5.8. Спектр  $\gamma$ -излучения от источника  $^{137}\text{Cs}$ . Время формирования сигнала  $RC = 0,2$  мкс при напряжении смещения  $V_{\text{см}} = 550$  В

Хорошо выделяется фотопик, соответствующий  $\gamma$ -квантам с энергией  $\sim 660$  кэВ. При напряжении смещения от 100 до 750 В спектры излучения остаются практически без изменения. Увеличение  $V_{\text{см}}$  более 750 В не приводит к улучшению разрешения фотопика  $^{137}\text{Cs}$  ввиду возрастания энергетического шума полупроводникового детектора. При пятичасовом облучении при напряжениях смещения от 100 до 750 В было зафиксировано неизменное положение фотопика в энергетическом спектре излучения. Кристаллы оказались не подвержены явлению поляризации, за исключением одного образца. Условия измерений были одинаковые, а амплитуда плавно увеличивалась с 224 до 542 канала. Вызванная излучением поляризация, возможно, в большей степени связана со свойствами контакта, чем с объемными свойствами детектора.

### 1.3. Определение максимальной амплитуды шума в зависимости от $V_{см}$

Указанная зависимость представлена в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Максимальная амплитуда шума в зависимости от  $V_{см}$

$V_{см}$ , В	100	200	400	600	750
$A_{макс}$ , кЭВ	19	20	21	25	28

При дальнейшем увеличении напряжения смещения ( $V_{см}$  выше 750 В) амплитуда шума резко возрастает, что приводит к «замазыванию» амплитудного спектра, делая невозможным регистрацию излучения.

### 1.4. Измерение качественной картины энергетического разрешения по линии $^{137}\text{Cs}$ в зависимости от времени формирования усилителя RC

Амплитудные спектры излучения  $^{137}\text{Cs}$  (с фильтром) измерялись при времени формирования усилителя  $RC = 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$  и  $5,0$  мкс. Напряжение смещения в измерениях составляло  $V_{см} = 550$  В. При данном  $V_{см}$  на рис. 5.9 представлен спектр для времени формирования  $RC = 0,1$  мкс, на рис. 5.8 для  $RC = 0,2$  мкс ( $V_{см} = 550$  В).

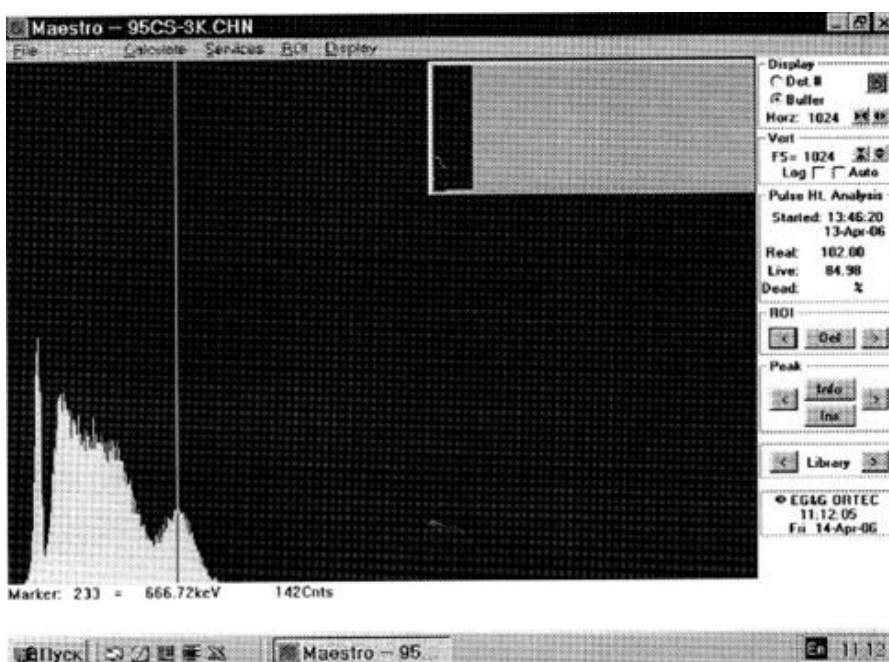


Рис. 5.9. Спектр излучения  $^{137}\text{Cs}$  (с фильтром) при времени формирования усилителя  $RC = 0,1$  мкс,  $V_{см} = 550$  В

Качественная оценка спектров излучения свидетельствует, что наиболее предпочтительным является  $RC = 0,2$  мкс.

### 1.5. Регистрация $\gamma$ -излучения от источника $^{241}\text{Am}$

Измерение энергетического разрешения в зависимости от времени формирования  $RC$  усилителя при облучении его гамма-квантами  $^{241}\text{Am}$  с энергией 59,54 кэВ (при  $V_{\text{см}} = 550\text{В}$ ). Указанная зависимость представлена в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Зависимость энергетического разрешения от  $RC$  при  $V_{\text{см}} = 550\text{В}$

$RC$ , мкс	0,05	0,1	0,2	0,5
$\Delta_{1/2}$ , кэВ	13,5	13,5	14,0	21,1

Спектр гамма - излучения  $^{241}\text{Am}$  при  $RC = 0,2$  мкс и  $V_{\text{см}} = 550\text{В}$  приведен на рис.5.10.

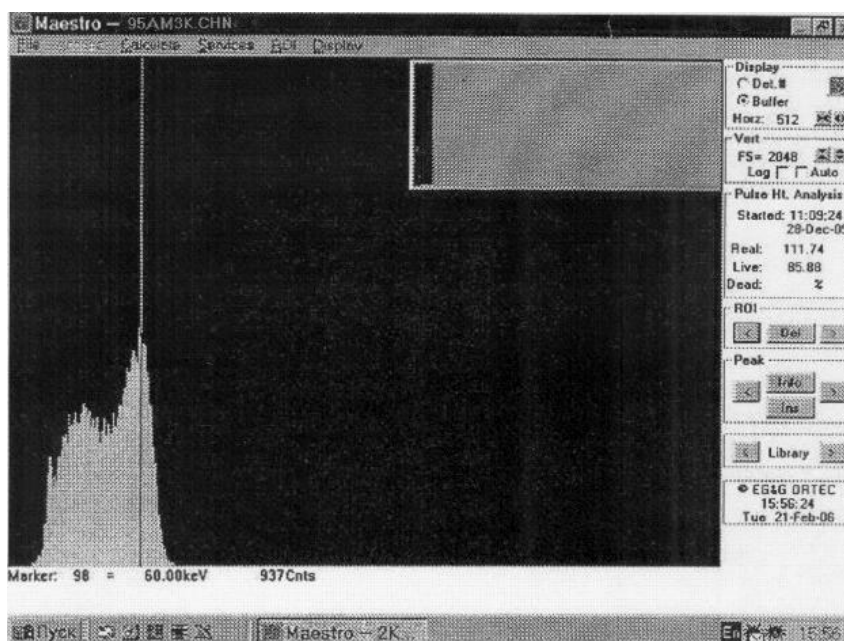


Рис. 5.10. Спектр  $\gamma$ - излучения  $^{241}\text{Am}$  при  $RC = 0,2$  мкс и  $V_{\text{см}} = 550\text{В}$

Хорошо прорабатывается пик от  $\gamma$  – квантов 60 кэВ и даже 17 кэВ (тонкое входное окно) энергетическое разрешение (по правому склону пика)  $\sim 14$  кэВ. В то же время из-за недостаточного  $\mu\tau$  справа от пика много импульсов от не полностью собранных зарядов.

Измерялось также разрешение пика от  $^{241}\text{Am}$  в зависимости от RC (при  $V_{\text{см}} = 300\text{В}$ ). Указанная зависимость представлена в таблице 5.5.

Таблица 5.5. Зависимость энергетического разрешения от RC при  $V_{\text{см}} = 300\text{В}$

RC, мкс	0,05	0,1	0,2	0,5
$\Delta_{1/2}$ , кэВ	15,5	17,5	18,5	24,0

Данные таблиц 5.4 и 5.5 свидетельствуют о влиянии  $V_{\text{см}}$  и RC. Такие спектральные характеристики достаточны для применения этих детекторов в рентгеновской и гамма спектроскопии.

- в Центре технологий радиационной и ядерной безопасности "РНИИРП" исследовались спектральные характеристики<sup>10</sup> кристаллов при охлаждении до -30

В таблице 5.6 приводится энергетическая разрешающая способность при термоэлектрическом охлаждении детектора.

Таблица 5.6. Технические характеристики детекторов зависимости от напряжения

Рабочее напряжение, В	Энергетическое разрешение пика ПШПВ, кэВ		Энергетическое разрешение пика ПШДВ <sup>11</sup> , кэВ		Количество импульсов в пике	
	пик 13,95	пик 59,96	пик 13,95	пик 59,96	пик 13,95	пик 59,96
100	3,81	17,16	6,91	27,15	2371	8400
180	2,17	16,72	4,72	27,31	3356	22247
250	1,76	12,13	5,87	23,73	1113	12157
300	1,09	7,00	2,61	11,51	4350	8066
400	1,58	16,23	3,55	23,06	7148	31169

На рис. 5.11 (а, б, в, г, д) представлены спектры  $\gamma$ -квантов источника  $^{241}\text{Am}$ , полученные  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  детектором (размером 10X5X2 мм охлажденный до –

<sup>10</sup> - Измерения спектральных характеристик при охлаждении до -30 °С выполнены Петуховым Ю.А. в Центре технологий радиационной и ядерной безопасности «РНИИРП»

<sup>11</sup> ПШДВ - полная ширина линии пика полного поглощения на одной десятой высоты

30°C) при напряжении смещения 100, 180, 250, 300 и 400 В, соответственно. Облучение детектора параллельно электрическому полю со стороны отрицательного электрода.

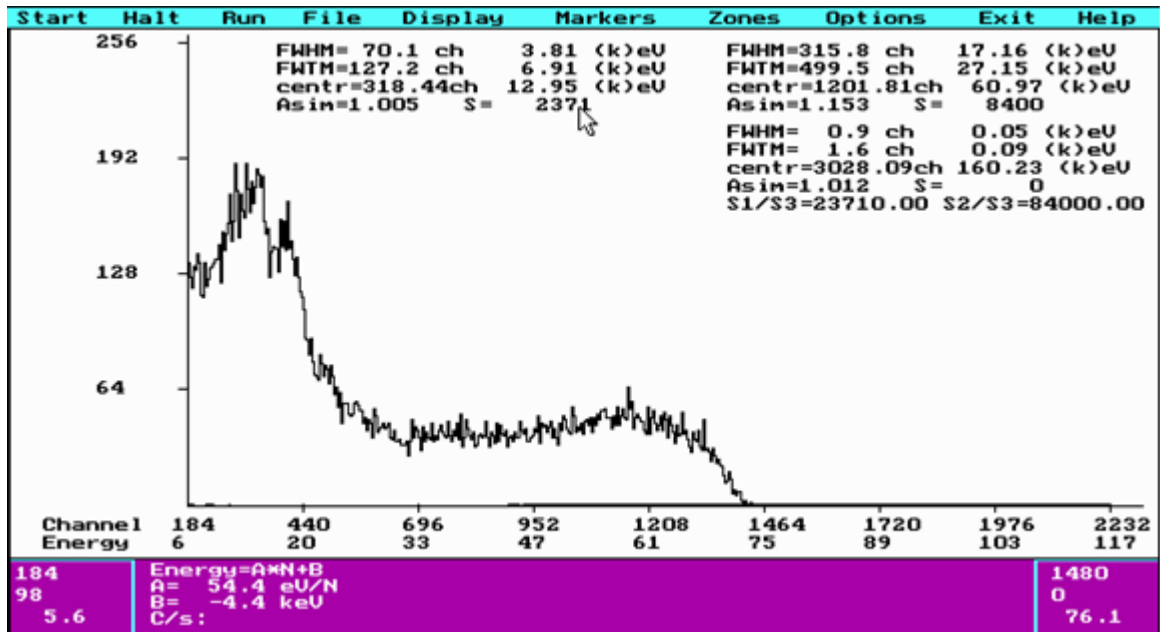


Рис. 5.11а. Спектр  $\gamma$ -квантов источника  $^{241}\text{Am}$ , полученный  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  детектором (размером 10X5X2 мм охлажденный до  $-30^\circ\text{C}$ ) при напряжении смещения  $U=100\text{V}$

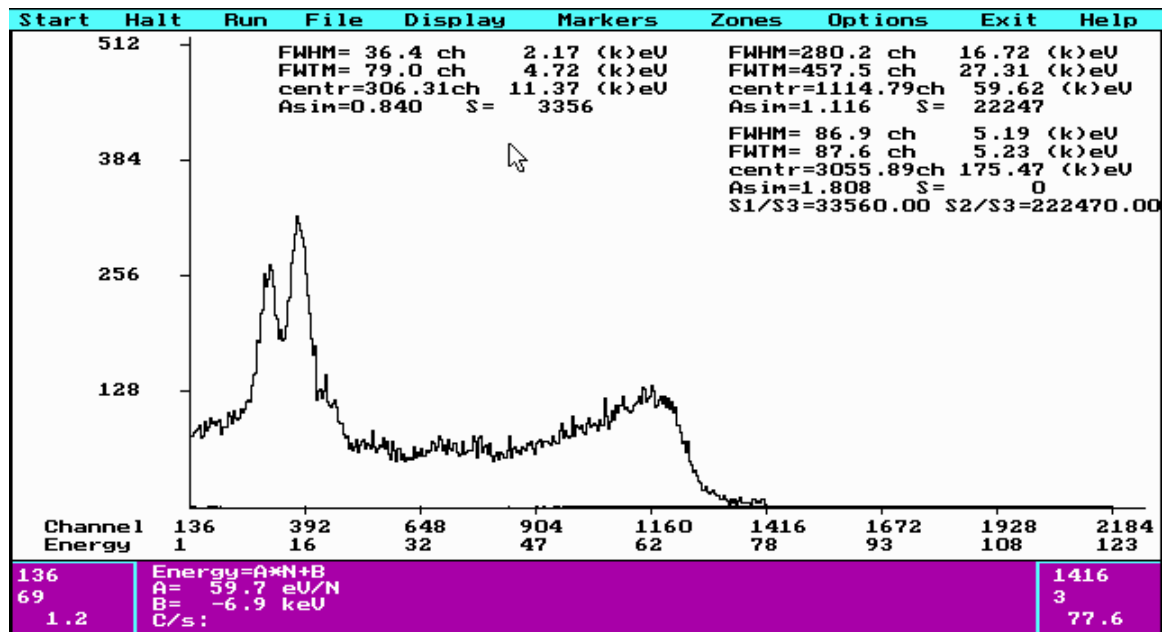


Рис. 5.11б. Спектр  $\gamma$ -квантов источника  $^{241}\text{Am}$ , полученный  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  детектором (размером 10X5X2 мм охлажденный до  $-30^\circ\text{C}$ ) при напряжении смещения  $U=180\text{V}$



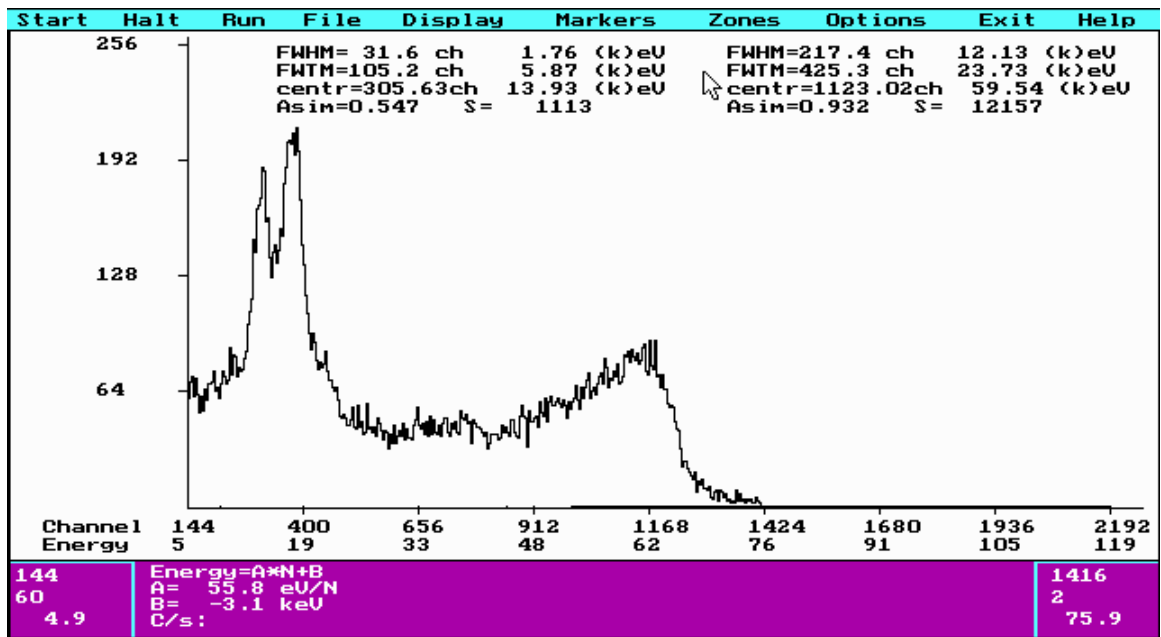


Рис. 5.11в. Спектр  $\gamma$ -квантов источника  $^{241}\text{Am}$ , полученный  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  детектором (размером 10X5X2 мм охлажденный до  $-30^\circ\text{C}$ ) при напряжении смещения  $U=250\text{V}$

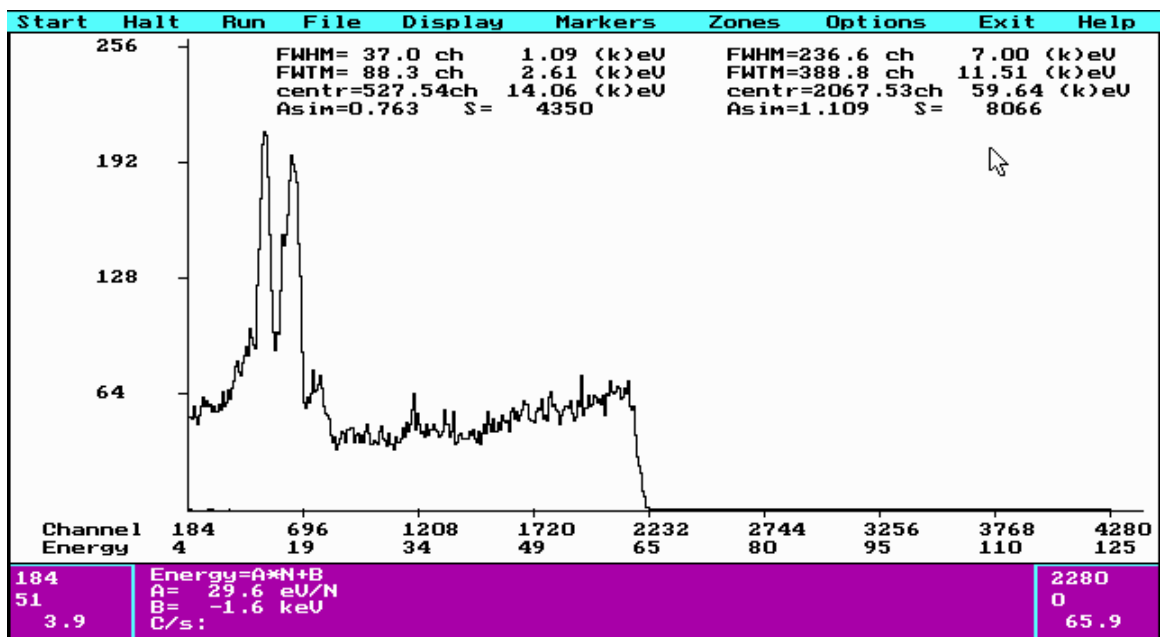


Рис. 5.11г. Спектр  $\gamma$ -квантов источника  $^{241}\text{Am}$ , полученный  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  детектором (размером 10X5X2 мм охлажденный до  $-30^\circ\text{C}$ ) при напряжении смещения  $U=300\text{V}$



основе CdTe практически не улучшает его параметров и, как отмечено в работе [146], неэффективно.

В ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН исследовалась зависимость чувствительности от эффективной энергии рентгеновского излучения<sup>12</sup> и напряжения смещения с использованием двух направлений рентгеновского пучка относительно электрического поля в детекторе: параллельно и перпендикулярно электрическому полю. На рис. 5.12 и 5.13 представлена зависимость чувствительности детектора от напряжений смещения с эффективной энергии рентгеновского излучения в диапазоне от 28 до 73,5 кэВ. Рис. 5.12 соответствуют случаю, когда направление электрического поля совпадает с направлением рентгеновского пучка, а рис. 5.13 представляет случай, когда электрическое поле перпендикулярно рентгеновскому пучку. Из рис. 5.12 и 5.13 можно увидеть, что чувствительность возрастает с увеличением эффективной энергии, причем, гораздо быстрее при больших напряжениях смещения. При всех эффективных энергиях в диапазоне 28 – 73,5 кэВ чувствительность выше, когда рентгеновский пучок перпендикулярен электрическому полю в детекторе. Аналогичная ситуация относительно зависимости чувствительности от напряжения смещения в диапазоне 50 – 300 В.

Зависимость чувствительности детекторов на основе  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  к рентгеновскому излучению связана с квантовой эффективностью внутреннего фотоэффекта, которая определяется числом электронно-дырочных пар, образующихся в детекторе при поглощении одного рентгеновского фотона. Число возникающих электронно-дырочных пар зависит как от энергии поглощенного фотона, так и от материала детектора.

---

<sup>12</sup> - Измерения чувствительности от эффективной энергии рентгеновского излучения получены Дворянкиным В.Ф. и Кудряшовым А.А. во Фрязинском филиале государственного бюджетного учреждения науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской Академии Наук

В случае возникновения фотоэлектрического эффекта (при энергиях до ~ 250 кэВ) часть энергии рентгеновского фотона передается связанным атомным электронам, покидающим атомы, а оставшаяся часть энергии

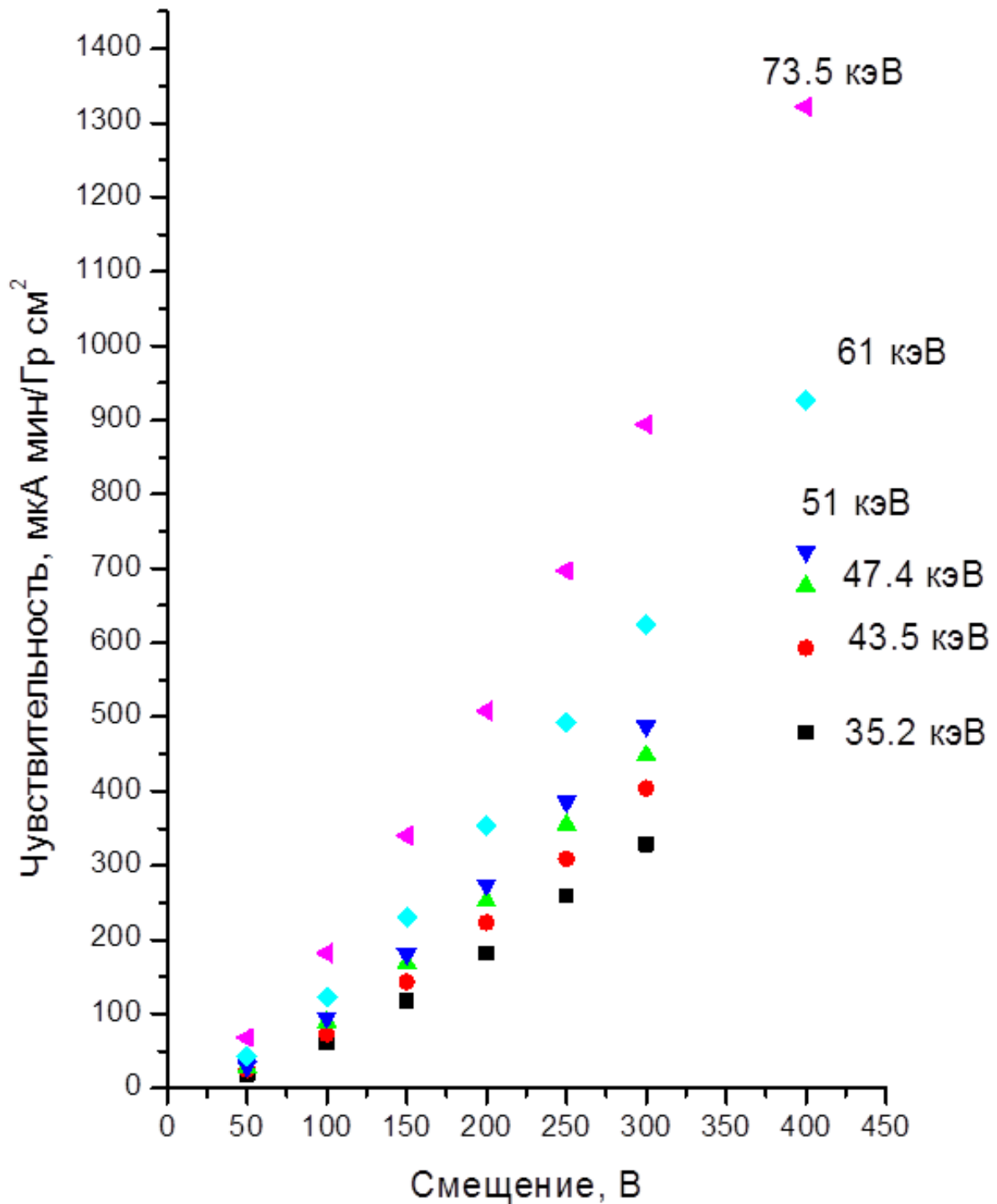


Рис. 5.12. Зависимость чувствительность от смещения при разных энергиях, параллельный съем

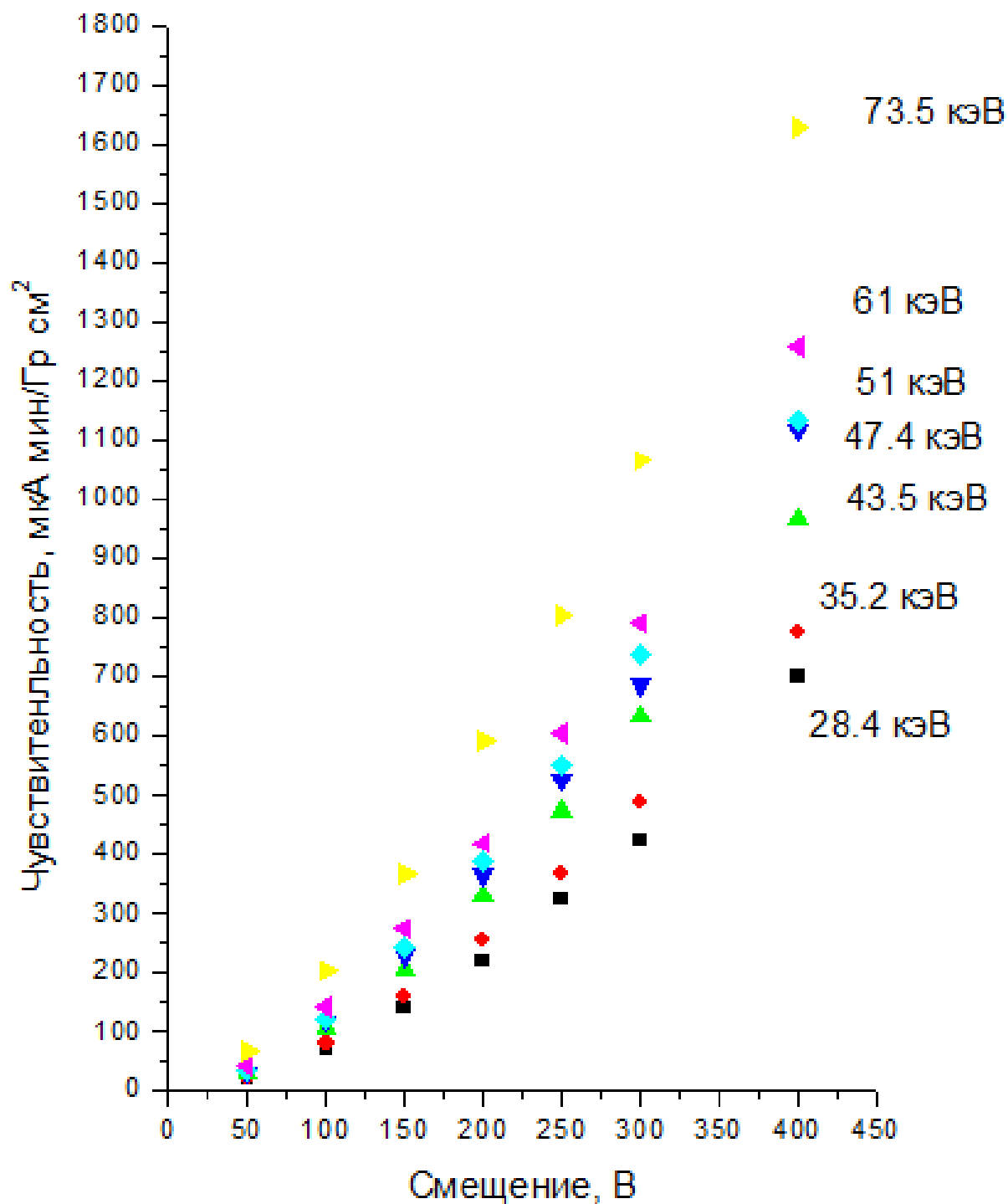


Рис. 5.13. Зависимость чувствительность от смещения при разных энергиях, перпендикулярный съём

превращается в кинетическую энергию этих электронов  $E_k$ , которая может быть представлена в виде

$$E_k = h\nu - (E_b)_i, \quad (5.1)$$

где  $h\nu$  – энергия рентгеновского фотона;  $(E_b)_i$  – энергия связи электрона на  $i$ -й оболочке атома, равная энергии, требуемой для удаления электрона с  $i$ -й электронной оболочки. В таблице 5.7 приведены энергии связи электронов  $(E_b)_i$  в свободных атомах Cd, Te и Zn находящихся на оболочках K и L.

Таблица 5.7. Энергии связи электронов в кэВ на K и L оболочках свободных атомов Cd, Te и Zn [147]

Z, Атомный номер	Элемент	Подоболочка			
		K	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>
48	Cd	26,727	4,034	3,742	3,554
52	Te	31,817	4,942	4,616	4,345
30	Zn	9,673	1,208	1,057	1,034

Из уравнения 5.1 следует, что чем выше энергия рентгеновских фотонов, тем выше кинетическая энергия электронов, выбитых из атомов. При движении этих фотоэлектронов в детекторе генерируются вторичные электроны, создающие электронно-дырочные пары. Электрическое поле, создаваемое в детекторе напряжением смещения, будет повышать кинетическую энергию фотоэлектронов и соответственно увеличивать чувствительность детектора. Согласно [147] фотоэлектроны вылетают из атомов перпендикулярно направлению рентгеновского излучения. Отсюда следует, что фототок, а вместе с ним и чувствительность детектора, должна быть больше при направлении рентгеновского пучка перпендикулярно электрическому полю, создаваемому напряжением смещения. Это и наблюдается на рисунках 5.12 и 5.13.

На базе полученных монокристаллов CdTe и Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te, обработанных по предложенной выше схеме, были изготовлены чувствительные элементы, из которых сотрудниками филиала ИРЭ РАН г. Фрязино был изготовлен многоэлементный рентгеновский детектор (Рис. 5.14). Впервые в России этот детектор обеспечил получение рентгеновское изображение [A7].

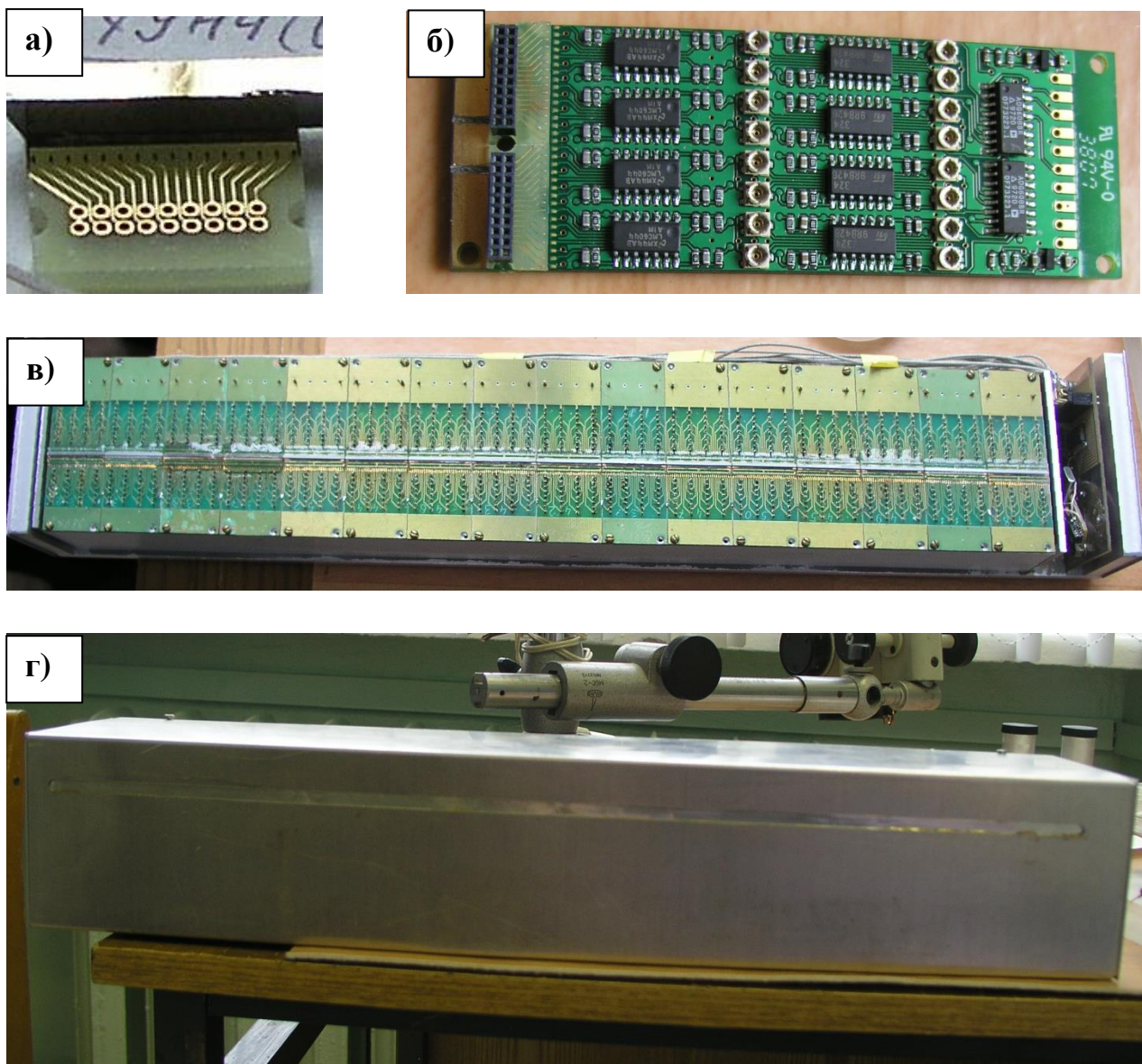


Рис. 5.14. Фотографии (а – в) комплектующих элементов детектора и г) линейный многоэлементный детектор на основе  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$

Линейные многоэлементные рентгеновские детекторы представляют собой разделенные на стрипы стержни сечением  $2 \times 2 \text{ мм}^2$  и общей длиной 512 мм. Расстояние между центрами стрипов составляет 1 мм. Изображение предмета, помещаемого между рентгеновской трубкой и детектором, создается при его сканировании, со скоростью 20 см/сек. Время считывания сигнала с каждого стрипа составляет 5 мкс. Цифровое изображение различных объектов показано на рис. 5.15.

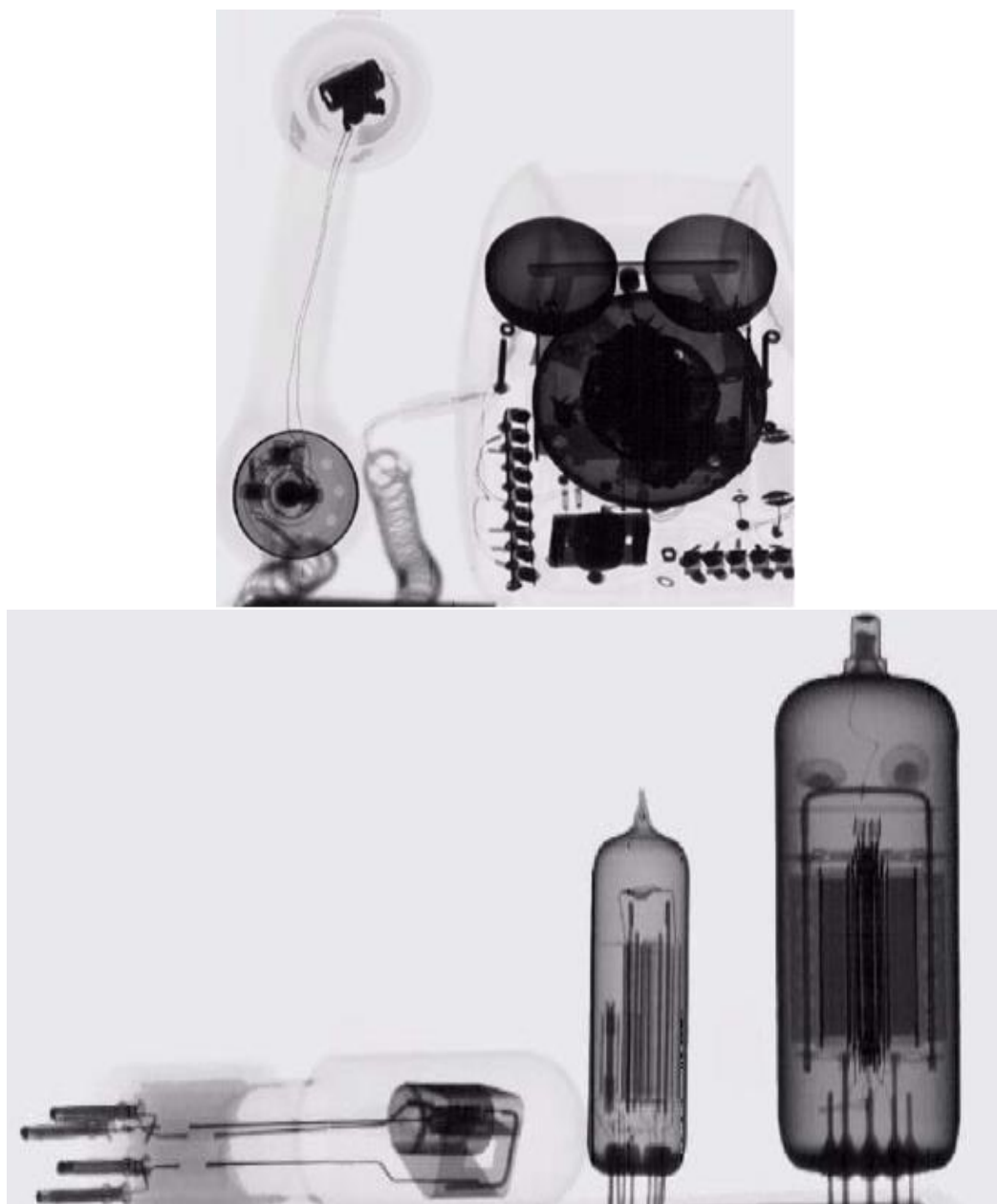


Рис. 5.15. Изображение различных технических изделий полученные в ИРЭ РАН на базе рабочих элементов  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$  полученные в ИК РАН

Нетрудно заметить, что достигнуто достаточно высокое качество изображения, которое превосходит качество изображения, получаемое с помощью аналогичных устройств, использующих сцинтилляторы. Это открывает широкие перспективы применения разработанного устройства в различных областях науки и техники.



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. На основе проведенных исследований определены условия многостадийной вакуумной дистилляции исходных материалов, позволившие разработать методику очистки Cd, Zn и Te от чистоты 99,96% до 99,99999% с анализом по 64 примесям, с минимальными потерями исходного материала (менее 1 %) [A1].
2. Проведено математическое моделирование процесса выращивания кристаллов CdTe диаметром 100 мм модифицированным методом Обреимова-Шубникова для оптимизации условий роста. Рассчитано, что межфазная граница на стадии разрастания кристалла слегка выпуклая, а при температуре 1090 °C форма фронта кристаллизации становится плоской. Определены оптимальные условия роста (градиенты температур: осевой — 2–3 К/см и радиальный — 0.2–0.4 К/см.) с плоским фронтом кристаллизации, способствующие уменьшению дефектов структуры. Установлено, что снижение осевого градиента температуры при уменьшении подогрева дна тигля устраняет появление пор и парофазных кристаллов на поверхности слитка [A2].
3. Синтезированы соединения CdTe, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te и проведен анализ микропримесного состава полученных кристаллов. За счет разработанной методики очистки исходных веществ, после синтеза и роста удается сохранить высокую степень чистоты соединений CdTe и Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te.
4. Предложены оптимальные условия роста (четырёхступенчатое охлаждение, при осевом градиенте температуры 2-3 К/см и радиальном градиенте 0,2-0,4 К/см) монокристаллов CdTe и Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te, при оптимальной концентрации Zn  $x = 10 \%$ , без малоугловых границ, микродвойников и микрофазных включений, с плотностью дислокаций  $1,25 \times 10^4 \div 3 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Получены совершенные монокристаллы диаметром до 120 мм, с высоким удельным электрическим сопротивлением ( $8,8 \cdot 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) [A3, A4, A5, A7].

5. Установлены оптимальные условия механохимической полировки (время травления и концентрация травителя) поверхности кристаллов CdTe и CdZnTe, для получения параметра шероховатости менее 1 нм, что позволило снизить величины темновых токов и увеличить эффективное удельное электросопротивление до  $10^{10}$  -  $10^{11}$  Ом·см. Достижение среднеквадратичной высоты шероховатости менее 1 нм при линейных размерах обрабатываемых пластин на уровне нескольких сантиметров соответствует результатам мирового уровня [А6].
6. Проведены измерения спектрометрических характеристик, которые показали, что чувствительные элементы являются спектрометрическими, а их спектральные характеристики соответствуют требованиям, предъявляемым к чувствительным элементам рентгеновской спектроскопии. Были изготовлены чувствительные элементы из монокристаллов CdTe и  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ , из которых сконструирован многоэлементный рентгеновский детектор. Впервые в России было получено цифровое рентгеновское изображение при использовании этого детектора [А7].

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждение результатов: профессору, д.т.н. Ю.М. Иванову, д.ф.-м.н В.М. Каневскому, профессору, д.ф.-м.н. В.Е. Асадчикову, д.ф.-м.н. А.Э. Волошину, к.х.н. Е.А. Сухановой (РХТУ), к.ф.-м.н. И.А. Субботину (НИЦ «КИ»), к.ф.-м.н. В.В. Артемову, В.А. Федорову, В.С. Чудакову, к.ф.-м.н. Б.С. Рошину, к. ф.-м.н. А.В. Буташину, д.ф.-м.н. С.А. Балдину (ФГУП ВНИИА), д.ф.-м.н. Ю.А. Петухову (РНИИРП) и к.ф.-м.н. В.Ф. Дворянкину (ИРЭ РАН).

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Павлюк М. Д., Каневский В. М., Иванов Ю. М. Получение Cd, Zn и Te высокой чистоты методом многостадийной вакуумной дистилляции // Неорганическая химия, 2013. Т. 58, № 8. С. 1082-1085.

A2. Павлюк М.Д., Суханова Е.А., Зыкова М.П., Волчков И.С., Каневский В.М., Субботин И.А., Подурец К.М., Павлюк Б.Ф., Иванов Ю.М. Математическое моделирование процесса выращивания монокристалла CdTe методом Обреимова-Шубникова.// Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, 1. – С. 5-10.

A3. Иванов Ю.М., Поляков А.Н., Зенкова М.Д., Каневский В.М. Установка для выращивания кристаллов // Патент на полезную модель RU 51030 U1 2006.01

A4. Иванов Ю.М., Поляков А.Н., Зенкова М.Д., Артемов В.В., Каневский В.М. Способ получения кристаллов CdTe // RU 2341594 C2, 2008.

A5. Pavlyuk M.D., Subbotin I.A., Kanevsky V.M., Artemov V.V. Stepwise cooling technique as a method of growing high-perfection Cl-compensated CdTe // Journal of Crystal Growth, 2017. Vol. 457. P. 112-116.

A6. Каневский В.М., Иванов Ю.М., Поляков А.Н., Зенкова М.Д., Акчурин М.Ш., Асадчиков В.Е., Рощин Б.С., Кожевников И.В., Гайнутдинов Р.В., Занавескин М.Л. Исследование шероховатости поверхности подложек из совершенных монокристаллов CdTe // Поверхность, 2006. № 12. С. 12-14.

A7. Pavlyuk M.D., Kanevsky V.M., Dvoryankin V.F., Kudryashov A.A., Petrov A.G. and Ivanov Yu.M. Detectors for Digital X-Ray Imagers Manufactured of Melt-Grown CdTe and CdZnTe Single Crystals // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 2010. Vol. 624. P. 482 - 485.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allahgholi A., Becker J., Delfs A. et al. Megapixels @ Megahertz – The AGIPD high-speed cameras for the European XFEL // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A, 2019. Vol. 942. P. 1 – 9.

2. Owens A., Peacock A. Compound semiconductor radiation detectors // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A, 2004. Vol. 531, № 1-2. P. 18 – 37.

3. Физика и химия соединений АПВVI. Сб. статей. Пер. с англ. под ред. Медведева С. А. // М.: Мир, 1970. С. 624.

4. Osamu Oda. Compound Semiconductor Bulk Materials and Characterizations // World Scientific Publishing Company, 2007. P. 538.

5. Палатник Л.С., Сорокин В.К., Мариничева В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. неорган. матер., 1974. № 10. С. 413.

6. Kendall E.J.M. Structural peculiarities of zinc sulphide, cadmium sulphide, cadmium telluride and gallium phosphide // Phys. Letters., 1961. Vol.8, № 4. P. 237 - 238.

7. Sbiojiri M., Suito. E., Sella C., Suryanaryanan R., Paparoditis C. Influence of stoichiometric deviations on the nucleation and structure of co-evaporated thin films of PbTe and CdTe // J. of Crystal Growth, 1968. Vol. 3–4. P. 206.
8. Daweritz L. Relative stability of zincblende and wurtzite structure in AIIIVI-compounds // Kristall und Technik., 1971. Vol. 6, № 1. P. 101- 107.
9. Абызов А.С., Ажажа В.М., Давыдов Л.Н., Ковтун Г.П., Кутний В.Е., Рыбка А.В. Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма – излучения // Технологии и конструирование в электронной аппаратуре, 2004. № 3. С. 3 - 6.
10. Федяева О.А. Закономерность изменения кристаллохимических, электрофизических и поверхностных физико-химических свойств материалов AXB<sub>8</sub>-X от энергии обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта // Физика и техника полупроводников, 2012. Т. 46, № 9. С. 1121-1125.
11. [www.sgte.org](http://www.sgte.org)
12. Павлова Л.М., Пашинкин А.С., Гаев Д.С., Пак А.С. Теплоемкость теллурида кадмия при средних и высоких температурах // Теплофизика высоких температур, 2006. Т.44, № 6. С. 852-860.
13. Brebrick R. F. High Temperature Thermodynamic Data for CdTe(c) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2010. Vol. 31, № 3. P. 260 – 269.
14. Yamaguchi K., Hongo K., Hack K., Hurtado I. and Neuschutz D. Measurement and Assessment of the Thermodynamic Properties and the Phase Diagram of the Cd-Te System // Mater. Trans. JIM, 2000. Vol. 41, № 7. P. 790-798.
15. Yu T.C. and Brebrick R.F. The Hg-Cd-Zn-Te Phase Diagram // J. Phase Equilibria, 1992. Vol. 13, № 5. P. 476 – 496.
16. Fang R. and Brebrick R.F. CdTe I: Solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical density measurements // J. Phys. Chem. Solids., 1996. Vol. 57, № 4. P. 443 – 450.
17. Иванов Ю.М., Ванюков А.В. Исследование сублимации халькогенидов кадмия // В сб. «Халькогениды цинка, кадмия и ртути» (МИСиС), изд. М.: Металлургия, 1973. №73. С. 47-57.
18. Лейбов В.А., Иванов Ю.М., Ванюков А.В. Измерение термодинамических свойств CdTe при высоких температурах // Электрон. техника, Сер. Материалы, 1984. № 10 (195). С. 28-31.
19. Иванов Ю.М. Развитие статических методов измерения парциальных давлений пара над разлагающимися соединениями // М.: Металлы, 1996. № 5. С.15-20.
20. Vanyukov A.V., Davydov A.A. and Tomson A.S. Vapour Pressure of Cadmium Telluride at High Temperatures // Russ. J. Phys. Chem., 1969. Vol. 43, № 9. P. 1324-1325.
21. McAteer J.H., Seltz H. Thermodynamic Properties of the Tellurides of Zinc, Cadmium, Tin and Lead // J. Amer. Chem. Soc., 1936. Vol. 58, №11. P. 2081-2084.

22. Rozen G.J., Carlson M., Thomson J.E. and Wilcox W.R. Monitoring Vertical Bridgman-Stockbarger Growth of Cadmium Telluride by an Eddy Current Technique // *J. Electron. Mater.*, 1995. Vol. 24, № 5. P. 491- 495.
23. Аветисов И.Х., Иванов Ю.М., Зорин А.В. Проблема полиморфных переходов в CdTe. *Поверхность*. № 10, 2000, с. 82 - 88
24. Любов Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений // М.: Металлургия, 1969. С. 264.
25. Ivanov Yu. M., Polyakov A. N., Kanevsky V. M., Pashaev E. M., Horvath Zs. J. Detection of polymorphous transformations in CdTe by dilatometry // *Phys. Stat. Solidi (c)*, 2003. № 3. P. 889-892.
26. Иванов Ю.М. Особенности синтеза теллурида кадмия // *Неорганические материалы*. 1996. Т. 32, № 12. С. 1454-1457.
27. D. de Nobel. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride // *Philips Res. Repts*, 1959. Vol. 14. P. 361–399, 430–492.
28. Zanio K.R. Cadmium Telluride // *Semicond. semimet.*, 1978. Vol. 13. P. 1-236.
29. Мартынов В.Н., Кобелева С.П. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном CdTe // *Кристаллография*, 1983. Т. 28, № 2. С. 394-397.
30. Иванов Ю.М., Меньшенин Ю.В., Масленников В.А. и др. Исследование области гомогенности теллурида кадмия методом высокотемпературной масс-спектрометрии // *Труды III Всесоюз. совещ. «Проблемы физики соединений АПВVI»*, Вильнюс, 1972. Т. 1. С. 305–310.
31. Медведев С.А., Максимовский С.Н., Киселева К.В. и др. О природе точечных дефектов в нелегированном CdTe // *Неорганические материалы*, 1973. Т. 9, № 3. С. 356–360.
32. Chern S.S., Vydyanath H.R., Kreger F.A. The Defect Structure of CdTe: Hall Data // *J. Solid State Chem.*, 1975. Vol. 14, № 1. P. 33-43.
33. Jouglar. J., Hitroit C., Vuillermoz P.L., Triboulet R. Influence of Growth Parameters on CdTe Low Temperature Thermal Conductivity // *J. Appl. Phys.*, 1980. Vol. 51, № 6. P. 3171–3174.
34. Аветисов И.Х., Хариф Я.Л., Ковтуненко П.В. Тензиметрическое исследование нестехиометрического CdTe, обогащенного кадмием // *Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по химии, физике и техническому применению халькогенидов*. Ч. 1, Ужгород, 1988. С. 64.
35. Хариф Я.Л., Струнилина Т.А., Ковтуненко П.В. Нестехиометрия теллурида кадмия, насыщенного кадмием // *Неорганические материалы*, 1989. № 4. С. 571–577.
36. Greenberg J. H., Guskov V. N., Lazarev V. B., Shebershneva O. V. Vapor pressure scanning of non-stoichiometry in cadmium telluride // *Mater. Res. Bull.*, 1992. Vol. 27. P. 847-854.
37. Wienecke M., Berger H., Schenk M. Native point defects in CdTe and its stability region // *J. Mater. Sci. Eng.*, 1993. B16. P. 219-222.

36. Глазов В.М., Павлова Л.М. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий – теллур // Неорганические материалы, 1994. Т. 30, № 5. С. 629–634.
39. Rudolf H., Rinas U., Jacobs K. Systematic steps towards exactly stoichiometric and uncompensated CdTe Bridgman crystals // J. Cryst. Growth, 1994. Vol. 138, № 1-4. P. 249-254.
40. Можевитина Е.Н., Леонович Б.Н., Аветисов И.Х. Область гомогенности теллурида кадмия // Неорганические материалы, 2013. Т. 49, № 5. С. 462-467.
41. Whelan R.C., Shaw D. Evidence of a double ionized native donor in CdTe // Phys. Stat. Sol., 1968. Vol. 29, № 1. P. 145-152.
42. Zanio K.R. Characterization of foreign atoms and native defects in single crystals of cadmium telluride by hightemperature conductivity measurements // J. Appl. Phys. Lett., 1969. Vol. 15, № 8. P. 260-262.
43. Smith. F.T.J. Electrically active point defects in cadmium telluride // Metal. Trans., 1970. Vol. 1, № 3. P. 617-621.
44. Рудь Ю.В., Санин К.В. Влияние давления пара кадмия на электропроводность кристаллов теллурида кадмия при высокой температуре // Физика и техника полупроводников, 1971. Т. 5, № 2. С. 284-292.
45. Chern S.S., Kreger F.A. The Defect Structure of CdTe: Self-diffusion Data // J. Solid State Chem., 1975. Vol. 14, № 1. P. 44-51.
46. J. H. Greenberg. P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in CdTe. J. Crystal Growth, 1996, V. 161, p. 1-11
47. Greenberg J. H. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth // J. Cryst. Growth, 1999. Vol. 197. P. 406-412.
48. Alikhanian A.S., Guskov V.N., Natarovsky A.M., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. Mass spectrometric study of the CdTe–ZnTe system // Journal of Crystal Growth, 2002. Vol. 240. P. 73–79.
49. Greenberg J.H. P–T–X Phase Equilibrium and Vapor Pressure Scanning of Non-Stoichiometry in the Cd–Zn–Te System // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., 2003. Vol. 47. P. 196–238.
50. Grill R., Zappettini A. Point Defects and Diffusion in Cadmium Telluride // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., 2004. Vol. 48/49. P. 209–244.
51. Аветисов И.Х. Физико-химические основы технологии кристаллических халькогенидов кадмия и цинка с контролируемой нестехиометрией // дис. докт. хим. наук. М., 2011. С. 446.
52. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа // М.: Наука, 1976. С. 504.
53. Ivanov Yu. M. Growth and homogeneity region of CdTe // J. Crystal Growth, 1996. Vol. 161. P.12-15.

54. Иванов Ю.М., Дмитриева Н.В., Ванюков А.В. Изучение области гомогенности CdSe методом масс-спектрометрии // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1972. Т. 8, № 8. С. 1396-1400.
55. Гребенник А.В., Ещенко О.Л., Межуев О.М., Вишняков А.В., Иванов Ю.М. Растворимость теллура в теллуриде кадмия // Тез. докл. III Всесоюз. н.-т. конф. «Материаловедение халькогенидных полупроводников», Черновцы, 1991. Т. 2. С. 164.
56. Иванов Ю.М., Лейбов В.А., Ванюков А.В. Область гомогенности теллурида кадмия // Реф. докл. на XII Менделеевском съезде по общ. и прикл.хим., Т.1, Баку, 1981. С. 50-51.
57. Ivanov Yu.M., Pavlova G.S., Kanunova E.L., Vanyukov A.V. Study into the Behaviour of point defect in cadmium telluride of phase transitions // Materials of Europ. Meeting on Cryst. Growth, Prague, 1982. Vol. 2. P.327-328.
58. Ivanov Yu.M. Configuration of the Cadmium Telluride Homogeneity Boundaries // Russ. J. of Inorg. Chem., 2014. Vol. 59, № 14. P. 1705–1714.
59. Brebrick R., Fang R. CdTe II: defect chemistry // J. Phys. Chem. Solids, 1996. Vol. 57, № 4. P. 451-460.
60. Chen Q., Hillert M., Sundman B. Phase equilibria, defect chemistry and semiconducting properties of CdTe(s) - thermodynamic modeling // J. Electron. Mater., 1998. V. 27, № 8. P. 145-158.
61. Berding M.A. Native defects in CdTe // Phys. Rev. B., 1999. Vol. 70, № 12. P. 8943-8950.
62. Yujie Li, Guolic Ma, Wanqia Jie. Point defects in CdTe // J. Cryst. Growth, 2003. Vol. 256. P. 266-275.
63. Yujie Li, Guolic Ma, Wanqia Jie. Point defects in Cd<sub>0.95</sub>Zn<sub>0.05</sub>Te // J. Cryst. Growth, 200. Vol. 257. P. 219-224.
64. Фочук П.М., Панчук О.Е., Щербак Л.П. Природа домінуючих точкових дефектів у кристалах CdTe: область насичення Cd // Фізика і хімія твердого тіла, 2004. Т. 5, № 1. С. 136-141.
65. Писклинець У.М. Іонізовані та електронейтральні дефекти у кристалах CdTe // Фізика і хімія твердого тіла, 2005. Т. 6, № 2. С. 275-279.
66. Фреик Д.М., Писклинець У.М., Межилавская Л.И. Модели атомных дефектов в кристаллах CdTe, легированных хлором и отоженных в парах кадмия // Неорганические материалы, 2005. Т. 41, № 6. С. 656-661.
67. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Горічок І.В., Писклинець У.М. Вплив відхилення від стехіометрії на дефектну підсистему кристалів CdTe: Cd // Фізика і хімія твердого тіла, 2008. Т. 9, № 2. С. 270-273.
68. Прокопів В.В., Горічок І.В., Писклинець У.М. Собственные точечные дефекты в теллуриде кадмия с избытком кадмия // Неорганические материалы, 2009. Т. 45, № 10. С. 1177-1181.



69. Фреїк Д.М., Прокопів В.В. Фазові діаграми рівноваги і квазіхімія власних точкових дефектів кадмій, станум і плюмбум телуридів CdTe, SnTe, PbTe // Фізика і хімія твердого тіла, 2010. Т. 11, № 4. С. 832-843.
70. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. Кристалохімічні моделі дефектоутворення у нестехіометричних кристалах CdTe, SnTe, PbTe // Фізика і хімія твердого тіла, 2011. Т. 12, № 1. С. 113-121.
71. Thomas R. N., Hobgood H. M., Ravishnkar P.S., Braggins T.T. Meeting device needs through melt growth of large-diameter elemental and compound semiconductors // J. Crystal Growth, 1990. Vol. 99. P. 643 – 653.
72. Parfeniuk C., Weineberg F., Samarasekera I. V., Schvezov C., Li L. Measured critical resolved shear stress and calculated temperature and stress fields during growth of CdZnTe // J. Crystal Growth, 1992. Vol. 119. P. 261 – 270.
73. Vere A.W., Cole S., Williams D. J. The Origins of twinning in CdTe // J. Electron. Mater., 1983. Vol.12, № 3. P. 551 – 561.
74. Mullins J.T., Cantwell B.J., Basu A. et al. Crystal growth of large-diameter bulk CdTe on GaAs wafer seed plates // J.Cryst.Growth, 2008. Vol. 310. P. 2058 – 2061.
75. Piper W.W., Polich S.J. Vapor-Phase Growth of Single Crystals of II-VI Compounds // J. Appl. Phys. (USA), 1961. Vol. 32, № 7. P. 1278 – 1279.
76. Markov E.V., Davydov A.A. // Izv. Akad. Nauk, Inorg. Mater., 1971. Vol. 7. P. 575.
77. Boone J., Cantwell G., Harsch W., Thomas J., Foreman B. Electrical and crystallographic characterization of CdTe grown by the vapor transport method // J. Cryst. Growth, 1994. Vol. 139. P. 27 – 36.
78. Melnikov A., Sigov A., Vorotilov K., Davydov A., Topalova L. Growth of CdZnTe single crystals for radiation detectors // J. Cryst. Growth, 1999. Vol. 197. P. 666 – 669.
79. Trower W. // in: Proceedings of the 5th Scientific Symposium on Room Temperature Semiconductor X-ray, Gamma-ray, and Neutron Detectors, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, March 1997.
80. Cantwell B.J, Dierre F, Ayoub M, Mullins J.T, Pym I.T.G, Scott P.D, Radley I, Basu A., Jiang Q, Brinkman A.W. // Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference, 16 Room Temperature Semiconductor Detector Workshop, Dresden, Germany, 2008.
81. Schlesinger T.E., Toney J.E., Yoon H., Lee E.Y., Brunett B.A., Franks L., James R.B. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material // Materials Science and Engineering., 2001. Vol. 32. P.103-189.
82. Shiraki H, Funaki M, Ando Y, Tachibana A, Kominami S, Ohno R. Growth and characterization of 100 mm diameter CdTe Single Crystals // Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference, 16 Room Temperature Semiconductor Detector Workshop, Dresden, Germany, 2008.

83. Bolotnikov A.E, Awadalla S, Babalola S, Camarda G.S, Chen H, Cui Y, Hossain A, Jackson H, James J, MacKenzie J, Yang G, James R.B. Studies of the Extended Defects in CdZnTe Radiation Detectors // Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference, 16 Room Temperature Semiconductor Detector Workshop, Dresden, Germany, 2008.
84. Pellicciari B., Dierre F., Brellier D., Verger L., Glasser F. and Schoab B. A New Growth Method for CdTe: A Breakthrough toward Large Areas // J. Electron. Mater., 2005. Vol. 34, № 6. P. 693 – 698.
85. Verger L., d' Aillon E. G., Monnet O., Montemont G., Pellicciari B. New trends in  $\gamma$ -ray imaging with CdZnTe/CdTe at CEA-Leti // Nucl. Instr. And Meth. A, 2007. 571. P. 33 – 43.
86. Szeles C., Cameron S. E., Ndap J.-O., Chalmers W. C. Advances in the Crystal Growth of Semi-Insulating CdZnTe for Radiation Detector Applications // IEEE Transactions on Nuclear Science, 2002. Vol. 49, № 5. P. 2535-2540.
87. Li L., Lu F., Shah K., Squillante M., Cirignano L., Yao W., Olson R. W., Luke P., Nemirovsky Y., Burger A., Wright G. and James R. B. A new method for growing detector-grade cadmium zinc telluride crystals // Nuclear Science Symposium Conference Record, IEEE, 2001. Vol. 4, № 4-10. P. 2396-2400.
88. Butler J.F., Doty F.P., Apotovsky B. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1993. V. 302.
89. Козлова О.Г. // Рост кристаллов М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. С. 239.
90. Azoulay M., Raizman A., Gafni G. Crystalline perfection of melt-grown CdTe // Journal of Crystal Growth, 1990. Vol. 101, № 1–4. P. 256–260.
91. Suzuki K., Seto S., Tanaka A., Kawashima M. Carrier drift mobilities and PL spectra of high resistivity Cadmium Telluride // Journal of Crystal Growth, 1990. Vol. 101, № 1–4. P. 859–863.
92. Ivanov Yu. M., Bystrov V. P., Trubytsin A.V. Monocrystal growth of cadmium telluride with gradient freeze method // E-MRS. Sympos F. Strasbourg, 1992. FVII.1.
93. Asahi T., Oda O., Taniguchi Y., Koyama A. Characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals grown by the vertical gradient freezing method // Journal of Crystal Growth, 1995. Vol. 149, № 1–2. P. 23–29.
94. Asahi T., Oda O., Taniguchib Y., Koyamab A. Growth and characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals by the vertical gradient freezing method // Journal of Crystal Growth, 1996. Vol. 161, № 1–4. P. 20–27.
95. Ivanov Yu.M. The growth of single crystals by the self-seeding technique // J. Cryst. Growth, 1998. Vol. 194, № 3–4. P. 309–316.
96. Иванов Ю.М. Выращивание монокристаллов с использованием эффекта самозатравливания // Неорганические материалы, 1998. Т.34, №9. С. 1062-1068.
97. Ажажа В.М., Лавриненко С.Д., Пилипенко Н.Н. Чистые и особоचितые металлы в атомной энергетике // Вопросы атомной науки и техники, 2008. № 1. С.20-23.

98. Квит А.В., Клевков Ю.В., Медведев С.А., Багаев В.С., Пересторонин А., Плотников А.Ф. Динамика изменения спектров фотолуминесценции образцов CdTe стехиометрического состава в зависимости от чистоты исходных компонентов // Физика и техника полупроводников, 2000. Т. 34, № 1. С. 19-22.
99. Иванов Ю.М., Лейбов В.А., Павлова Г.С., Костава Н.И. Устройство для очистки полупроводниковых веществ // Авт. свидетельство № 1287647, 1986.
100. Иванов Ю.М., Костава Н.И., Двинин С.Ю. Способ рафинирования кадмия // Авт. свидетельство № 1422685, 1988.
101. Kovalevski S. V. and Shelpakova I. R. High-Purity Zinc, Cadmium, Tellurium, Indium and Gallium: Preparation and Analysis // Chemistry for Sustainable Development, 2000. Vol. 8. P. 85–87.
102. Kovalevski S. V., Kosyakov V. I. and Shelpakova I. R. Cadmium purification by vacuum distillation in the presence of its oxide: thermodynamic modelling and experiment // J. Crystal Growth, 1996. Vol. 167, № 1- 2. P. 208-211.
103. Munirathnam N. R., Srinivasa Rao K., Prakash T. L. Purification of cadmium by selective volatilization in vacuum in presence of oxide phase on its melt // Bull. Mater. Sci., 2012. Vol. 35, № 2. P. 163–167.
104. Singh A. J., Mathur B. S., Suryanarayana P., Tripathi S. N. Preparation of Electronics grade Bismuth, Antimony, Tellurium, Cadmium and Zinc by Vacuum distillation and Zone refining // In: Symposium on Non-ferrous Metals Technology. Symposium on Non-ferrous Metals Technology, 1969. Vol. III. P. 82-91.
105. Иванов Ю.М., Лейбов В.А., Костава Н.И. Способ вакуумной дистилляции теллура и аппарат для его осуществления // Авт. свидетельство № 1314698, 1987.
106. Нашельский. Технология полупроводниковых материалов // М.: Metallurgy, 1972. С. 125.
107. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Zelenskaja V.I., Boiko R.S., Danevich F.A., Kudovbenko V.M., Nagorny S.S. Production of radiopure natural and isotopically enriched cadmium and zinc for low background scintillators // Functional materials, 2011. Vol. 18, № 1. P. 121-127.
108. Кондрик А.И., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Рафинирование Cd и Zn от примесей внедрения при дистилляции с геттерным фильтром ZrFe // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2013. № 5. С. 31-36.
109. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Вирич В.Д. Получение цинка высокой чистоты сочетание дистилляционного и кристаллизационного методов очистки // Вісник Харківського університету, 2004. № 619. С. 95-104.
110. Ковтун Г.П., Щербань А.П. Получение кадмия высокой чистоты для микроэлектроники // Вісник Харківського університету, 2004, № 642. С. 27-34

111. Ковтун Г.П., Кравченко А.И., Щербань А.П. Получение высокочистых галлия, цинка, кадмия и теллура для микроэлектроники // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, 2001. № 3. С. 6-7.
112. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Ковтун Г.П., Неклюдов И.М. Получение и применение некоторых высокочистых редких металлов // *Вопросы атомной науки и техники*, 2004. № 6. С.3-6.
113. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Кондрик А.И. Влияние условий направленной кристаллизации на глубокую очистку металлов // *Вопросы атомной науки и техники*, 2007, № 4, С. 19-23.
114. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Даценко О.А. Классификация поведения примесей в цинке, кадмии и теллуре при кристаллизационной очистке // *Вопросы атомной науки и техники*, 2004. № 6. С. 16-20.
115. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Свиначенко А.П., Вирич В.Д., Кисиль Е.П., Филиппович Л.И. Исследование процесса получения высокочистого цинка как составляющего элемента детекторов ионизирующих излучений // *Вопросы атомной науки и техники*, 2008, № 1, С. 20-23.
116. Triboulet R., Marfaing Y., Cornet A., Siffert P. Undoped semi-insulating cadmium telluride for  $\gamma$ -ray detectors // *Nature Physical Science*, 1973. Vol. 245 (140). P. 12–13.
117. Kyle N. R. Growth of semi-insulating cadmium telluride // *Journal of The Electrochemical Society*, 1971. Vol. 118, № 11. P. 1790-1797.
118. Иванов Ю.М., Чудаков В.С., Каневский В.М., Пашаев Э.М. *Поверхность*, 2001. № 10. С. 65
119. Guergouri K., Marfaing Y., Triboulet R., Tromson-Carli A. Relations between structural parameters and physical properties in CdTe and Cd<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>Te alloys // *Revue Phys. Appl.*, 1990. Vol. 25, № 6. P. 481-488.
120. Sen S., Konkell W.H., Tighe S.J., Bland L.G., Sharma S.R., Taylor R.E. Crystal growth of large-area single-crystal CdTe and CdZnTe by the computer-controlled vertical modified-Bridgman process // *J. Cryst. Growth*, 1990. Vol. 86, № 1–4. P. 111–117.
121. Szeles Cs., Shan Y.Y., Lynn K.G., Eissler E.E. Deep electronic levels in high-pressure Bridgman Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te // *Nucl. Instr. and Meth., Sect. A*, 1996. Vol. 308, P. 148-152.
122. Zerrai A., Cherkaoui K., Marrakchi G., Brémond G., Fougères P., Hage-Ali M., Koebel J.M., Siffert P. Influence of deep levels on CdZnTe nuclear detectors. *J. Cryst. Growth.*, 1999. Vol. 197, № 3. P. 646–649.
123. Marbeuf A., Druilhe R., Triboulet R., Patriarche G. Thermodynamic analysis of Zn-Cd-Te, Zn-Hg-Te and Cd-Hg-Te: phase separation in Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te and Zn<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te // *Journal of Crystal Growth*, 1992. Vol. 117, № 1-4. P. 10–15.
124. Ivanov Yu.M., Zenkova M.D., Polyakov A.N., Artemov V.V., Shavykina M.A, Kanevsky V.M., Subbotin I.A. The growth of CdZnTe and CdZnTeSe crystals for nuclear radiation

detectors // Abstracts of the 8th International Conference on Expert Evaluation & Control of Compound Semiconductor Materials & Technologies (EXMATEC'06). Cádiz, Spain, 2006. P.23.

125. Zapettini A. Cadmium telluride and cadmium zinc telluride, Single Crystals of Electronic Materials, Growth and Properties // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2019. P. 273-301.

126. Awadalla S.A., Mackenzie J., Chen H., Redden B., Bindley G., Duff M.C., Burger A., Groza M., Buliga V., Bradley J.P., Dai Z.R., Teslich N., Black D.R. Characterization of detector-grade CdZnTe crystals grown by traveling heater method (THM) // Journal of Crystal Growth, 2010. Vol. 312. P. 507–513.

127. Gaoli Wei, Linjun Wang, Jijun Zhang, Zhenwen Yuan, Kaifeng Qin, Jiahua Min, Xiaoyan Liang, Yiben Xia. Growth and characterization of indium-doped Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te crystal by traveling heater method // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2013. Vol. 704. P. 127–130.

128. [http://enpl.mephi.ru/download/seminars/2012-05-20\\_02-39-09\\_A.Bolotnikov\\_2012\\_05\\_18.pdf](http://enpl.mephi.ru/download/seminars/2012-05-20_02-39-09_A.Bolotnikov_2012_05_18.pdf)

129. Vydyanath H.R., Ellsworth J., Kennedy J.J., Dean B., Johnson C.J., Neugebauer G.T., Sepich J., Liao P.-K. Recipe to minimize Te precipitation in CdTe and (Cd, Zn)Te crystals // J. Vac. Sci. Technol., 1992. Vol. B10. P. 1476-1484.

130. Marfaing J. State of the art and prospects of photorefractive CdTe // Journal of Crystal Growth, 1999. Vol. 197, № 3. P. 707-717.

131. Чудаков В. С., Праве Г.Г. Янусова Л. Г. Фотоупругий метод исследования слабого оптического поглощения в кристаллах при параллельном прохождении лучей // Кристаллография, 1987. Т.32, № 6. С. 1145-1448.

132. Кудряшов И. А., Лифшиц И.Е., Праве Г.Г. и др. Измеритель слабого оптического поглощения ИП-400 // Приборы и техника эксперимента, 1987. № 4. С. 185-188.

133. Gnatyuk V.A., Aoki T., Nakanishi Y., Hatanaka Y. Surface state of CdTe crystals irradiated by KrF excimer laser pulses near the melting threshold // Surface Science, 2003. № 542. P. 142–149.

134. Ho Ryul Ryu and Choong Kyun Rhee. A Morphological Study on a Spontaneous Photoelectrochemical Process of Cleaved CdTe(100) // Bull. Korean Chem. Soc., 1999. Vol. 20, No. 1. P. 19-20.

135. R.H. Williams. Contemp. Phys., 23, 329 (1982). : R. H. Williams (1982) The schottky barrier problem, Contemporary Physics, 23:4, 329-351.

136. Lee C., Bube R.H. Current transport and structural model for Li-diffused CdTe low-resistance contacts // Appl. Phys., 1985. № 58. P. 880.

137. Луфт Б.Д., Перевощиков В.А., Возмилова Л.Н. и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников // М. : Радио и связь, 1982. С. 136.

138. Weirauch, D. F. A study of lapping and polishing damage in single-crystal CdTe // *J. Electrochem. Soc.*, 1985. Vol.132, № 1. P. 250-254.
139. Kotina I.M., Tuhkonen L.M., Patsekina G.V., Shchukarev A.V., Gusinskii G.M. // *Semicond. Sci. Technol.*, 1998. 13. 890.
140. Томашик З. Ф., Окрепка Г. М., Томашик В. Н., Моравец П., Гешл П. Химическое взаимодействие монокристаллов  $Zn_xCd_{1-x}Te$  с водными растворами  $HNO_3$ – $HBr$ –молочная кислота // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2008. Т. 10, № 2. С. 166—171.
141. Стратийчук И.Б., Томашик З. Ф., Фейчук П.И., Томашик В. Н. Обработка монокристаллов нелегированного и легированного CdTe травителями системы  $H_2O_2$ – $HBr$ –молочная кислота // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2005. Том 7, № 2. С. 154-160.
142. Иваницкая В.Г., Томашик З. Ф., Томашик В. Н., Фейчук П.И., Моравец П., Франц Я. Влияние кристаллографической ориентации CdTe на его травление йодвыделяющими смесями  $H_2O_2$ – $HI$ – $C_6H_8O_7$ /этиленгликоль // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2007. Том 9, № 1. С. 47-52.
143. Окрепка Г. М., Томашик З. Ф., Томашик В. Н., Моравец П., Гешл П. Химико-механическое полирование монокристаллов твердых растворов  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  бромвыделяющими композициями // *Вопросы химии и химической технологии*, 2008. № 5. С. 100-104.
144. Zhang Z., Gao H., Jie W., Guo D., Kang R. and Li Y. Chemical mechanical polishing and nanomechanics of semiconductor CdZnTe single crystals // *Semiconductor Science and Technology*, 2008. Vol. 23, № 10. P 1-9.
145. Moravec P., Höschl P., Franc J., Belas E., Fesh R., Grill R., Praus P. Chemical polishing of CdZnTe substrates fabricated from crystals grown by the vertical-gradient freezing method // *Journal of Electronic Materials*, 2006. Vol. 35, № 6. P. 1206–1213.
146. Маслянчук Е.Л., Раренко И.М., Склярчук В.М., Вихор Л.Н., Косяченко Л.А. Энергетическая разрешающая способность детекторов ионизирующего излучения на основе CdTe с термоэлектрическим охлаждением // *Термоэлектричество*, 2003. №4. С. 80-86.
147. Redus R. CdTe Measurement of X-Ray Tube Spectra: Escape Events Application Note // *ANCDTE1 Rev A*, 2008. № 1.

## Приложение I

Таблица 1. Примесный состав Те марки 6N (zone refined 99,9999 % американской фирмы Alfa Aesar), по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, выполненный в ВИМС

№	Элемент	Содержание примесей мкг/г	№	Элемент	Содержание примесей мкг/г
1	Li	0,12	33	Cd	0,027
2	Be	< 0,002	34	Sn	0,056
3	B	< 0,2	35	Sb	< 0,008
4	Na	< 2,2	36	Te	530
5	Mg	1,6	37	Ba	0,0054
6	Al	< 1	38	La	0,0054
7	P	< 2	39	Ce	0,0068
8	S	4,6	40	Pr	0,0007
9	K	< 2	41	Nd	0,0057
10	Ca	1,1	42	Sm	< 0,0003
11	Sc	< 0,006	43	Eu	< 0,0003
12	Ti	< 0,05	44	Gd	< 0,0009
13	V	< 0,1	45	Tb	< 0,0004
14	Cr	0,38	46	Dy	< 0,0004
15	Mn	0,094	47	Ho	< 0,0005
16	Fe	15	48	Er	< 0,0005
17	Co	0,020	49	Tm	< 0,0004
18	Ni	14	50	Yb	< 0,0004
19	Cu	7,6	51	Lu	< 0,0004
20	Zn	0,11	52	Hf	< 0,0005
21	Ga	0,0076	53	Ta	0,0062
22	As	0,41	54	W	< 0,003
23	Se	0,061	55	Re	< 0,0006
24	Rb	< 0,003	56	Ir	< 0,0003
25	Sr	0,0031	57	Pt	< 0,003
26	Y	< 0,0008	58	Au	0,017
27	Zr	< 0,003	59	Hg	0,011
28	Nb	< 0,003	60	Tl	0,0038
29	Mo	< 0,003	61	Pb	0,017
30	Rh	< 0,002	62	Bi	< 0,0007
31	Pd	< 0,004	63	Th	< 0,0009
32	Ag	39	64	U	< 0,001

Таблица 2. Данные примесного состава Те и Сd приведенные на официальном сайте AcroRad (<https://www.acrorad.co.jp>)

элемент	ppm вес		элемент	ppm вес.	
	<i>Cd</i>			<i>Cd</i>	
	6N (10-50 г)	7N		6N (10-50 г)	7N
Li	<0.001	<0.001	Ag	<0.05	<0.05
Be	<0.001	<0.001	Cd	MATRIX	MATRIX
B	<0.001	<0.001	In	<0.1	<0.1
F	<0.005	<0.005	Sn	<0.005	<0.005
Na	<0.001	<0.001	Sb	<0.001	<0.001
Mg	<0.001	<0.001	Te	<0.005	<0.005
Al	<0.001	<0.001	I	<0.005	<0.005
Si	0.003	0.003	Cs	<0.005	<0.005
P	<0.001	<0.001	Ba	<0.01	<0.01
S	<0.005	<0.005	La	<0.01	<0.01
Cl	<0.001	<0.001	Ce	<0.01	<0.01
K	<0.005	<0.005	Pr	<0.01	<0.01
Ca	<0.005	<0.005	Nd	<0.005	<0.005
Sc	<0.001	<0.001	Sm	<0.005	<0.005
Ti	<0.001	<0.001	Eu	<0.01	<0.01
V	<0.001	<0.001	Gd	<0.002	<0.002
Cr	<0.001	<0.001	Tb	<0.001	<0.001
Mn	<0.005	<0.005	Dy	<0.001	<0.001
Fe	<0.005	<0.005	Ho	<0.001	<0.001
Co	<0.001	<0.001	Er	<0.001	<0.001
Ni	<0.001	<0.001	Tm	<0.001	<0.001
Cu	<0.001	<0.001	Yb	<0.001	<0.001
Zn	0.01	0.01	Lu	<0.001	<0.001
Ga	<0.001	<0.001	Hf	<0.001	<0.001
Ge	<0.005	<0.005	Ta	source	source
As	<0.005	<0.005	W	<0.001	<0.001
Se	<0.002	<0.002	Re	<0.001	<0.001
Br	<0.005	<0.005	Os	<0.001	<0.001
Rb	<0.001	<0.001	Ir	<0.001	<0.001
Sr	<0.001	<0.001	Pt	<0.005	<0.005
Y	<0.001	<0.001	Au	<0.02	<0.02
Zr	<0.001	<0.001	Hg	<0.005	<0.005
Nb	<0.001	<0.001	Tl	<0.001	<0.001
Mo	<0.002	<0.002	Pb	<0.001	<0.001
Ru	<0.001	<0.001	Bi	<0.001	<0.001
Rh	<0.001	<0.001	Th	<0.005	<0.005
Pd	<0.005	<0.005	U	<0.001	<0.001



элемент	ppm вес		элемент	ppm вес.	
	<i>Te</i>			<i>Te</i>	
	6N (10-50 г)	7N		6N (10-50 г)	7N
Li	<0.001	<0.001	Ag	<0.01	<0.01
Be	<0.001	<0.001	Cd	<0.01	<0.01
B	<0.001	<0.001	In	<0.01	<0.01
F	<0.01	<0.01	Sn	<0.01	<0.01
Na	<0.001	<0.005	Sb	<0.01	<0.01
Mg	<0.001	<0.001	Te	MATRIX	MATRIX
Al	<0.001	0.007	I	<0.05	<0.05
Si	0.01	0.007	Cs	<0.005	<0.005
P	<0.001	<0.001	Ba	<0.005	<0.005
S	<0.001	<0.001	La	<0.005	<0.005
Cl	<0.01	<0.01	Ce	<0.005	<0.005
K	<0.05	<0.05	Pr	<0.005	<0.005
Ca	<0.01	<0.01	Nd	<0.005	<0.005
Sc	<0.001	<0.001	Sm	<0.005	<0.005
Ti	<0.001	<0.001	Eu	<0.005	<0.005
V	<0.001	<0.001	Gd	<0.005	<0.005
Cr	<0.001	<0.001	Tb	<0.005	<0.005
Mn	<0.001	<0.001	Dy	<0.005	<0.005
Fe	<0.001	<0.001	Ho	<0.005	<0.005
Co	<0.001	<0.001	Er	<0.005	<0.005
Ni	<0.001	<0.001	Tm	<0.005	<0.005
Cu	<0.001	<0.001	Yb	<0.005	<0.005
Zn	0.005	0.005	Lu	<0.005	<0.005
Ga	<0.005	<0.005	Hf	<0.005	<0.005
Ge	<0.005	<0.005	Ta	source	source
As	<0.01	<0.01	W	<0.001	<0.001
Se	0.4	<0.01	Re	<0.001	<0.001
Br	<0.01	<0.01	Os	<0.001	<0.001
Rb	<0.005	<0.005	Ir	<0.001	<0.001
Sr	<0.005	<0.005	Pt	<0.001	<0.001
Y	<0.005	<0.005	Au	<0.01	<0.01
Zr	<0.005	<0.005	Hg	<0.001	<0.001
Nb	<0.005	<0.005	Tl	<0.001	<0.001
Mo	<0.005	<0.005	Pb	<0.001	<0.001
Ru	<0.005	<0.005	Bi	<0.001	<0.001
Rh	<0.005	<0.005	Th	<0.001	<0.001
Pd	<0.01	<0.01	U	<0.001	<0.001