

**УКРАЇНА****(19) UA (11) 99369 (13) C2****(51) МПК (2012.01)****H01L 21/02 (2006.01)****H01L 21/368 (2006.01)****H01L 31/18 (2006.01)****H01L 31/102 (2006.01)****H01L 31/103 (2006.01)****C30B 19/00****C30B 25/00**

**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД****(21) Номер заявки:** а 2010 14881**(22) Дата подання заявки:** 13.12.2010**(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід:** 10.08.2012**(41) Публікація відомостей  
про заявку:** 25.06.2012, Бюл.№ 12**(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту:** 10.08.2012, Бюл.№ 15**(72) Винахідник(и):****Коман Богдан Петрович (UA),  
Морозов Леонід Михайлович (UA),  
Писаревський Володимир  
Костянтинович (UA)****(73) Власник(и):****ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА,  
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000  
(UA)****(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:****US 7537659 B2; 26.05.2009  
CN 101498048 05.08.2009  
WO 2008/126983 A1; 23.10.2008  
JP 5251481; 28.09.1993  
GB 2265049 A; 15.09.1993  
RU 2336597 C1; 20.10.2008  
US 5535699 16.07.1996  
UA 3674 C1; 27.12.1994  
RU 2006134441 A; 10.04.2008  
US 5851924; 22.12.1998****(54) СПОСІБ ЗНИЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ АКЦЕПТОРІВ У ВЛАСНОДЕФЕКТНИХ КРИСТАЛАХ****(57) Реферат:**

Винахід належить до галузі матеріалознавства та може бути використаний у радіоелектронному, напівпровідниковому і оптоелектронному приладобудуванні, а саме при виробництві приладів інфрачервоного діапазону. Спосіб зниження концентрації акцепторів у власнодефектних кристалах, за яким кристали вирощують вертикальним способом Бріджмена або способом твердотільної рекристалізації, причому з вирощеного кристала вирізають середню частину, отримані злитки розрізають на зразки у формі паралелепіпедів з розмірами  $(2 \times 2 \times 6)$  мм, які механічно шліфують і хімічно полірують у бромметанольному протравлювачі 5 %  $\text{Br}_2$  + 95 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ , та деформують динамічним навантаженням уздовж довгого ребра при кімнатній температурі до відносної деформації  $\varepsilon \leq 2\%$ , після чого хімічно стравляють деформований шар, збагачений дислокаціями, на товщину 100-200 мкм. Технічним результатом винаходу є зменшення концентрації акцепторів у власнодефектних кристалах.

**UA 99369 C2**

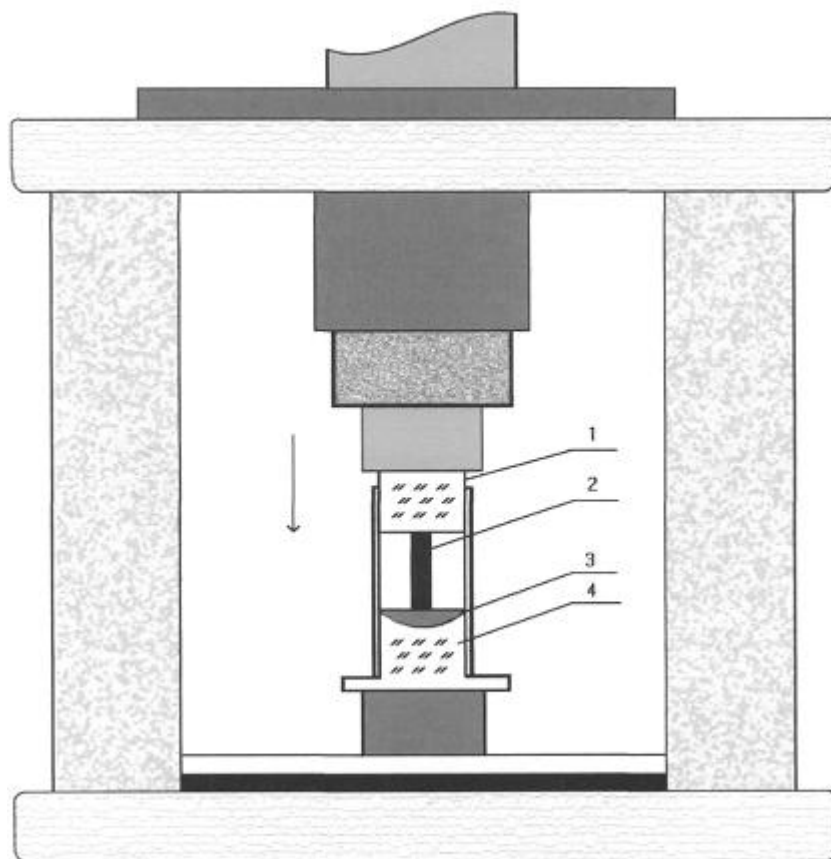


Fig. 1

Винахід належить до галузі матеріалознавства та може бути використаний у радіоелектронному, напівпровідниковому і оптоелектронному приладобудуванні, а саме при виробництві приладів інфрачервоного діапазону.

Відомий спосіб "Method of making II-VI semiconductor infrared light detector" - (Патент США № 5535699, МПК H01L 31/103; H01L 31/0296; H01L 31/0264, 1996 р.). За цим способом виготовляють фоторезистивні та фотодіодні детектори інфрачервоного випромінювання на основі кристалів  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (KPT). Прозорі шари  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  вирощують рідкофазною епітаксією на підкладках CdTe із застосуванням Te, як розчинника. Для інверсії типу провідності кристалів KPT застосовують термічний відпал матеріалу в атмосфері парів ртуті, як легуючу домішку n-типу використовують індій.

Недоліком способу є його складність, довготривалість процесу термічної обробки кристалів, непрогнозованість результатів експерименту та неекологічність.

Відомий спосіб "Способ изготовления меза-структуры CdHgTe" - (Патент Росії RU № 2336597 (C1), МПК H01L 31/18, 2008 р.) за яким виготовляють напівпровідникові прилади на основі твердого розчину CdHgTe для виявлення та реєстрації електромагнітного випромінювання інфрачервоного діапазону. Спосіб включає формування на підкладці фоточутливих шарів, травлення для утворення меза-структури і термічний відпал для формування капсулюючого та пасивуючого шарів. Термічний відпал сформованої структури проводять в атмосфері насичених парів кадмію при температурі 110-130 °C, протягом 10-15 годин. В окремих випадках перед відпалом проводять обробку поверхні структури іонним пучком аргону. При відпалі в атмосфері насичених парів кадмію відбувається проникнення атомів останнього у кристалічну ґратку та "заліковування" структурних дефектів, утворених на попередніх етапах технологічного процесу.

Відомий спосіб "A method for producing a semiconductor device" - (Патент Великобританії GB №2265049 A, МПК H01L, 1993 р.). У патенті описують спосіб виготовлення напівпровідникових приладів на основі кристалів групи  $\text{A}_\text{II}\text{B}_\text{VI}$  та спосіб управління типом провідності кристалів. Кристали CdHgTe, отримані способом рідкофазної епітаксії (РФЕ), мають р-тип провідності з

концентрацією носіїв  $p \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$  та низькою рухливістю. Ці параметри не дозволяють використовувати отримані кристали для виготовлення напівпровідникового приладу. Технологічну задачу розв'язують відпалом кристалів у парах ртуті. Кристал CdHgTe і каплю ртуті розміщують у кварцовій ампулі, останню відкачують, запаюють та поміщають в електропіч для відпалу. Температурний профіль печі має таку форму, що кристал знаходиться при  $T=280^\circ\text{C}$ , а ртуть - в області температури  $T=250^\circ\text{C}$ . Термічний відпал протягом 24 годин переводить кристал у n-тип провідності з концентрацією носіїв  $n \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Для отримання p-n переходу у вирощених кристалах CdHgTe товщиною 5-30 мкм наносять тонку плівку Zn ( $\approx 1000 \text{ \AA}$ ) і відпалюють 10 годин при температурі 200 °C. У такому режимі цинк дифундує у кристал і заповнює вакансії ртуті. Після відпалу залишки цинкової плівки знімають хімічним травленням.

Недоліком способу є його складність, довготривалість процесу термічної обробки кристалів, непрогнозованість результатів експерименту та неекологічність.

Відомий спосіб "A method for producing a II/VI semiconductor device" - Патент Японії JP5251481(A) МПК H01L21/36; H01L21/385; H01L21/477; H01L27/14; H01L31/10; H01L21/02, 1993 р.). За цим способом проводять зміну типу провідності кристалів групи  $\text{A}_\text{II}\text{B}_\text{VI}$  за допомогою термообробки у парах ртуті. Аналогічно до патенту Великобританії GB № 2265049 A, p-n перехід у кристалі CdHgTe створюють нанесенням тонкого шару цинку на поверхню та наступним термічним відпалом.

Недоліком способу є його складність, довготривалість процесу термічної обробки кристалів, непрогнозованість результатів експерименту та неекологічність.

Відомий спосіб "Multi-structure nanowire and method of manufacturing the same" - (Патент Світової Організації Інтелектуальної Власності WO 2008/126983 A1, МПК B82B 3/00, 2008 р.). Вказаний патент описує спосіб отримання мультиструктур напівпровідників та нанопровідників або наностержнів. Останні активно вивчаються в останнє десятиріччя завдяки своїм незвичним електричним, каталітичним та оптичним властивостям. Нанопровідники мають діаметр декілька десятків нанометрів і не мають обмежень по довжині. Наностержні мають аналогічний діаметр і довжину, що дорівнює 3-5 діаметрам. Основні властивості нанопровідників та наностержнів змінюють регулюючи їх розміри, у той час як їх хімічний склад залишається незмінним. Такі наноструктури володіють проміжними властивостями між властивостями молекули та властивостями масивних зразків. Згідно способу, пропонують нанопровідникову мультиструктуру, в якій на двох кінцях наностержня із складного напівпровідника формують

кремнієві напівпровідники з металічними каталізаторними наконечниками. Складний напівпровідник вибирають з групи AlN, AlP, AlAs, GaN, GaP, InP, InAs, InSb, AlInGaP, AlGaAs, InGaAs, InGaN, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, TiO<sub>2</sub>, HgTe і CdHgTe. Наностержень із складного напівпровідника має довжину від 2 до 100 нм і діаметр від 10 до 100 нм. Метал для каталітичних наконечників вибирають з групи: Au, Ag, Ni.

Спосіб є простим і ефективним, а недоліком способу є його непридатність для отримання кристалів CdHgTe великих розмірів.

Відомий спосіб "Method for preparing quasi nucleocapsid structure near-infrared nanocrystalline by one step" - Патент Китаю CN № 101498048 (A), МПК C30B29/48; C30B7/14; C30B29/10; C30B7/00, 2009 р.). Спосіб дозволяє отримувати нанокристали CdHgTe чутливі до випромінювання у ближній інфрачервоній області. Для цього змішують солі кадмію та солі ртуті у водному розчині, підбирають пропорції іонів кадмію та іонів ртуті для чутливості у необхідному хвильовому діапазоні, відбирають малі органічні молекули, що містять сульфідрил, як ліганд для створення водного розчину із значенням pH = (8÷11), додають у розчин сіль телуру, нагрівають розчин і отримують високоякісні нанокристали CdHgTe. Спосіб дозволяє отримувати нанокристали з квантовою ефективністю до 70,9 %.

Спосіб є простим, у ньому застосовують нетоксичний розчинник, а недоліком способу є неможливість отримувати кристали CdHgTe великих розмірів.

Найближчим за технічною суттю до способу, що заявляється, - прототипом є спосіб "Method of obtaining a CdTe or CdZnTe single crystal and the single crystal thus obtained" - (Патент США № 7537659, МПК C30B 28/06; C30B 29/48; C30B 29/50, 2009 р.). У патенті описують спосіб отримання великих кристалів Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te (0 ≤ x ≤ 0.2) з досконалою структурою. Із-за спорідненості кристалографічних структур, близькості параметрів ґраток, монокристалічний матеріал Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te служить якісним матеріалом для підкладок при осадженні тонких шарів (плівок) Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te різними технологіями. Для отримання якісного матеріалу застосовують три відмінні технології: спосіб конгруентної сублімації, направлену кристалізацію горизонтальним способом Бріджмена та спосіб твердотільної рекристалізації. Полікристалічні блоки Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te, де 0 ≤ x ≤ 0.2 отримують сублімацією стехіометричного твердого матеріалу Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te у герметичній камері при температурі T = (900÷1000)°C. Різниця між температурою зони, де знаходиться вихідний матеріал, і температурою, де осаджується кристал, становить ΔT = (30÷50)°C, відстань між зонами становить 10-20 см. Площадку осадження утримують при синусоїдальній флуктуації температури з амплітудою 10 °C та періодом 20 хв. Процес рекристалізації здійснюють ізотермічним відпалом полікристалічного блока при T = (1000–1600)°C і тиску парів кадмію (4\*10<sup>5</sup> – 6\*10<sup>5</sup>) Pa протягом (50-200) годин. Для контролю типу провідності кристалів проводять регулювання відхилень від стехіометрії термічним відпалом отриманих кристалів в парах кадмію.

Недоліком способу є його складність, довготривалість процесу термічної обробки кристалів, непрогнозованість результатів експерименту та неекологічність.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалити спосіб зниження концентрації акцепторів у власнодефектних кристалах шляхом використання деформації кристалів та їх хімічного травлення, що дозволить спростити і здешевити технологічний процес, зменшити затрати часу та енергії.

Поставлена задача вирішується так, що у способі зниження концентрації акцепторів у власнодефектних кристалах, за яким кристали вирощують вертикальним способом Бріджмена або способом твердотільної рекристалізації, причому з вирощеного кристала вирізають середню частину, отримані злитки розрізають на зразки у формі паралелепіпедів з розмірами (2×2×6) мм, які механічно шліфують і хімічно полірують у бромметанольному протравлювачі 5 % Br<sub>2</sub>+95 % CH<sub>3</sub>OH, та деформують динамічним навантаженням уздовж довгого ребра при кімнатній температурі до відносної деформації ε ≤ 2%, після чого хімічно стравлюють деформований шар, збагачений дислокаціями, на товщину 100-200 мкм.

Для виготовлення інфрачервоних (14) фоторезисторів на основі сполуки Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te (KPT) необхідні кристали певного хімічного складу, електронного типу провідності, з низькою концентрацією носіїв та високою рухливістю. Однак, у зв'язку з особливостями Р-Т-Х діаграми стану системи Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te одночасне виконання цих технологічних вимог є практично недостижним. Для розв'язання цієї технологічної задачі застосовують різноманітні способи вирощування монокристалів KPT та їх наступної термічної обробки (ТО) або легування. Через високий тиск насичених парів ртуті, після вирощування кристали KPT містять велику кількість власних дефектів - вакансій ртуті, внаслідок чого мають р-тип провідності. У той же час для

побудови високоефективних приладів ІЧ-фотоелектроніки необхідні кристали n-типу провідності. Тому отримані кристали відпалюють у парах ртуті при високих та низьких температурах, що супроводжується заліковуванням вакансій ртуті та насичення міжвузлів іонізованими атомами ртуті.

5 Проте описаний технологічний процес має ряд недоліків: недостатня відтворюваність результатів, значна тривалість процесу термічної обробки (120-1200) год. і пов'язані з цим значні енергетичні затрати, висока вартість складових компонентів, неекологічність процесу (існує небезпека вибуху кварцової ампули і забруднення навколишнього простору токсичними сполуками ртуті та кадмію).

10 Авторами запропоновано спосіб зменшення концентрації акцепторів у власнодефектних кристалах p-CdHgTe та інверсію у n-тип провідності без застосування довготривалої термообробки у парах ртуті чи кадмію, та без легування донорними домішками.

В основі винаходу використовують особливості кривої деформації  $\tau - \varepsilon$  (механічна напруга - відносна деформація) власнодефектних кристалів  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ . На цій кривій спостерігають "зуб

15 плинності", природа якого зумовлена особливостями генерації та розмноження дислокацій у приповерхневих шарах кристалу у процесі його одновісного стиску з постійною швидкістю (Фіг. 4).

Кристали твердого розчину  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  є нестехіометричними внаслідок утворення значної кількості власних дефектів структури (вакансій ртуті  $V_{\text{Hg}}$ ) у процесі синтезу та вирощування.

20 Такі дефекти проявляють акцепторні властивості, а їх концентрація може досягати значень  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Ці точкові дефекти ведуть себе як електрично-активні домішки, що взаємодіють між собою та іншими дефектами кристалічної решітки.

Багаторічні дослідження механічних властивостей кристалів  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  показують, що крива деформації для кристалів гранецентрованої кубічної структури має вигляд, представлений на

25 фіг. 2. Характерною особливістю кривої деформації є наявність "зуба плинності", величина якого задається різницею рівнів:

$$\Delta\tau = \tau_T^B - \tau_T^H$$

Природа спостережуваного явища зумовлена утворенням на поверхні деформованого зразка "debris-шару" на початковій стадії одновісного стиску ( $\varepsilon \leq 2\%$ ). Згідно з існуючими

30 моделями, цей шар - це область з підвищеною густиною дислокацій ( $10^7 - 10^9 \text{ см}^{-2}$ ). Дислокаційна сітка, утворена у процесі деформації, активно взаємодіє з точковими дефектами кристалу і протидіє виходу дислокацій з об'єму кристалу на його поверхню. Теоретичні аспекти взаємодії поверхні кристалу та його об'єму у процесі деформації описані в роботах: Алехин В. П. Физика прочності и пластичности поверхностных слоев материалов. - М.: Наука, 1983.-280 с., Панин В.

35 Е., Панин А. В., Журнал Физическая мезомеханика. Томск, 2005, № 8, 5, с. 7-15.

Зміни електрофізичних властивостей кристалу після одновісного стиску зумовлені взаємодією власних точкових дефектів із краєвими дислокаціями, утвореними у "debris-шарі". Вакансії ртуті та атоми неконтрольованих домішок блокують свіжоутворені дислокації у процесі

40 одновісного стиску. "Debris-шар" служить своєрідним гетером для вакансій ртуті, які дифундують з об'єму кристалу до гетерного шару. Однак процес взаємодії вакансій ртуті з крайовими дислокаціями буде переважаючим, оскільки концентрація вакансій є значно більшою, ніж концентрація неконтрольованих домішок. Крім того, енергія взаємодії вакансії ртуті з крайовою дислокацією є більшою, ніж енергія взаємодії з атомом домішки. Згідно з роботою: Bullaugh R., Newman R.C. "The interaction of Vacancies with Dislocationns" - Phil. Mag., 1962, v. 7,

45 № 75, p. 529-531 енергія взаємодії крайової дислокації розраховують за формулою:

$$U_1 = \frac{4(9+1)\mu b r_0^3 \delta}{3(1-9R)} \sin\theta$$

де  $R, \theta$  - циліндричні координати точкового дефекту.

Для крайової дислокації в кристалі  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  енергія взаємодії з  $V_{\text{Hg}}$  становить  $\approx 0.1 \text{ eV}$ .

Енергія електростатичної взаємодії зарядженої дислокації з  $V_{\text{Hg}}$  в загальному випадку рівна

$$U_{\text{ел.ст.}} = e_B \varphi_d \approx \frac{2e^2 f}{\varepsilon \ln \left( \frac{R_{\text{екр}}}{r} \right)},$$

50

де  $e_v$  - ефективний заряд вакансії,  $\varphi_d$  - електростатичний потенціал дислокації. Оцінка такої взаємодії дає значення 0.5 eV. Звідси видно, що у власнодефектних кристалах взаємодія

дислокацій з вакансіями має, в основному, електростатичну природу. Вакансії ртуті  $V_{Hg}$  дрейфують у приповерхневий "debris-шар", де зв'язуються з дислокаціями і утворюють складні комплекси - "хмари". Хімічне травлювання приповерхневого шару, збагаченого вакансіями ртуті, приводить до зниження концентрації акцепторів у кристалі. Поступово травляючи деформований кристал, можна досягнути області матеріалу, де порушений баланс між донорами та акцепторами і має місце інверсія типу провідності  $p \rightarrow n$ .

Суттєвість відмінних ознак підтверджується тим, що авторам невідомі способи для зниження концентрації акцепторів, які використовують ці ознаки для вказаної задачі.

Техніко-економічна ефективність запропонованого способу у порівнянні з прототипом полягає у спрощенні і здешевленні технологічного процесу, зменшенні енергозатрат та затрат часу, підвищенні екологічності технології.

Суттєвими ознаками запропонованого способу є:

- застосування одновісної динамічної деформації зразка спричинює генерацію дислокацій в приповерхневому шарі кристала;

- застосування одновісної динамічної деформації зразка викликає взаємодію утворених дислокацій та власних акцепторів і відтягування останніх в приповерхневий шар кристала;

- застосування одновісної динамічної деформації зразка дозволяє зменшити концентрацію акцепторів видаленням приповерхневого шару з допомогою хімічного травлення кристала.

Застосування запропонованого способу дозволяє:

- спростити і здешевити технологічний процес, оскільки не використовуються потужні електропечі, високоточні терморегулятори, дорогі складові компоненти для термічного відпалу (Hg, Cd, Te);

- скоротити технологічний процес, оскільки тривалість процесів деформації і хімічного травлення становить менше 1 год., тоді як процес термічного відпалу в парах компонент триває (20-200) год.;

- зменшити енергозатрати, оскільки тривалість процесу є незначною і не використовуються енергозатратні прилади та обладнання;

- підвищити екологічність технологічного процесу, оскільки ліквідовано небезпеку вибуху кварцових ампул з токсичними компонентами і небезпеку забруднення оточуючого середовища;

Фіг. 1 - Схема установки для одновісної динамічної деформації монокристалічних зразків: 1 - кварцовий пуансон, 2 - зразок, 3 - центруючий пристрій, 4 - кварцова матриця.

Фіг. 2 - Схематичний поздовжній переріз деформованого кристала,

Фіг. 3 - Схематичний поперечний переріз деформованого кристала.

Фіг. 4 - Крива деформації для кристалів гранецентрованої кубічної структури.

Фіг. 5 - Залежність швидкості хімічного травлення від товщини шару, 1 - недеформований зразок, 2 - відносна деформація  $\varepsilon = 1\%$ , 3 - відносна деформація  $\varepsilon = 2.5\%$ .

Фіг. 6 - Залежність коефіцієнта Холла від товщини травленого шару деформованого кристалу.

Результати, наведені на фіг. 1-6 та табл. 1-2 підтверджують передбачуваний технічний результат.

Запропонований спосіб можна проілюструвати наступними прикладами.

Приклад 1.

Для зменшення концентрації акцепторів вирізають середню частину злитка  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , вирощеного вертикальним способом Бріджмена або твердотільної рекристалізації. Для вирощування кристалу застосовують складові компоненти Cd і Te марки ОСЧ, (телур додатково очищують вакуумною сублімацією) та ртуть ОСЧ марки "Екстра" (виробництво ЗЧМ м. Світловодськ). Середня частина злитка має найвищу радіальну та осьову однорідність по хімічному складу. Крім того, всі зразки, з цієї частини кристалу, мають однакову кристалографічну орієнтацію. Злиток розрізають на спеціальному верстаті алмазною дисковою пилою на шайби, основи яких пізніше шліфують та розрізають на зразки для механічних та електрофізичних досліджень - паралелепіпеди розмірами  $(2 \times 2 \times 6)$  мм. Усі грані зразків механічно шліфують і хімічно полірують бромметанольним протравлювачем 5 %  $Br_2 + 95\%$   $CH_3OH$  для отримання дзеркально-гладких поверхонь. Одновісну деформацію зразків  $Cd_xHg_{1-x}Te$  здійснюють при кімнатній температурі ( $T = 293$  K) на установці Дубова-Регеля (Фіг. 1), (Главнийпроект при ГП СССР, Геоприборцмет, Москва - 1952, № 5.). У процесі одновісної деформації уздовж довгого ребра установка записує діаграму деформації  $\tau - \varepsilon$  (механічна

напруга - відносна деформація), Фіг. 4. Контроль електрофізичних параметрів здійснюють вимірюванням коефіцієнта Холла  $R_H$  на постійному струмі при напруженості магнітного поля 4000 Ерстед. Концентрацію носіїв розраховують із отриманих експериментальних значень  $R_H$  при 77 К в області насичення на температурній залежності коефіцієнта Холла (Фіг. 6). Типові результати експериментів наведені у табл. 1, а у табл. 2 - розрахункові значення енергії пружної взаємодії типових домішок із крайовою дислокацією у кристалах CdHgTe. Вихідний зразок  $Cd_{0.3}Hg_{0.7}Te$ ,  $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , розмірами  $(2 \times 2 \times 6) \text{ мм}$ , з механічними параметрами згідно з Табл. 1 та  $\Delta\tau = 0.21 \text{ кГ/мм}^2$  деформують одноісним стиском вздовж довгого ребра з постійною швидкістю  $V = 5.85 \cdot 10^{-3} \text{ мм/хв}$ . Процес здійснюють при  $T = 293 \text{ К}$  до відносної деформації  $\varepsilon \approx 1.8 \%$ . Одночасно реєструють діаграму навантаження  $\tau - \varepsilon$ . На наступному етапі розвантажений зразок травлять у поліруючому бромметанольному протравлювачі та вимірюють значення постійної Холла  $R_H$ . Після хімічного травлення поверхневого шару товщиною  $d = 70 \text{ мкм}$ , електрофізичні вимірювання показують зменшення концентрації акцепторів до значення  $p_{77} \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Експерименти з хімічного травлення деформованих кристалів показують, що швидкість травлення кристала залежить від товщини травлюваного шару (Фіг. 5), і ця залежність має нелінійний характер. У недеформованих зразках швидкість травлення є постійною величиною (Фіг. 5, крива 1). Ці факти пояснюються тим, що структурно недосконалий матеріал травиться з більшою швидкістю, ніж досконалий. Маючи експериментально встановлену нелінійну залежність швидкості травлення від товщини деформованого шару, можна оцінювати товщину стравленого шару лише часовими вимірами.

#### Приклад 2.

Аналогічно до прикладу 1, вихідний зразок  $Cd_{0.19}Hg_{0.81}Te$ ,  $p = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , з механічними параметрами згідно з Табл. 1 та  $\Delta\tau = 0.34 \text{ кГ/мм}^2$  деформують одноісним стиском вздовж довгого ребра з постійною швидкістю  $V = 5.85 \cdot 10^{-3} \text{ мм/хв}$ . Процес здійснюють при  $T = 293 \text{ К}$  до відносної деформації  $\varepsilon \approx 1.8 \%$ . Одночасно реєструють діаграму навантаження  $\tau - \varepsilon$ . На наступному етапі розвантажений зразок травлять поетапно у хімічному поліруючому бромметанольному протравлювачі та вимірюють значення постійної Холла  $R_H$ . Після хімічного травлення поверхневого шару товщиною  $d = (50 - 125) \text{ мкм}$  електрофізичні вимірювання виявляють зміну типу провідності  $p \rightarrow n$  (Фіг. 5). При товщині знятого шару 130 мкм електрофізичні вимірювання показують, що концентрація електронів у зразку відповідає значенню  $n_{77} \approx 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

#### Приклад 3.

Аналогічно до прикладу 1, вихідний зразок  $Cd_{0.18}Hg_{0.82}Te$  деформують при  $T = 320 \text{ К}$  зі швидкістю  $1.17 \cdot 10^{-2} \text{ мм/хв}$ . з параметром  $\Delta\tau = 0.16 \text{ кГ/мм}^2$  та вихідною концентрацією акцепторів  $p_{77} \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до величини деформації  $\varepsilon \approx 1.8 \%$ . Проводять хімічне травлення деформованого шару товщиною 200 мкм. Вимірювання коефіцієнта Холла підтверджують електронний тип провідності з концентрацією електронів  $n \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Природа спостережуваних явищ зумовлена утворенням на поверхні деформованого зразка "debris-шару", який є областю з підвищеною густиною дислокацій  $(10^7 - 10^9) \text{ см}^{-2}$ . Утворення такого шару пояснюється "полегшеними" умовами зародження, руху та розмноження дислокацій у при поверхневому шарі кристалу, у порівнянні з аналогічними процесами в об'ємі кристалу. Цей шар, також, виконує функцію своєрідного гетеру для точкових дефектів, що знаходяться у глибших від поверхні шарах. Такими дефектами можуть бути:

1) домішкові атоми донорного чи акцепторного типів у т.ч. атоми неконтрольованих домішок, які попадають у кристал у процесі його синтезу та вирощування.

2) вакансії атомів ртуті  $V_{Hg}$ , які присутні у кристалі після росту внаслідок високої пружності парів ртуті; концентрація останніх може досягати  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Таблиця 1

Типові параметри діаграми деформації для кристалів CdHgTe різних серій та хімічного складу

№ з/п	Сполука	Стан поверхні	Швидкість деформації мм/хв.	$\tau_T^B$ , кГ/мм <sup>2</sup>	$\tau_T^H$ , кГ/мм <sup>2</sup>	$\Delta\tau$ , кГ/мм <sup>2</sup>	$\varepsilon_{гр}$ , %
1	Cd <sub>0,19</sub> Hg <sub>0,81</sub> Te	ХП	5,85*10 <sup>-3</sup>	2,57	2,36	0,21	8,2
2	Cd <sub>0,3</sub> Hg <sub>0,7</sub> Te	ХП	5,85*10 <sup>-3</sup>	2,54	2,2	0,34	14
3	Cd <sub>0,18</sub> Hg <sub>0,82</sub> Te	ХП	5,85*10 <sup>-3</sup>	2,46	2,40	0,16	15,3
4	Cd <sub>0,22</sub> Hg <sub>0,78</sub> Te	ХП	5,85*10 <sup>-3</sup>	2,32	2,0	0,32	16,3
5	Cd <sub>0,2</sub> Hg <sub>0,8</sub> Te	ХП	1,17*10 <sup>-2</sup>	2,79	2,57	0,22	10,7
6	Cd <sub>0,2</sub> Hg <sub>0,8</sub> Te	ХП	2,34*10 <sup>-2</sup>	2,95	2,81	0,14	8,0

ХП - хімічне полірування в бромметанольному протравлювачі.

Таблиця 2

Розрахункові значення енергії пружної взаємодії типових домішок з крайовою дислокацією в кристалах CdHgTe.

Домішка	Тип домішки	Радіуси атомів, А°		$\varepsilon$	U <sub>пр.</sub> , eV
		Заміщаючого домішкового, г	Заміщеного в тв. розчині, r <sub>0</sub>		
Cu	p	1,35	1,48	-0,088	-0,094
Al	n	1,26	1,48	-0,17	-0,150
Au	p	1,50	1,48	+0,013	+0,019
In	n	1,44	1,48	-0,028	-0,036
Амфотерні					
Si		1,17	1,48	-0,26	-0,186
Ge		1,22	1,48	-0,21	-0,168
Sn		1,40	1,48	-0,067	-0,066
Pb		1,46	1,48	-0,014	-0,018
Антиструктурні					
S		1,04	1,48	-0,42	-0,204
Se		1,14	1,48	-0,30	-0,192
Te		1,32	1,48	-0,12	-0,120
O		0,66	1,48	-0,012	-0,156

5

Утворений "debris-шар" спричинює дифузію вакансій ртуті з об'єму до поверхні, тобто виконує роль стоку для вакансій ртуті. Видалення цього шару хімічним травленням приводить до збільшення об'єму кристала на вакансії ртуті, що, у свою чергу, зсуває рівновагу кристала в сторону міжвузлових атомів ртуті та інверсії типу провідності  $p \rightarrow n$ .

10

Спосіб може бути застосований до напівпровідникових кристалів типу CdHgTe, PbSnTe, MnHgTe, ZnHgTe, MgHgTe.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

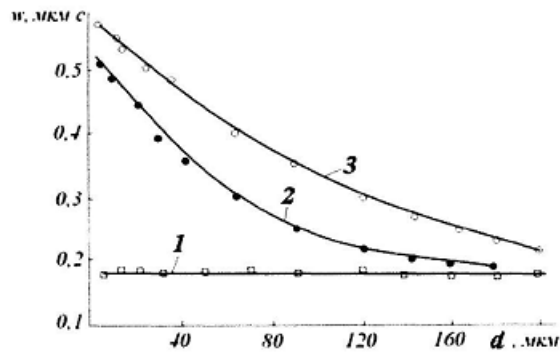
15

Спосіб зниження концентрації акцепторів у власнодефектних кристалах, за яким кристали вирощують вертикальним способом Бріджмена або способом твердотільної рекристалізації, який **відрізняється** тим, що з вирощеного кристала вирізають середню частину, отримані злитки розрізають на зразки у формі паралелепіпедів з розмірами  $(2 \times 2 \times 6)$  мм, які механічно шліфують і хімічно полірують у бромметанольному протравлювачі 5 % Br<sub>2</sub> + 95 % CH<sub>3</sub>OH, та деформують динамічним навантаженням уздовж довгого ребра при кімнатній температурі до відносної деформації  $\varepsilon \leq 2\%$ , після чого хімічно травляють деформований шар, збагачений дислокаціями, на товщину 100-200 мкм.

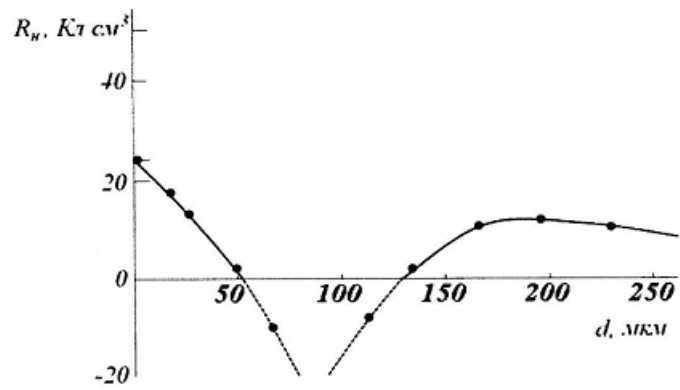
20







Фиг. 5



Фиг. 6

---

Комп'ютерна верстка Л. Купенко

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601