

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10)

**PL 243492 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433156**

(22) Data zgłoszenia: **2020.03.05**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.09.06 BUP 23/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.04 WUP 36/2023**

(51) MKP:

**C30B 1/02** (2006.01)

**C30B 28/02** (2006.01)

**C30B 29/46** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ANDRZEJ MYCIELSKI, Warszawa, PL**

**DOMINIKA KOCHANOWSKA, Warszawa, PL**

**MARTA WITKOWSKA-BARAN, Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania kryształów na bazie CdTe o dużej średnicy**

**PL 243492 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kryształów na bazie CdTe o dużej średnicy, to znaczy o średnicy równej 3 cale lub większej, o wadze ponad 2,5 kg metodą Bridgmana.

Wytwarzanie metodą Bridgmana kryształów na bazie CdTe w skali laboratoryjnej, gdzie waga otrzymywanego kryształu mieści się najczęściej w zakresie 50–200 g jest dostatecznie opanowane i powtarzalne. Istotnym problemem jest wytwarzanie kryształów o średnicy równej lub przekraczającej 3 cale, ponieważ proste przeniesienie procesu krystalizacji ze skali laboratoryjnej do skali półprzemysłowej lub przemysłowej, gdzie waga kryształów wynosi 2,5–3,5 kg lub znacznie więcej, nie jest możliwe.

Dla związków II–VI na bazie CdTe wybranych z grupy CdTe, (Cd,Zn)Te, (Cd,Mn)Te, (Cd,Mg)Te otrzymywanie materiału wsadowego do dalszej krystalizacji wiąże się z przejściem przez reakcję egzotermiczną. Dla małych kryształów względnie szybkie zagrzanie (np. 20–30°C/h) do temperatury topnienia około 1090°C nie grozi eksplozją ampuły. Przy przechodzeniu jednak do skali półprzemysłowej i przemysłowej, gdzie masa rozgrzewanego materiału wynosi kilka kilogramów i więcej, problemy są znacznie poważniejsze. Wśród materiałów półprzewodnikowych z grupy AII–BVI, materiały na bazie CdTe mają mniejsze „ciepło reakcji” niż na przykład związki z siarką lub selenem. Natomiast ciepło reakcji tych materiałów w stosunku do związków na bazie rtęci (Hg) jak HgTe lub popularny dla detektorów podczerwieni (Hg,Cd)Te lub (Hg,Mn)Te jest o około 70% większe. Dla CdTe ciepło reakcji wynosi 58 kJ/mol (P. Rudolph and M. Mühlberg, Materials Sci. Eng. B16, (1993), 8–16), to znaczy 13,9 kcal/mol. Dla związków z cynkiem (Zn), manganem (Mn), a zwłaszcza z magnezem (Mg) ciepło reakcji będzie jeszcze nieco większe. Wiadomym jest, że waga 1 mola CdTe wynosi 240 g, tak więc dla syntezy z pierwiastków wsadowego materiału CdTe o wadze około 2,5 kg wydzielą się ciepło reakcji około 150 kcal, które w bardzo krótkim czasie zagrzałoby na przykład 15 litrów wody o około 10°C.

Znane i najczęściej stosowane są dwie metody przeprowadzenia krystalizacji związków półprzewodnikowych na bazie CdTe. Pierwszą jest tak zwana wysoko ciśnieniowa metoda Bridgmana (HPBM – High Pressure Bridgman Method). Drugą jest niskociśnieniowa metoda Bridgmana (LPBM – Low Pressure Bridgman Method).

W pierwszej metodzie materiał wsadowy w postaci pierwiastków (może być wielokilogramowy) i znajduje się w otwartej ampule (tyglu) przykryty lekką warstwą trójtlenku dwuboru (tlenku boru B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o temperaturze topienia w okolicy 450°C (A. Zappettini, M. Zha, M. Pavesi, L. Zanotti, J. Crystal Growth 307, (2007), 283–288). Przyłożone wysokie ciśnienie obojętnego gazu np. argonu (Ar) przeciwdziała parowaniu kadmu i utrzymuje materiał w tyglu w czasie reakcji egzotermicznej materiału dzięki przykryciu go lżejszym B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Metoda ta wymaga kosztownego i skomplikowanego układu piecowo-technologicznego a ponadto jakość uzyskanych kryształów nie jest najlepsza, ponieważ znajdują się w nim domieszki boru i tlenu wchodzące do krystalizowanego materiału z tlenku boru.

Drugą metodą jest niskociśnieniowa metoda Bridgmana (LPBM), w której krystalizacja jest przeprowadzana w odpompowanym do odpowiedniej próżni, zamkniętym kwarcowym tyglu (ampule). Metoda ta jest wprawdzie tańsza, ale technologicznie wymagająca.

Celem wynalazku jest opracowanie bezpiecznego sposobu wytwarzania w skali półprzemysłowej lub przemysłowej kryształów na bazie CdTe o średnicy równej lub przekraczającej 3 cale i wadze przekraczającej 2,5 kg za pomocą niskociśnieniowej metody Bridgmana (LPBM).

Sposób wytwarzania kryształów według wynalazku polega na tym, że dobrze wymieszane, pokrojone pierwiastki materiału wsadowego (Cd, Zn i Mg) i pokruszone pierwiastki (Te, Mn) materiału wsadowego wkłada się do ampuły kwarcowej i umieszcza się w poziomym piecu, przy czym materiał wsadowy wypełnia mniej niż 2/3 objętości ampuły. Następnie prowadzi się proces termiczny tak, że do temperatury 350–380°C wzrost temperatury prowadzi się z szybkością 70–90°C/h, następnie zwalnia się szybkość grzania do 2–3°C/h. Po osiągnięciu przez ampułę temperatury 430–450°C, zatrzymuje się grzanie i utrzymuje taką temperaturę przez co najmniej kilka godzin. Po tym czasie, podnosi się temperaturę z szybkością ~10°C/h do temperatury 1090–1100°C, pionizuje się piec i prowadzi się w znany sposób dalszy proces krystalizacji.

Otrzymany kryształ ma duże monokrystaliczne bloki i spełnia wszystkie oczekiwania.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na przykładzie wytwarzania w kwarcowej ampule kryształu (Cd,Mn)Te o średnicy 3 cale i wadze 2,5 kg, niskociśnieniową metodą Bridgmana i prowadzenia syntezy materiału wsadowego podczas wytwarzania. Na rysunku pokazano wykres temperaturowy syntezy prowadzonej dla materiału wsadowego w postaci pierwiastków: Cd – 1,126 kg, Mn – 29 g, Te – 1,345 kg.

Dla bezpiecznego przeprowadzenia reakcji egzotermicznej wsadowych pierwiastków w związek półprzewodnikowy, najpierw w ampule kwarcowej o średnicy wewnętrznej 76 mm i o długości 30 cm umieszczono drobno pokrojony Cd oraz pokruszone Te i Mn w stechiometrycznych proporcjach i dobrze je wymieszano. Tak przygotowany materiał wsadowy wypełniał nieco mniej niż 2/3 objętości ampuly, istotnym jest aby tej objętości nie przekraczał. Następnie ampulę odpompowano do próżni  $10^{-6}$  Tora i zamknięto. Ampulę umieszczono w piecu, w pozycji poziomej (ponieważ synteza i stopienie pierwiastków źródłowych następuje w poziomym położeniu ampuly) i prowadzono proces grzania ampuly. W początkowej fazie, grzanie prowadzono od temperatury pokojowej do temperatury  $360^{\circ}\text{C}$  z szybkością  $80^{\circ}\text{C/h}$ . Przy dochodzeniu do temperatury  $360^{\circ}\text{C}$  zwolniono szybkość grzania do  $3^{\circ}\text{C/h}$ , a po osiągnięciu przez ampulę temperatury  $440^{\circ}\text{C}$ , zatrzymano dalszy wzrost temperatury i utrzymywano taką temperaturę przez 13 godzin. W tej temperaturze przebiegła egzotermiczna reakcja pomiędzy pierwiastkami tworzącymi materiał wsadowy związku półprzewodnikowego. W drugiej fazie procesu kontynuowano grzanie z szybkością  $10^{\circ}\text{C/h}$ , aż do temperatury topienia materiału wsadowego ( $1090\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ ), a proces krystalizacji w spionowanym piecu odbywał się już bez niebezpieczeństwa eksplozji ampuly. Przykładowym sposobem możemy wytwarzać również inne kryształy oparte na bazie CdTe wybranych z grupy (Cd,Zn)Te i (Cd,Mg)Te.

Najważniejszym elementem sposobu według wynalazku jest sposób grzania materiału wsadowego do temperatury około  $450^{\circ}\text{C}$  i utrzymanie go w tej temperaturze przez co najmniej kilka godzin. Jeśli w temperaturze reakcji, temperatura w piecu jest stabilna lub rośnie bardzo powoli to reakcja przebiega relatywnie powoli i ciśnienie w ampule nie zagraża całości ampuly.

Wykres przedstawiony na rysunku ilustruje przebieg temperatury opisanego, przykładowego procesu krystalizacji (Cd,Mn)Te w ampule o średnicy 3 cale. Jeśli nie cały materiał przereagował i powstały miejsca przereagowanego materiału zawierające w sobie czysty (nie przereagowany) kadm (Cd), to występuje także drugi pik temperatury dużo mniejszy w okolicy temperatury  $750^{\circ}\text{C}$ . W temperaturze około ( $750^{\circ}\text{C}$ ) prężność par kadmu wynosi około 1 atm, co powoduje rozerwanie otaczającego go już przereagowanego materiału i gwałtowną reakcję z dotychczas nieprzereagowanym tellurem. Ta reakcja, ze względu na małą ilość nieprzereagowanego wcześniej materiału jest wielokrotnie słabsza niż reakcja zachodząca w  $440^{\circ}\text{C}$  i nie spowoduje zniszczenia ampuly.

Prowadząc dalej proces termiczny, dochodzimy do temperatury topnienia związku (Cd,Mn)Te czyli do temperatury ( $1090\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ ), w ampule panuje ciśnienie dyktowane zawartością kadmu, które jest około dziesięciokrotnie większe od tego które daje tellur. Dlatego do wsadowego materiału dodawany jest ponad stechiometrię dodatkowy tellur zwykle w ilości 30–100 mg telluru na 100 g stechiometrycznego wsadu. Nadmiar telluru sprawia, że mimo wysokiej temperatury ciśnienie w ampule jest bardzo niskie (nie przekracza 0,02 atmosfery).

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania kryształów na bazie CdTe o dużej średnicy, metodą Bridgmana, w którym w ampule kwarcowej umieszcza się materiał wsadowy związków półprzewodnikowych wybranych z grupy Cd,Te, (Cd,Zn)Te i (Cd,Mn)Te i (Cd,Mg)Te, następnie ampulę odpompowuje się do próżni  $10^{-6}$  Tora, zamyka się, podgrzewa i w temperaturze  $1090\text{--}1100^{\circ}\text{C}$  prowadzi się proces krystalizacji, **znamienny tym**, że dobrze wymieszane, pokrojone pierwiastki materiału wsadowego (Cd, Zn i Mg) i pokruszone pierwiastki (Te, Mn) materiału wsadowego wkłada się do ampuly kwarcowej, i umieszcza się w poziomym piecu, przy czym materiał wsadowy wypełnia mniej niż 2/3 objętości ampuly, następnie prowadzi się proces termiczny tak, że do temperatury  $350\text{--}380^{\circ}\text{C}$  wzrost temperatury prowadzi się z szybkością  $70\text{--}90^{\circ}\text{C/h}$ , następnie zwalnia się szybkość grzania do  $2\text{--}3^{\circ}\text{C/h}$ , a po osiągnięciu przez ampulę temperatury  $430\text{--}450^{\circ}\text{C}$ , zatrzymuje się grzanie i utrzymuje taką temperaturę przez co najmniej kilka godzin, po tym czasie podnosi się temperaturę z szybkością  $\sim 10^{\circ}\text{C/h}$  do temperatury  $1090\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ , pionizuje się piec i prowadzi się w znany sposób dalszy proces krystalizacji.

## Rysunek

