

УДК 548.5:548.57

ПОДГОТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ВЫРАЩИВАНИЮ КРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА ЦИНКА–КАДМИЯ В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ

© 2024 г. А. С. Ажгалиева^{а, *}, Е. Б. Борисенко^{а, **}, Д. Н. Борисенко^а, А. Е. Бурмистров^б,
Н. Н. Колесников^а, А. В. Тимонина^а, А. С. Сенченков^б, Т. Н. Фурсова^а,
О. Ф. Шахлевич^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^бНаучно-исследовательский институт стартовых комплексов им. В.П. Бармина, Москва, 129110 Россия

*e-mail: azhgalieva@issp.ac.ru

**e-mail: borisenk@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 21. 06.2023 г.

После доработки 10.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Кристаллы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ необходимы для производства детекторов ионизирующих излучений, широко применяемых в науке, технике, медицине и других областях. В процессе выращивания кристаллов, вследствие напряжений при кристаллизации, возникают ростовые дислокации, образуются малоугловые границы. Типичной проблемой при выращивании из расплава кристаллов тройных соединений $Cd-Zn-Te$ является наличие включений теллура, снижающих эффективность работы детекторов. Условия микрогравитации предоставляют уникальные возможности для выращивания высококачественных кристаллов за счет отсутствия конвекции, более равновесного перемешивания расплава, уменьшения внутренних напряжений. Поскольку свойства таких кристаллов сильно зависят от условий получения, требуются затравки и питающий слиток с заданными составами и структурой. Для проведения космического эксперимента подготовлены ампулы с материалами двух составов. Получены кристаллы для загрузок двух составов $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ и $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$, состоящие из ориентированной затравки, растворителя и питающего слитка, однофазные, монокристаллические, выбранной ориентации, с малой плотностью дислокаций, отвечающие необходимым требованиям для выращивания кристаллов CZT в условиях микрогравитации. Ампулы с материалами отправлены на МКС для выращивания в условиях микрогравитации на ростовом оборудовании, уже установленном в модуле “Наука”.

Ключевые слова: рост кристаллов, метод движущейся зоны растворителя, микрогравитация, полупроводники, теллурид цинка–кадмия, микроструктура, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S1028096024020132, EDN: AWSFMJ

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы теллурида цинка–кадмия (CZT) с содержанием до 10% цинка в твердом растворе на сегодняшний день являются одним из ключевых материалов для изготовления детекторов ионизирующего излучения. Атомы теллура Te и кадмия Cd имеют высокие атомные номера, что обуславливает большую эффективность торможения гамма-, альфа- и рентгеновского излучения. Это позволяет использовать меньшие объемы материала при создании рентгеновских детекторов по сравнению с другими популярными полупроводниками. Большая ширина запрещенной

зоны полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ позволяет детекторам из этих материалов работать при сравнительно высоких температурах, а CZT некоторых составов можно использовать в качестве детекторов даже без охлаждения, при комнатной температуре [1–7]. Также для них характерно высокое пропускание в инфракрасном диапазоне спектра излучения (0.8–25 мкм). В связи с этим CZT является перспективным материалом для инфракрасной оптики и электрооптики. Кроме того, кристаллы CZT используют в качестве подложек для эпитаксиального наращивания слоев $Cd_{1-x}Hg_xTe$, применяемых в качестве инфракрасных детекторов [7–12]. Кристаллы CZT

являются более предпочтительным материалом в качестве подложки по сравнению с Si, Ge и GaAs из-за химической совместимости и возможности эпитаксиального согласования решеток [13–15]. В последнее время ведутся разработки технологий роста этих кристаллов из расплава. При всех методах роста неизбежны массовые потери, возможно нарушение стехиометрии за счет разности давлений паров компонентов, образование включений фаз из компонентов при кристаллизации и наличие остаточных примесей. Предпосылки для исследований в космических условиях состоят в том, что создание CZT при микрогравитации приводит к более однородному составу кристаллов, удельное электросопротивление материала CZT увеличивается вдвое, снижается концентрация включений теллура, и в 3–4 раза уменьшается их средний размер [16].

МЕТОДИКА

Для первой серии экспериментов подготовлены ампулы с образцами двух составов $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, состоящие из ориентированной затравки, растворителя и питающего слитка. Исходные кристаллы для загрузки (питающего слитка) были выращены из предварительно синтезированного сырья методом вертикальной зонной плавки под давлением аргона по методике, разработанной в ИФТТ РАН [17].

Состав загрузок контролировали методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра Siemens D-500 BRAUN (излучение CuK_α), рентгеноспектрального анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 450. Также для контроля состава была проведена съемка спектров пропускания в видимом диапазоне на спектрофотометре Agilent Cary 5000 высокого разрешения. Оптическая спектроскопия также была использована для вычисления ширины запрещенной зоны, определенной при комнатной температуре. Структурный анализ выращенных кристаллов выполнен параллельно плоскости затравки на установке УРС-2. С помощью световой микроскопии определены плотности дислокаций, малоугловых границ и включений второй фазы, выявленных методом селективного травления. Для избирательного химического травления применяли раствор 10% Br в метаноле. Использовали микроскопы Neophot-2 и Meiji MT9930.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Для синтеза исходных материалов использовали Cd, Zn и Te высокой чистоты (99.9999%).

Исходные компоненты в соответствующих пропорциях смешивали и помещали в кварцевую ампулу, которую затем откачивали до остаточного давления 0.13 Па. Запаянные ампулы помещали в горизонтальную трубчатую печь при комнатной температуре и выводили в режим синтеза следующим образом: до температуры плавления теллура ($\sim 450^\circ\text{C}$) скорость нагрева была $\sim 25^\circ\text{C}/\text{ч}$, затем скорость нагрева уменьшали до $10^\circ\text{C}/\text{ч}$; нагрев проводили до $\sim 1110^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре 24 ч. Затем проводили охлаждение до комнатной температуры со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{ч}$. Из полученной шихты в графитовых тиглях методом вертикальной зонной плавки под давлением аргона 10 МПа со скоростью 5 мм/ч и градиентом температуры на фронте $30^\circ\text{C}/\text{см}$ вытягивали монокристаллы, ориентированные вдоль $\langle 110 \rangle$.

Из этих кристаллов готовили затравки, ориентированные по $\{110\}$. Пример лауэграммы показан на рис. 1. В качестве загрузки (питающего слитка) использовали кристаллические слитки CZT соответствующих составов. Растворитель с составами $\text{Te} + (9 \pm 1)\%\text{CdTe}$, $\text{Te} + (10 \pm 1)\%\text{CdTe}$ предназначен для осуществления процесса роста кристалла методом движущейся зоны с избыточным содержанием теллура.

Затравку, питающий слиток и растворитель помещали в ампулу с пироуглеродным покрытием внутренних стенок. Ампулы для выращивания кристаллов в космосе были разработаны в ИФТТ РАН [18]. Схема ампулы и общий вид с загрузкой показаны на рис. 2.

Для выращивания кристаллов в условиях микрогравитации будет использован метод движущейся зоны растворителя. Он позволяет снизить температуру процесса до $\sim 800^\circ\text{C}$ по сравнению с методами выращивания из расплава. При таких температурах кристаллизации растворимость избыточного теллура в твердом CZT снижается, тем

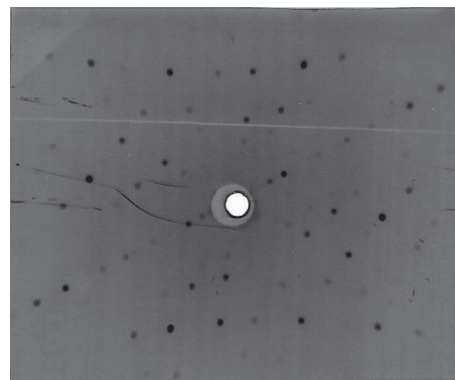


Рис. 1. Лауэграмма образца состава $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$.

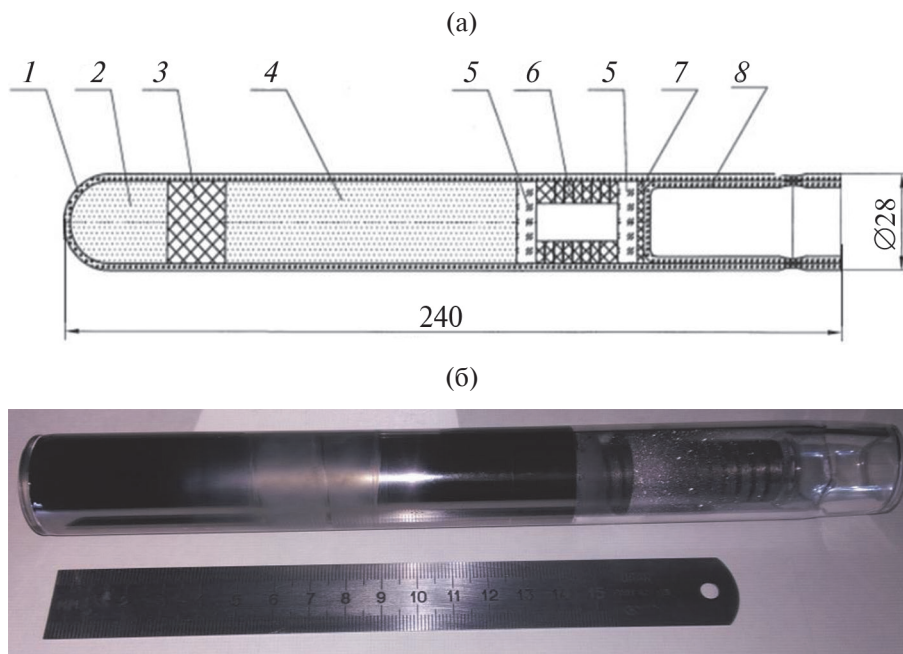


Рис. 2. Ампула для выращивания кристаллов в условиях микрогравитации: а) – сборочный чертеж: 1 – ампула, 2 – затравка, 3 – зона растворителя, 4 – питающий слиток, 5 – вставка, 6 – пружина, 7 – наполнитель, 8 – пробка; б) – общий вид с загрузкой после сборки и герметизации.

самым ограничивая образование выделений телура в кристалле при его охлаждении [16]. Кроме того, снижение температуры кристаллизации позволяет избежать образования двойников, неизбежно возникающих при выращивании методом Бриджмена в процессе охлаждения и перехода из высокотемпературной фазы вюрцита в стабильный сфалерит [19, 20]. Поскольку метод включает растворение исходного материала и осаждение на границе роста, решена проблема сегрегации Zn. Таким образом, обеспечена однородность состава выращиваемого слитка в макро-масштабе, что приводит к получению продукции со значительно более низкой стоимостью. Кроме того, уменьшаются затраты энергии, что важно для оборудования, размещаемого на космических объектах.

Для выращивания в космических условиях в НИИ СК им. В.П. Бармина разработана автоматизированная установка МЭП-01 с возможностью последовательной загрузки нескольких ампул в печь.

Для контроля состава материалов, предназначенных для затравки, растворителя и питающего слитка было проведено исследование элементного и фазового состава. Из данных на рис. 3. видно, что кристалл представляет собой твердый раствор Zn в CdTe. Распределение элементов по оси роста показано на рис. 4. Также состав материалов контролировали оптически по ширине запрещенной

зоны. Для этого была проведена съемка спектров пропускания образцов в видимом диапазоне (рис. 5). Ширина запрещенной зоны при комнатной температуре для образцов состава $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ составляет 1.53 и 1.57 эВ соответственно. Плотность дислокаций в среднем на уровне 10^3 см^{-2} . Это существенно меньше обычного значения в этих кристаллах [21].

Таким образом, получены кристаллы для загрузки двух составов однофазные, монокристал-

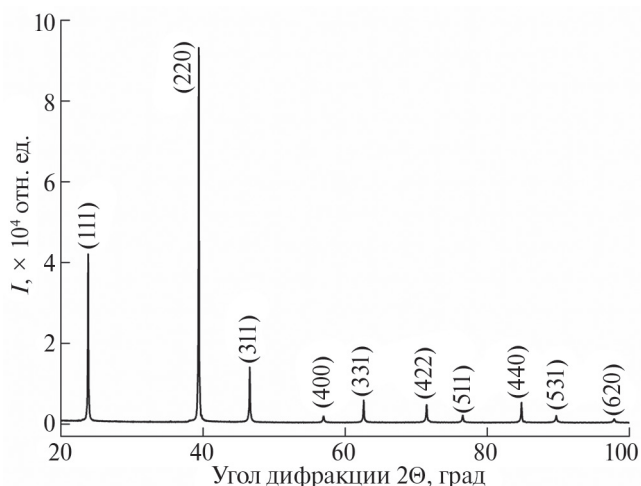


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа образца состава $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$.

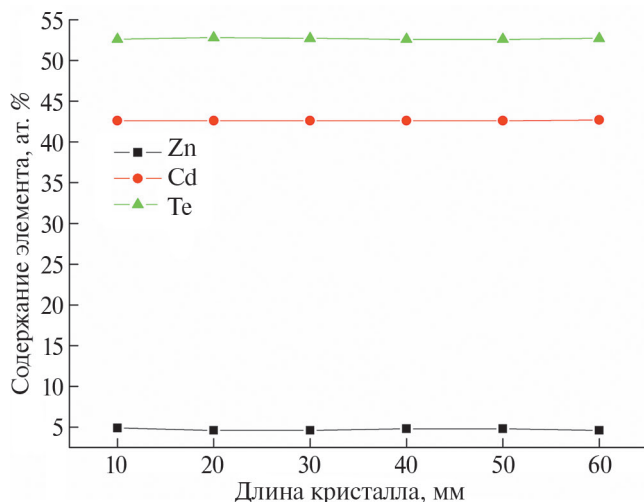


Рис. 4. Осевое распределение компонентов кристалла состава $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ по данным рентгеноспектрального анализа.

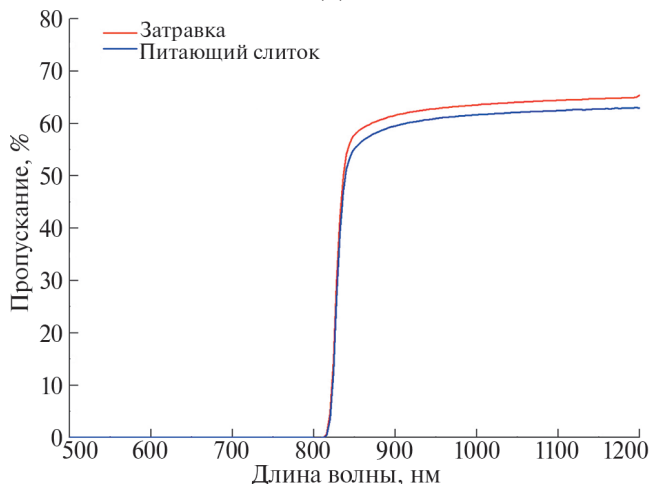
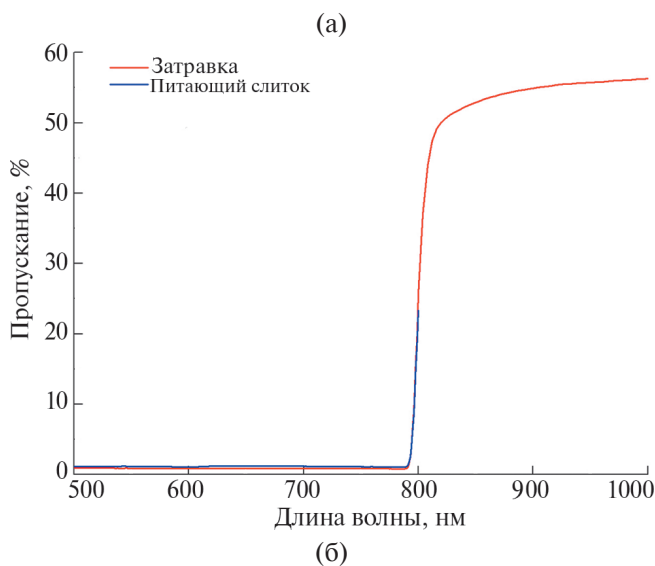


Рис. 5. Спектры пропускания образцов состава $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (а) и $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ (б) в видимом диапазоне: резкое изменение пропускания происходит при длине волны излучения 790 и 817 нм соответственно.

лические, выбранной ориентации, с малой плотностью дислокаций, отвечающие необходимым требованиям для выращивания кристаллов CZT в условиях микрогравитации. Ампулы с материалами отправлены на МКС для выращивания в условиях микрогравитации на ростовом оборудовании, уже установленном в модуле “Наука”.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu Y.D., Jie W.Q., He Y.H., Guo R.R., Tao W.A.N.G., Zha G.Q. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2011. V. 21. P. 66.
2. Roy U.N., Camarda G.S., Cui Y., Gul R., Yang G., Zazvorka J., Dedic V., Franc J., James R.B. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 7303. <https://www.doi.org/10.1038/s41598-019-43778-3>
3. Auricchio N., Marchini L., Caroli E., Cola A., Farella I., Donati A., Zappettini A. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2011. V. 58. Iss. 2. P. 552. <https://www.doi.org/10.1109/TNS.2010.2103324>
4. Davydov L., Fochuk P., Zakharchenko A., Kutny V., Rybka A., Kovalenko N., Sulima S., Terzin I., Gerasimenko A., Kosmyna M., Sklyarchuk V., Kopach O., Panchuk O., Pudov A., Bolotnikov A.E., James R.B. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2015. V. 62. № 4. P. 1779. <https://www.doi.org/10.1109/TNS.2015.2448939>
5. Egarievwe S.U., Yang G., Egarievwe A.A., Okwechime I.O., Gray J., Hales Z.M., Hossain A., Camarda G.S., Bolotnikov A.E., James R.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2015. V. 784. P. 51. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2015.02.006>
6. Schlesinger T.E., Brunett B., Yao H., Vanscyoc J.M., James R.B., Egarievwe S.U., Chattopadhyay K., Ma X.-Y., Burger A., Giles N., El-Hanany U., Shahar A., Tsigelman A. // J. Electronic Mater. 1999. V. 28. № 6. P. 864. <https://www.doi.org/10.1007/s11664-999-0085-z>
7. Sordo S.D., Abbene L., Caroli E., Mancini A.M., Zappettini A., Ubertini P. // Sensors. 2009. V. 9 № 5. P. 3491. <https://www.doi.org/10.3390/s90503491>
8. Roy U.N., Burger A., James R.B. // J. Crystal Growth. 2013. V. 379. P. 57. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.047>
9. Hawkins S.A., Villa-Aleman E., Duff M.C., Hunter D.B., Burger A., Groza M., Buliga V., Black D.R. // J. Electronic Mater. 2008. V. 37. № 9. P. 1438.
10. Павлюк М.Д. Детекторные кристаллы на основе CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для прямого счета рентгеновских и гамма-квантов: Дисс. канд. физико-математических наук: 01.04.07. Москва: ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 2020. 153 с.
11. Sato K., Seki Y., Matsuda Y., Oda O. // J. Crystal Growth. 1999. V. 197. № 3. P. 413. [https://www.doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00739-8](https://www.doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00739-8)
12. Verger L., Drezet A., Gros d'Aillon E., Mestais C., Monnet O., Montemont G., Dierre F., Peyret O. New perspectives in gamma-ray imaging with CdZnTe/

- CdTe. // IEEE Symposium Conf. Record Nucl. Sci. 2005. 16–22 October 2004, Rome, Italy.
<https://www.doi.org/10.1109/NSSMIC.2004.1462721>
13. Пряникова Е.В., Мирофанченко А.Е., Смирнова Н.А., Силина А.А., Бурлаков И.Д., Гришечкин М.Б., Денисов И.А., Шматов Н.И. // Прикладная физика. 2016. № 2. С. 82.
 14. Triboulet R., Tromson-Carli A., Lorans D., Nguyen Duy T. // J. Electronic Mat. 1993. V. 22. № 8. P. 827.
<https://www.doi.org/10.1007/BF02817493>
 15. Hew N., Spagnoli D., Faraone L. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. three. № 11. P. 5102.
<https://www.doi.org/10.1021/acsaelm.1c00835>
 16. Borisenko E.B., Kolesnikov N.N., Senchenkov A.S., Fiederle M. // J. Crystal Growth. 2017. V. 457. P. 262.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.063>
 17. Kolesnikov N.N., James R.B., Berzigiarova N.S., Kulakov M.P. HPVB and HPVZM growth of CdZnTe, CdSe, and ZnSe crystals. // X-ray and Gamma-ray Detectors and Applications IV. Proc. SPIE. San-Diego, December 2002. V. 4787. P. 93.
 18. Левченко А.А., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н. Ампла для выращивания кристаллов в условиях микрогравитации: пат. на изобретение 2547758 РФ. № 2014105414/05; заявл. 13.02.14; опубл. 10.04.15, Бюл. № 10. 4 с.
 19. Weinstein M., Wolff G.A., Da B.N. // J. Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. № 4. P. 73.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1754172>
 20. Kulakov M.P., Balyakina V. // J. Crystal Growth. 1991. V. 113. № 3–4, P. 653.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90101-A](https://www.doi.org/10.1016/0022-0248(91)90101-A)
 21. Hossain A., Bolotnikov A.E., Camarda G.S., Cui Y, Yang G., James R.B. // J. Crystal Growth. 2008. V. 310. № 21. P. 4493.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.07.088>

Preparation of Experiments on Growing Zinc–Cadmium Telluride Crystals in Microgravity

A. S. Azhgalieva^{1,*}, E. B. Borisenko^{1,**}, D. N. Borisenko¹, A. E. Burmistrov², N. N. Kolesnikov¹,
 A. V. Timonina¹, A. S. Senchenkov², T. N. Fursova¹, O. F. Shakhlevich¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

²*Research and Development Institute for Launch Complexes, Moscow, 129110 Russia*

*e-mail: azhgalieva@issp.ac.ru

**e-mail: borisenk@issp.ac.ru

Cd_{1-x}Zn_xTe crystals are necessary for the production of ionizing radiation detectors widely used in science, technology, medicine and other fields. Internal stresses during crystallization lead to generation of dislocations and low-angle boundaries. Typical problem of melt crystal growth of Cd–Zn–Te compounds are tellurium inclusions, which deteriorate detector performance. Microgravity conditions provide unique opportunities for growing high-quality crystals due to the absence of convection, more equilibrium conditions of melt mixing, and a decrease in internal stresses. Since the properties of such crystals strongly depend on the production conditions, seeds and a feed ingot with specified compositions and structure are required. Ampoules with two compositions of materials have been prepared for the space experiment. Crystals of different compositions Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te and Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te were produced for two charges. They consist of an oriented seed, solvent, and feeding ingot, which are single-phased, single crystalline, have certain crystallographic orientation, meet demands for growth of Cd–Zn–Te crystals in microgravity. Ampoules containing these materials were sent to International Space Station for crystal growth on equipment already assembled at “Nauka” station.

Keywords: crystal growth, travelling heater method, microgravity, semiconductors, zinc-cadmium telluride, microstructure, X-ray phase analysis.