



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ H01L 21/00

Zgłoszono: 19.05.80 (P. 224347)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.81

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1983

Twórcy wynalazku: Józef Piotrowski, Stefan Wojciechowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wojskowa Akademia Techniczna im. J. Dąbrowskiego,
Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania jednorodnych pod względem składu półprzewodnikowych płytek z monokrystalicznego wlewka (Cd,Hg)Te

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania jednorodnych pod względem składu półprzewodnikowych płytek z monokrystalicznego wlewka (Cd,Hg)Te.

Przy otrzymywaniu monokrystalów związków wieloskładnikowych metodą ukierunkowanej krystalizacji z roztworu cieczy, otrzymuje się wlewki, które nie wykazują osiowej i promieniowej jednorodności składu. Z powyższych względów przy cięciu monokrystalu na płytki wykorzystuje się jedynie te fragmenty wlewka, które wykazują taki sam i to z góry założony skład. Niemożliwość wykorzystania do założonego celu całego wlewka powoduje poważne straty materiału monokrystalicznego.

W związku z powyższym, zagadnienie uzyskiwania możliwie jednorodnego materiału monokrystalicznego jest w ostatnich latach przedmiotem szeregu prac badawczych. Prace te dotyczą albo opracowania nowych sposobów otrzymywania możliwie jednorodnych materiałów monokrystalicznych (E. Z. Dziuba, Solid State Science 2, 104, 1969, B.E. Bartlett, P. Capper, J. Harris, Journal of Crystal Growth, 46, 623 i 47, 341, 1979 r) albo też całościowej obróbki termicznej wlewka, której celem jest ujednorodnienie składu monokrystalu (np. opis patentowy St. Zjedn.Am. nr 3732190).

Proponowane dotychczas metody są z zasady bardzo pracochłonne oraz skomplikowane technologicznie, przy czym nie prowadzą do uzyskania wlewów jednorodnych pod względem składu zarówno w kierunku osiowym jak i promieniowym. Wynika to stąd, że podczas obróbki termicznej całego wlewka następuje częściowe wyrównanie jego składu głównie na drodze wzajemnej dyfuzji składników, który to proces w cieple stałym przebiega bardzo powoli. Z uwagi na bardzo niskie wartości współczynników dyfuzji.

Stwierdzono, że proces ujednorodnienia wieloskładnikowego monokrystalicznego wlewka można przeprowadzić skuteczniej i znacznie przyspieszyć, jeżeli wlewek uprzednio potnie się na płytki i te dopiero, po odpowiedniej selekcji, podda obróbce termicznej. Selekcji dokonuje się wybierając do obróbki płytki o zróżnicowanym składzie.

Sposobem według wynalazku wlewek tnie się na kilka części, po czym z każdej części wlewka wycina się płytki o grubości około 1 mm. Płytki te korzystnie szlifuje się i poleruje chemicznie w znany sposób np. przez wytrawianie w roztworze bromu w metanolu. Następnie wybiera się po jednej płytce z każdej części wlewka i tak wyselekcjonowane płytki układa się luźno w ampule kwarcowej, którą odpompowuje się i następnie zamyka w próżni, najkorzystniej pod ciśnieniem 10^{-3} Pa gazów resztkowych. Przed odpompowywaniem ampulę wprowadza się do niej również wolną rtęć, przy czym ilość rtęci dobiera się tak, aby podczas późniejszej obróbki termicznej, ciśnienie jej par wynosiło $(1-3) \cdot 10^3$ Pa. Ampulę z płytkami wkłada się do pieca.

w którym utrzymuje się stałą temperaturę w zakresie 550–650°C i wygrzewa przez kilkadziesiąt godzin, korzystnie nie mniej niż 70 h. W czasie wygrzewania skład poszczególnych płytek ulega wyrównaniu na drodze izotermicznego transportu w fazie gazowej Hg Te, jak też na drodze dyfuzji składników.

Po ujednorodnieniu jednej partii płytek, operację taką powtarza się wielokrotnie aż do wyczerpania wszystkich płytek z danego wlewka.

W razie konieczności korekty koncentracji nośników, ujednorodnione płytki poddaje się jeszcze znanym wielotemperaturowym obróbkom w parach rtęci. W sposobie według wynalazku wykorzystuje się wprawdzie znane zjawiska fizyczne prowadzące do ujednorodnienia składu, jednak wykorzystanie ich do obróbki materiału pociętego uprzednio na płytki i odpowiednio wyselekcjonowanego, pozwala uzyskać materiał o zadanym składzie i jednorodny osiowo jak też promieniowo, czego nie zapewniają metody dotychczasowe.

Sposób ten jest prosty w realizacji technicznej i łatwy do kontrolowania, jak też zezwala na osiągnięcie dużej powtarzalności parametrów otrzymywanego materiału. Poza tym sposób według wynalazku umożliwia ograniczenie czasu prowadzenia procesu ujednorodniania materiału monokrystalicznego w stosunku do innych dotychczas stosowanych technologii. Jego dodatkową zaletą jest to, że zezwala on na wykorzystanie całej ilości materiału wyjściowego, co obniża poważnie koszty otrzymywania jednorodnego materiału.

Sposób według wynalazku może znaleźć zastosowanie wszędzie tam, gdzie potrzebny jest jednorodny materiał półprzewodnikowy o płynnie przestrajanej wartości przerwy energetycznej od wartości $E_g = 0,1$, do $E_g = 1,5$ eV, a więc np. w detektorach promieniowania jonizującego, w detektorach i filtrach promieniowania podczerwonego. Oczywiście, jest przy tym, że sposób wynalazku może być również użyteczny w przypadku innych niż (Hg, Cd)Te materiałów wieloskładnikowych.

Niżej przytoczony przykład ilustruje bliżej istotę wynalazku.

Przykład. Wlewk z $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ otrzymany metodą Bridgmana o średnicy 8 mm i długości 120 mm pocięto na 5 części o długości 30 mm, po czym każdą część pocięto na płytki o grubości 1 mm. Płytki poddano następnie mechanicznemu szlifowaniu a następnie polerowaniu chemicznemu w 5% roztworze bromu w metanolu. Następnie wybrano po jednej płytce wyciętej z każdej części i włożono luźno do ampuły kwarcowej, do której wprowadzono też rtęć. Ampułę z luźno ułożonymi płytkami odpompowano do ciśnienia około 10^{-3} Pa gazów reszkowych, zamknięto i wprowadzono do pieca, w którym utrzymywana była temperatura 600°C. Ampułę wygrzewano w tej temperaturze przez 72 godziny. Następnie ampulę umieszczono w piecu o gradientie temperatury 250°C–60°C i wygrzewano przez 48 godzin w celu zmniejszenia koncentracji nośników. Po tej operacji ampulę ochłodzono do temperatury pokojowej, rozbito i wyjęto płytki. Każda z płytek niezależnie od miejsca geometrycznego pomiaru wykazywała krawędź absorpcji przy tej samej długości promieniowania podczerwonego $\lambda^{co} = 9,5 \mu m$, co świadczy o całkowitej jednorodności składu płytek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania jednorodnych pod względem składu półprzewodnikowych płytek z monokrystalicznego wlewka (Cd,Hg)Te, na drodze obróbki termicznej, ~~znamienny~~ tym, że wlewk tnie się na kilka części, po czym z każdej części wycina się płytki o grubości około 1 mm, a następnie wybiera się po jednej płytce z każdej części i tak otrzymany zestaw płytek o zróżnicowanym składzie wprowadza do ampuły, po odpompowaniu i zamknięciu której poddaje się je obróbce termicznej, w stałej temperaturze zawartej w zakresie 550–650°C, przez kilkadziesiąt godzin, nie mniej jednak niż 70 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ tym, że obróbkę termiczną prowadzi się przy ciśnieniu par rtęci (1–3), 10^3 Pa.

3. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ tym, że ujednorodnione płytki poddaje się znanej obróbce korygującej koncentrację nośników na drodze wielotemperaturowego wygrzewania w parach rtęci.