

# Związki A<sup>II</sup> B<sup>VI</sup> jako materiały do wytwarzania elementów przepuszczalnych dla podczerwieni

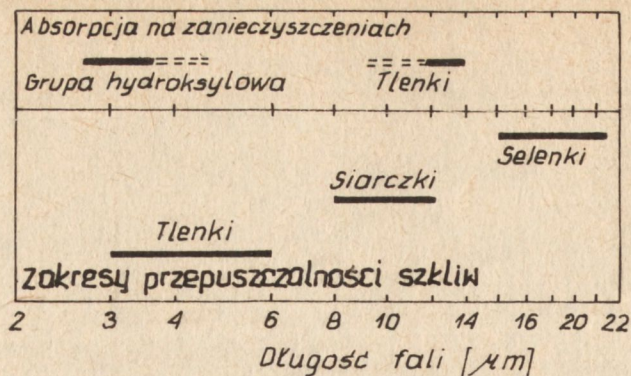
## 1. INFORMACJE WPROWADZAJĄCE

Promieniowanie podczerwone i urządzenia do jego generacji i detekcji, zawierające stosowne elementy optyczne (okna, soczewki) przepuszczalne dla promieniowania podczerwonego, znajdują szerokie zastosowanie do kontroli procesów technologicznych (np. w przemysłach chemicznym i petrochemicznym), w analizie chemicznej zanieczyszczeń, w medycynie do celów badań termograficznych, w geofizyce - do satelitarnych termowizyjnych badań zasobów minerałów. W termowizji obiektów ziemskich o temperaturze ok. 300 K, zbliżonej do temperatury ciała, szczególną rolę odgrywają materiały przepuszczalne dla promieniowania w przedziale 8 - 13,5  $\mu\text{m}$ , odpowiadającego przepuszczalności tzw. "okna atmosferycznego". W przedziale tym mieści się zarazem długość fali 10,6  $\mu\text{m}$ , odpowiadająca emisji lasera CO<sub>2</sub>.

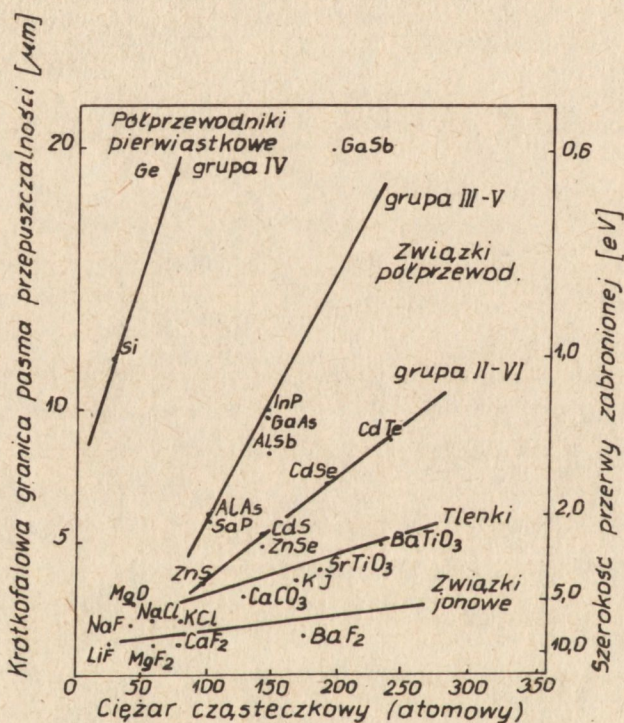
Stosowane materiały optyczne można podzielić najogólniej na szkliva i materiały krystaliczne. Zakresy przepuszczalności dla szkliv tlenkowych (na bazie SiO<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; GeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oraz chalcogenkowych (na bazie As+S/Se) oraz Ge+As/Sb/+Se) podaje schemat na rys. 1 [1].

Do optycznych materiałów krystalicznych należą: chlorki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, tlenki, pierwiastki półprzewodnikowe grupy IV, związki półprzewodnikowe grup II i VI oraz III i V.

Rysunki 2 i 3 przedstawiają odpowiednio dolną i górną granicę długości fal pasm przepuszczalności dla wymienionych materiałów krystalicznych, uwidaczniając zarazem związki granic pasma z naturą wiązań (wiązania jonowe - wiązania kowalenne) i masami cząsteczkowymi [1].



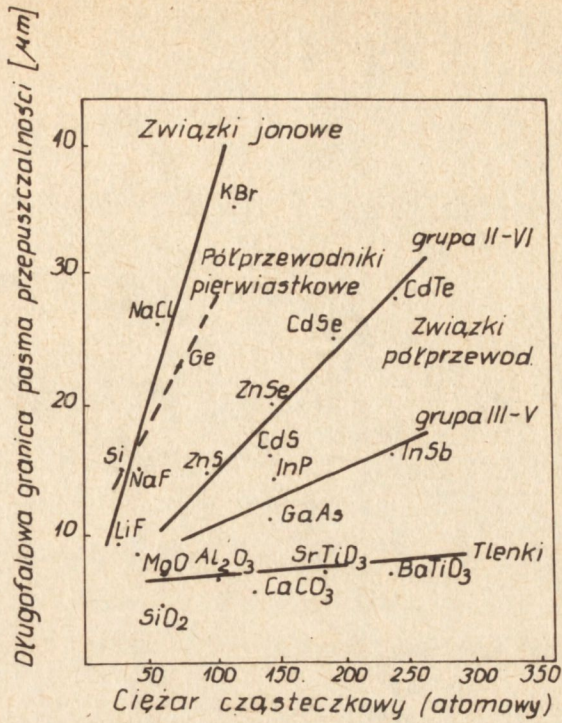
Rys. 1. Zakresy przepuszczalności szkliv



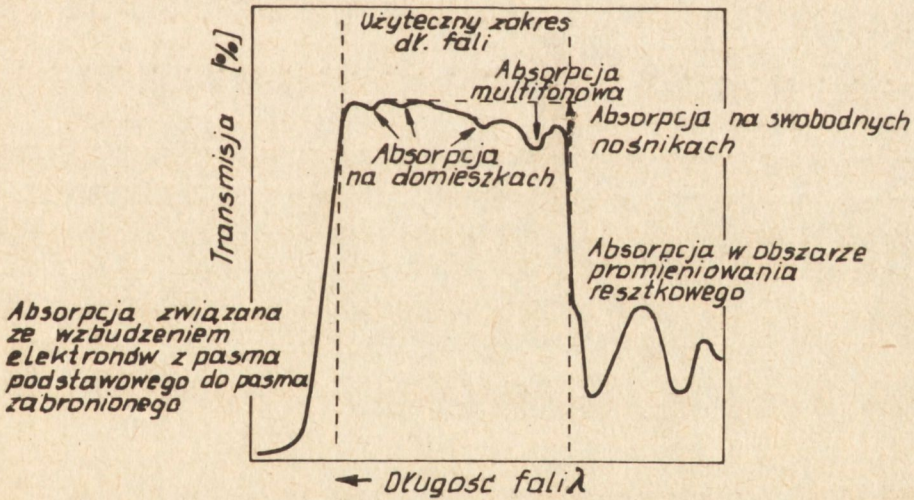
Rys. 2. Krótkofalowe granice pasm przepuszczalności i szerokości przerwy zabronionej dla materiałów krystalicznych

Rys. 4a [1] prezentuje ogólnie pasmo przepuszczalności, wyrażone w wariancie transmisji  $T$  (gdzie  $T = I/I_0$ ). Rys. 4b [2] przedstawia pasmo przepuszczalności, wyrażone przez wartość współczynnika absorpcji  $\beta$ , gdzie

$$I = I_0 \exp [-\beta(\omega) L]$$

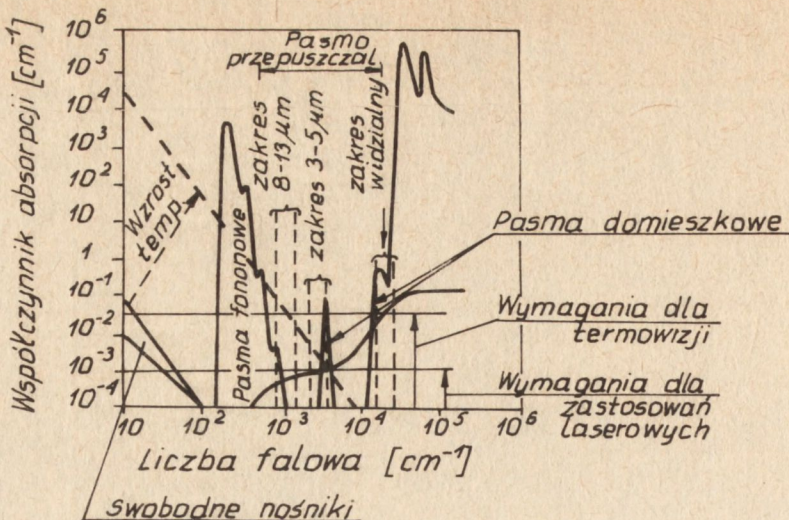


Rys. 3. Długofalowe granice pasm przepuszczalności dla materiałów krystalicznych



Rys. 4a. Uogólnione przedstawienie pasma przepuszczalności wyrażone przez wartości transmisji T

W cytowanych wyrażeniach  $I_0$  oznacza natężenie wiązki promieniowania padającego,  $I$  - natężenie tego promieniowania po przejściu przez warstwę grubości  $L$ ,  $\beta(\omega)$  - współczynnik absorpcji dla promieniowania o liczbie falowej  $1/\lambda = \omega$ .



Rys. 4b. Uogólnione przedstawienie pasma przepuszczalności wyrażone przez wartości współczynnika absorpcji

Od strony fal krótkich pasmo przepuszczalności jest ograniczone absorpcją promieniowania przez elektrony wzbudzone z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa. Gdy energia kwantów promieniowania obniży się poniżej wartości  $E_g$  (szerokość przerwy energetycznej), wartość  $\beta$  maleje gwałtownie (początkowo w zakresie wartości ok.  $10^2 < \beta < 10^{-2}$  eksponencjalnie dla malejącego  $\omega$ ) [3].

Zgodnie z danymi rys. 2, wraz ze wzrastającą masą cząsteczkową zmniejsza się udział jonowości wiązań, a wraz z malejącym stopniem jonowości zmniejsza się szerokość przerwy energetycznej  $E_g$ . Odpowiada temu wzrastająca długość fal dla krótkofalowej granicy pasma przepuszczalności.

Od strony długofalowej pasmo przepuszczalności jest ograniczone absorpcją fonową, związaną ze wzbudzeniem drgań sieci krystalicznej.

Dla prostego kryształu jonowego [1]

$$f = \left[ 2K \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Poszczególne symbole oznaczają:  $f$  - maksymalną częstotliwość pasma absorpcji fonowej,  $K$  - stałą charakteryzującą siłę wiązania chemicznego,  $m_1$  i  $m_2$  - masy atomów tworzących sieć krystaliczną.

Przytoczone wyżej czynniki, wyznaczające zakres pasma przepuszczalności, wynikają z uwarunkowań charakterystycznych dla własności danego materiału, a więc związanych z jego składem podstawowym i strukturą.

W rzeczywistych materiałach do tych uwarunkowań "charakterystycznych" dołączają się uwarunkowania "okolicznościowe". Są to: absorpcja elektronowa na nośnikach dostarczanych przez zanieczyszczenia, absorpcja fonowa również związana z zanieczyszczeniami, zjawiska rozpraszania powodowane przez defekty struktury wewnętrznej, jak np.: pory, pęcherze, wtrącenia obce oraz defekty powierzchni materiału, ewentualnie defekty pokryć antyrefleksyjnych.

W materiałach polikrystalicznych rozpraszanie może być powodowane przez granice ziarn. Rozpraszanie nie stanowi jednak większej przeszkody, o ile materiały są dostatecznie "czyste". Wskazuje na to skuteczność nowych technologii otrzymywania materiałów właśnie w formie polikrystalicznej.

Uwarunkowania "okolicznościowe" absorpcyjnych właściwości materiałów wiąże się z cechami stosowanych technologii.

O technicznej przydatności materiałów, obok kluczowej sprawy absorpcji, decyduje szereg innych ważnych właściwości:

1) w zakresie właściwości optycznych

- rozpatrywany wyżej współczynnik absorpcji (o wartości nie większej niż  $10^{-1} \div 10^{-2}$  dla układów "szerokopasmowych" oraz rzędu  $10^{-3}$  i poniżej tej wartości dla układów pracujących z wiązką laserową),
- współczynnik załamania (korzystne wartości leżą w przedziale  $2 \div 3$ ), z uwzględnieniem jego zależności od temperatury, dyspersji, stałości w obrębie powierzchni elementu;

2) w zakresie właściwości termicznych

- przewodnictwo cieplne,
- współczynnik rozszerzalności,
- ciepło właściwe;

3) w zakresie właściwości mechanicznych

- współczynnik sprężystości,
- granica plastyczności,
- twardość;

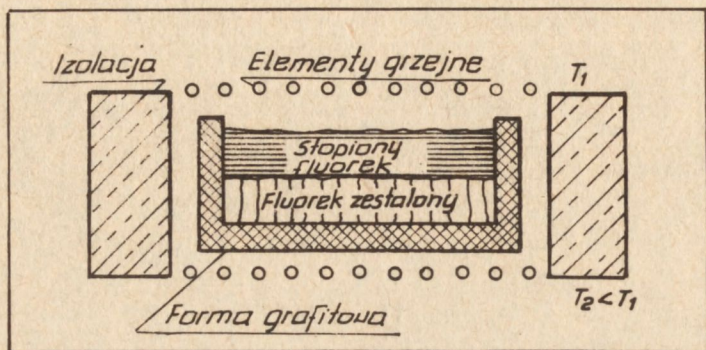
4) w zakresie właściwości chemicznych

- rozpuszczalność w wodzie,
- odporność na działanie atmosfer chemicznie aktywnych.

W technologii materiałów dla podczerwieni, obok technologii "klasycznych" (monokrystalizacja), znalazły zastosowanie nowe, niekonwencjonalne technologie otrzymywania i obróbki materiałów. Te nowe technologie mają na celu przezwyciężenie różnej natury ograniczeń nakładanych przez klasyczne technologie monokrystalizacji, a zwłaszcza: a) zwiększenie dostępnych rozmiarów wytwarzanych bloków materiałów, b) ulepszenie właściwości np. wytrzymałości mechanicznej lub "ominięcie" defektów struktury

związanych z monokryształizacją niektórych związków, c) zmniejszenie kosztów produkcji.

I tak np. w przypadku fluorytu  $\text{CaF}_2$  i germanu stosowane są technologie "odlewania" (casting) [2], wielkowymiarowych bloków polikryształicznych (rys. 5). Polikryształiczność, jeśli nie towarzyszy jej wydzielanie zanieczyszczeń na granicy ziarn, może bowiem nie stanowić przeszkody w szeregu zastosowań.



Rys. 5. Schemat procesu "odlewania" (casting) bloków polikryształicznego  $\text{CaF}_2$

W przypadku halogenków metali alkalicznych znalazła zastosowanie technologia "miażdżenia (forging) na gorąco" [2], pozwalająca przeprowadzić tradycyjnie wytworzone elementy monokryształiczne w polikryształiczne, o uporządkowanej strukturze wytworzonych ziarn, umożliwiającej wielokrotne zwiększenie wytrzymałości mechanicznej.

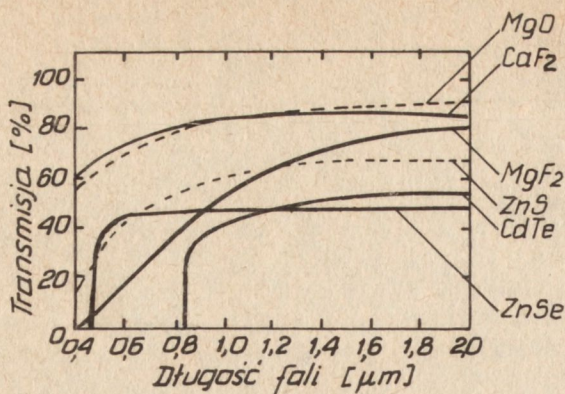
Zarówno do szeregu halogenków ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ) jak i związków  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ) znalazła zastosowanie technologia wytwarzania elementów optycznych przez prasowanie w wysokich temperaturach i pod wysokim ciśnieniem drobnokryształicznych proszków (seria materiałów "Irtran", według technologii opracowanych przez firmę Kodak). Wreszcie w szeregu przypadków (np.  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ) zastosowano technologię wzrostu z fazy gazowej materiału nie w formie objętościowej (do cięcia na płytki), lecz wprost w formie polikryształicznych warstw stosownej grubości.

W przypadku  $\text{ZnSe}$  technologia ta została rozwinięta także w ogromnej skali umożliwiającej wytwarzanie polikryształicznych paneli, o powierzchniach całych metrów kwadratowych, ciętych następnie na mniejsze formaty powierzchniowe [2, 8].

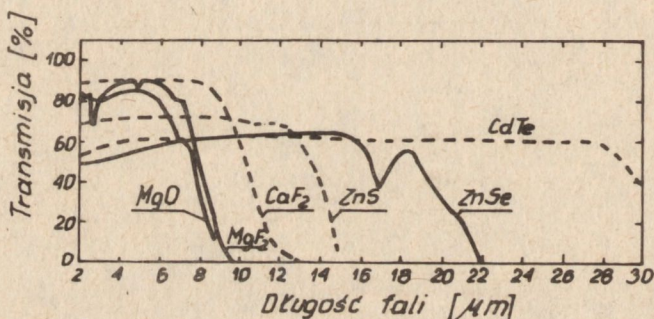
Podstawowe dane charakteryzujące związki  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  jako materiały optyczne podano w tabeli 1 [6, 7], a krzywe transmisji pokazano na rys. 6a i 6b [5].

Tabela 1. Podstawowe własności materiałów A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> stosowanych do wytwarzania elementów optycznych przepuszczalnych dla podczerwieni

Materiał	Określenie procesu technologicznego	Użyteczny zakres w podczerwieni [ $\mu\text{m}$ ]	Współczynnik pochłaniania przy $10 \mu\text{m}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Współczynnik załamania n przy $10 \mu\text{m}$	$\frac{dn}{dT}$ przy 300 K $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT}$ $\times 10^{-6} \text{ cm/cm} \cdot \text{K}$	Ciepło właściwe 250°C [ $\text{cal/g} \cdot \text{deg}$ ]	Twardość wg Knoop
ZnS	Irtran 2 - prasowanie na gorąco	0,4-14,5	0,11	2,1986	51	6,9-7,4		250
ZnS	Polikrystaliczny, z fazy gazowej	0,4-14,5	0,11	2,1986	-	-	0,116	250
ZnSe	Irtran 4 - prasowanie na gorąco	0,5-22	0,13	2,407	48-58	7,4-8		100
ZnSe	Polikrystaliczny, z fazy gazowej	0,5-22	0,003	2,407	100	8,53	0,016	100
ZnTe	Wzrost z fazy ciekłej	0,5-26	0,01	2,70	-	8,36	-	-
CdTe	Irtran 6 - prasowanie na gorąco	0,9-31	0,29	2,672	96	5,3-6		45
CdTe	Polikrystaliczny	1-28	0,002	2,56	93-107	5,9	0,053	45



Rys. 6a. Krzywe transmisji dla podstawowych materiałów optycznych od strony fal krótkich



Rys. 6b. Krzywe transmisji dla podstawowych materiałów optycznych od strony fal długich

## 2. TECHNOLOGIE MATERIAŁÓW $A^{II}B^{VI}$ Z PUNKTU WIDZENIA ZASTOSOWAŃ DO WYTWARZANIA OKIEN PODCZERWIENI

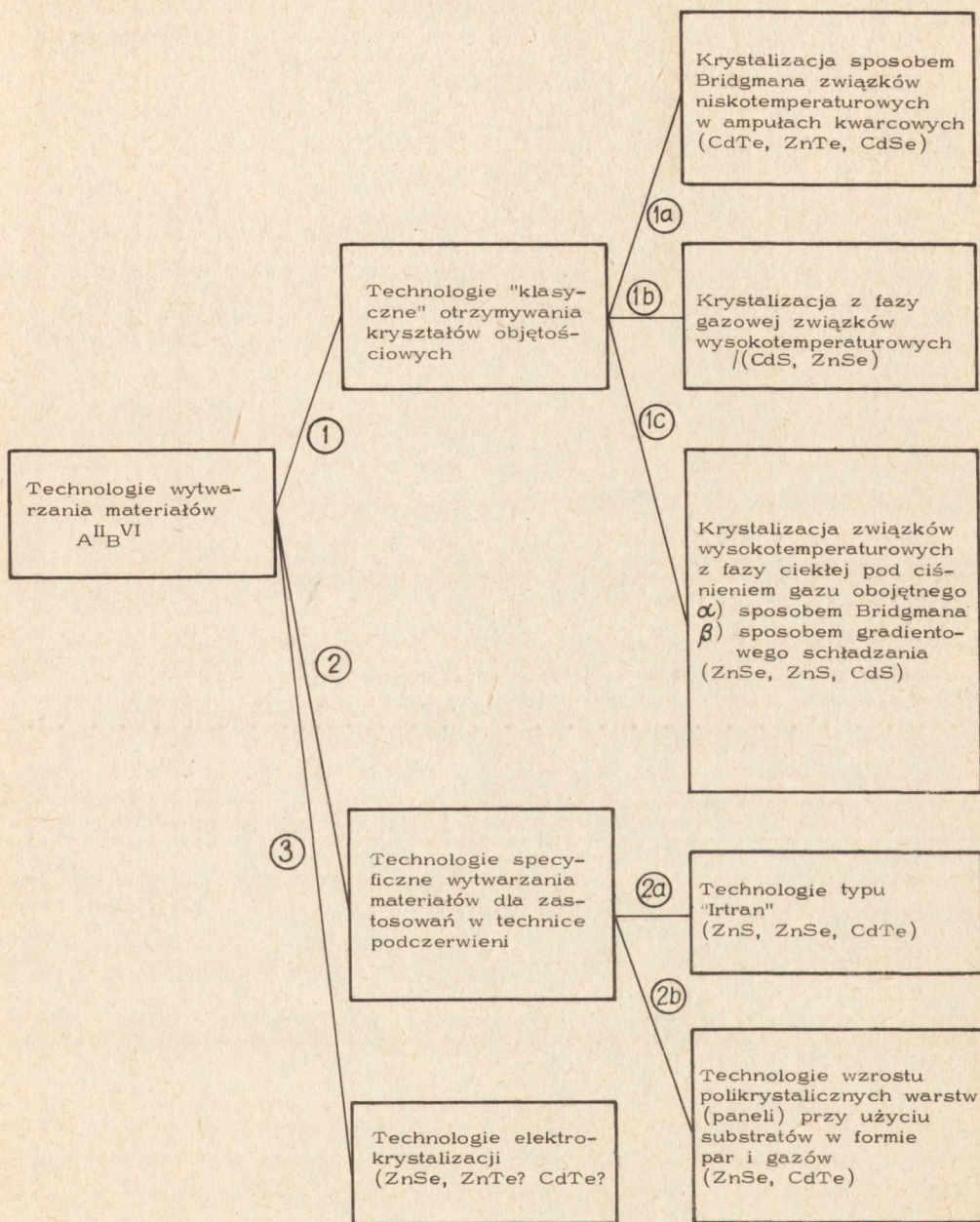
Klasyfikację technologii materiałów  $A^{II}B^{VI}$  z uwzględnieniem kierunków związanych z wytwarzaniem okien podczerwieni przedstawiono na załączonym schemacie.

### 2.1. Krystalizacja sposobem Bridgmana związków niskotemperaturowych w ampułach kwarcowych (kierunek 1a)

Dotyczy ona krystalizacji związków "niskotemperaturowych" ( $CdTe$  i  $ZnTe$  oraz granicznie  $CdSe$ ), których temperatura topnienia, a także i prężności par, nie pozostają w kolizji z możliwościami technicznymi zastosowań kwarcu na pojemniki. Co za tym idzie krystalizacja ich jest prowadzona w hermetycznych ampułach kwarcowych ( $ZnTe$  [9,10],  $CdTe$  [11, 12, 13, 14]). Objętościowa forma wzrostu jest praktykowana z tego



SCHEMAT KLASYFIKACJI TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW TYPU  $A^{II}B^{VI}$



względu, że materiały te są stosowane nie tylko do okien podczerwieni, ale w dużej mierze do wytwarzania modulatorów elektrooptycznych. (CdTe i ZnTe) i detektorów promieniowania jonizującego (CdTe). Do zastosowań elektrooptycznych i detektorowych potrzebne są materiały objętościowe; materiały w tej formie mogą być cięte również na płytki. W stosunku do CdTe są też praktykowane "wyspecjalizowane" kierunki "2a" i "2b".

## 2.2. Krystalizacja związków wysokotemperaturowych z fazy gazowej (kierunek 1b)

Kierunek krystalizacji materiału objętościowego z fazy gazowej w ampule samohermetyzującej się lub zamkniętej w zastosowaniu do związków wysokotemperaturowych jak CdS, ZnSe (Peiper - Polich [15], Cutter - Woods [16]) bywa praktykowany bądź, gdy aparatura niezbędna dla kierunku "1c" jest niedostępna, bądź niekiedy specjalnie dla uzyskania materiału o większej perfekcji niż umożliwia to kierunek "1c". Praktykowane sposoby szczegółowe stanowią na ogół powtórzenie lub modyfikacje dwóch sposobów podstawowych, według publikacji wyżej cytowanych.

Na uwagę i doświadczalne zbadanie zasługuje ewentualne skojarzenie rozwiązań właściwych dla krystalizacji z fazy gazowej w objętości zamkniętej z potrzebami wzrostu w formie warstw polikrystalicznych (skojarzenie z kierunkiem "2b").

## 2.3. Krystalizacja związków wysokotemperaturowych z fazy ciekłej pod ciśnieniem gazu obojętnego (kierunek 1c)

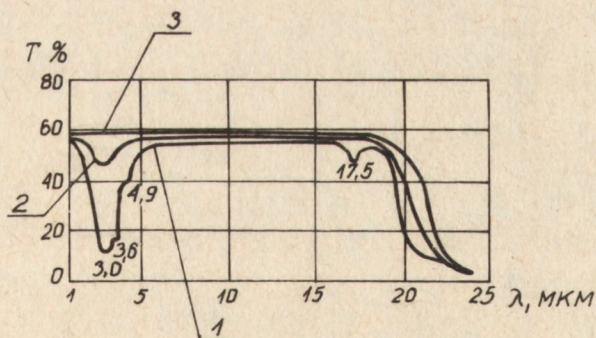
Kierunek ten jest stosowany w odniesieniu do związków wysokotemperaturowych ZnSe, CdS i ZnS, których temperatury topnienia wykluczają stosowanie swobodnych pojemników kwarcowych. Prężności par w temperaturze topnienia są niewysokie, toteż w stosunku do ZnSe i CdS (temp. topnienia w pobliżu 1500°C bywa stosowana niekiedy krystalizacja w hermetycznych ampułach kwarcowych (które stają się plastyczne) umieszczonych w osłonach grafitowych (swoista realizacja kierunku "1a"). Według kierunku "1c" czy to w wariacie "α" (sposób Bridgmana), czy też "β" (sposób gradientowego schładzania) procesy są prowadzone pod wysokim ciśnieniem argonu, który wprowadza mechanizmy blokady dyfuzyjnej, przeciwdziałającej parowaniu materiału z niehermetycznych tygli grafitowych. Sposoby krystalizacji ZnSe według tego kierunku prezentowane są w publikacjach [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Wyjąwszy publikację [20], cechą charakterystyczną pozostałych jest brak danych charakteryzujących otrzymywany materiał z punktu widzenia zastosowań na okna podczerwieni. Materiał jest otrzymywany na ogół

w postaci wlewków o małych średnicach (poniżej 20 mm). Wiele uwagi poświęca się defektom struktury [24, 25, 26, 27], którymi są zwłaszcza: pęcherze, wtrącenia faz obcych i zjawiska bliźniakowania. Wszystkie one mają niewątpliwie ujemny wpływ na przydatność dla zastosowań optycznych.

Publikacja [20] wyróżnia się ukierunkowaniem na otrzymywanie ZnSe dla zastosowań optycznych (choć w postaci wlewków o małych średnicach 15 mm). Proces łączy w jednym cyklu technologicznym syntezę z bardzo czystych pierwiastków i krystalizację. Obie fazy procesu są prowadzone pod bardzo wysokim ciśnieniem (100 MPa) argonu spektralnie czystego, wymaganym zwłaszcza w fazie syntezy z pierwiastków o wysokich prężnościach par własnych. Otrzymywane są z reguły monokryształy, przy czym zawsze do kierunku osi tygła jest prostopadła płaszczyzna [1 1 0]. Tylko w niektórych wypadkach występują zbliźniczenia według płaszczyzny [1 1 1]. Znaczne ograniczenie defektów (także w postaci pęcherzy i wtrąceń) przypisuje się eliminacji zastosowania wstępnie zsyntezowanego, dostępnego jako produkt handlowy ZnSe, który jest stosowany zwykle w procesach przedstawionych w innych publikacjach. Należy zwrócić uwagę, że w "zwykłych" aparaturach ciśnieniowych, np. typu MSR (firmy Metals Research), dostosowanych do ciśnień 10÷15 MPa gazu obojętnego, nie jest możliwe prowadzenie w jednym cyklu z krystalizacją syntezy z pierwiastków.

Według rozpatrywanej publikacji także oczyszczanie wstępnie zsyntezowanego ZnSe przez sublimację nie prowadzi do rezultatów dorównujących syntezie z bardzo czystych pierwiastków w jednym cyklu technologicznym z krystalizacją (rys. 7).



Rys. 7. Wpływ rodzaju wyjściowego ZnSe na transmisję kryształów ZnSe (wg [20])

- 1) ZnSe czystości do luminoforów, 2) ZnSe jw. dodatkowo sublimowany w  $H_2Se$ , 3) ZnSe syntezowany z pierwiastków

Kryształizacja ZnS według kierunku "1c" jest omawiana w publikacjach [28, 29, 30, 31, 32, 33, 21]. Wymaga stosowania bardzo wysokich temperatur  $\sim 2123$  K.

Niezależnie od defektów właściwych dla ZnSe, w przypadku ZnS kryształizowanego z fazy ciekłej pojawia się problem występowania w kryształach mieszaniny zbliżniczonych struktur heksagonalnej (wurcytowej) i regularnej (sfalerytowej) [21]. Taka zbliżniczona struktura mieszana wraz z błędami ułożenia stwarza pozór występowania osi sześciokrotnej, wskutek czego pierwotnie sądzono [34], iż otrzymuje się jednorodną strukturę heksagonalną. Na udział poszczególnych struktur wpływają silnie domieszki [24, 25, 26, 27], w szczególności Al - w kierunku wzrostu stopnia heksagonalności, a Cu - w kierunku obniżenia stopnia heksagonalności.

#### 2.4. Technologie typu "Irtran" (kierunek 2a)

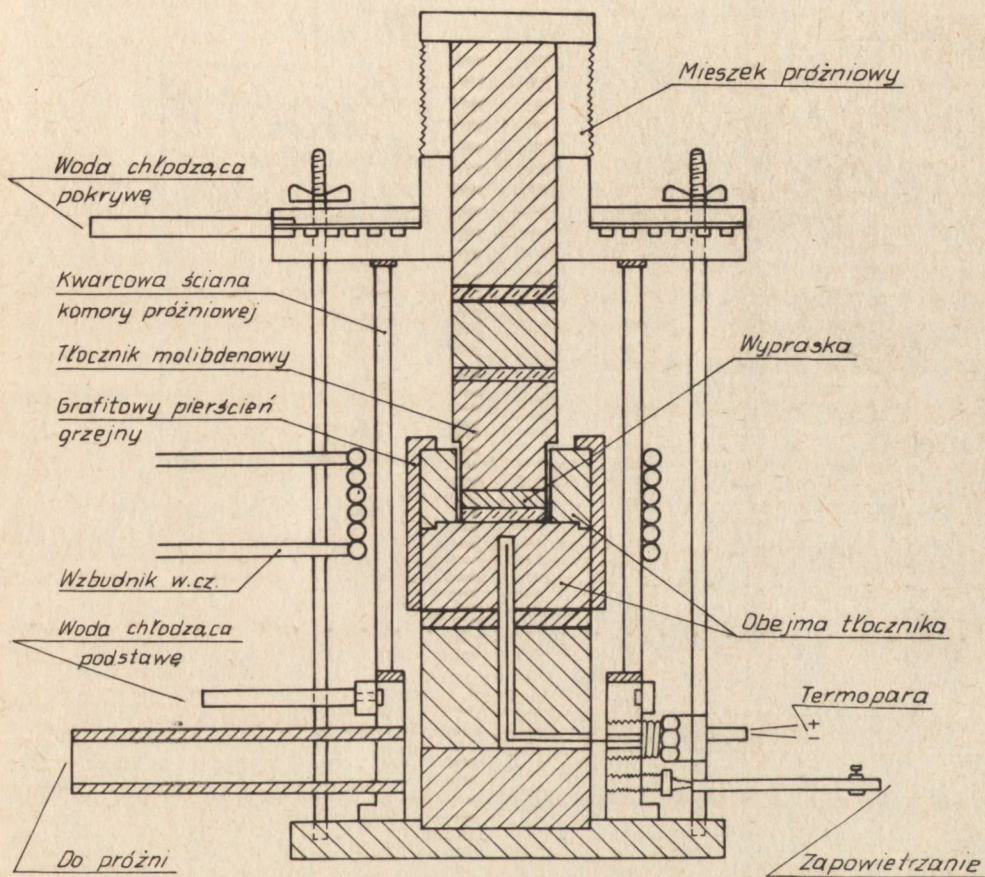
Pracochłonność, złożoność i duże koszty aparatury, stosunkowo małe średnice przy nierewelacyjnej strukturze materiałów kryształizowanych z fazy ciekłej pod ciśnieniem gazu obojętnego, zapotrzebowanie na elementy o większych średnicach - należą do przyczyn, dla których w laboratoriach amerykańskiej firmy Eastman Kodak Company opracowano technologie typu "Irtran", dotyczące trzech podstawowych materiałów typu  $A^{II}B^{VI}$ : ZnS (Irtran 2), ZnSe (Irtran 4) i CdTe (Irtran 6) [37, 38, 39, 5].

Zasada tych technologii polega na prasowaniu na gorąco drobnokryształicznych proszków wymienionych związków, poddanych uprzednio odpowiedniej obróbce termicznej w próżni, w atmosferze gazów obojętnych ( $N_2$ , Ar), bądź w atmosferze wodoru. Zabieg ten ma na celu uwolnienie materiału od wilgoci, związków z tlenem i ponadstechiometrycznego niezwiązanego cynku i selenu (w przypadku ZnSe). Analogiczne postępowanie należy przewidywać w przypadku ZnS i CdTe. Obróbka termiczna prowadzi zarazem do wzrostu wielkości ziarn i wielkości aglomeratów ziarn. Poddany obróbce termicznej drobnokryształiczny proszkowy ZnSe wykazuje strukturę regularną.

W przeciwieństwie do innych materiałów, przepuszczalność dla promieniowania elementów otrzymywanych metodą prasowania na gorąco wzrasta ze wzrostem wielkości ziarn wyjściowego proszkowanego ZnSe, uzyskiwanego w wyniku wstępnej obróbki termicznej. Według publikacji [40] fakt ten wskazuje, że w procesie prasowania na gorąco dominującą rolę odgrywają procesy sublimacji, a nie procesy plastycznej deformacji i dyfuzji.

W przypadku ZnSe prasowanie odbywa się w temperaturze 1273 K, przy ciśnieniu ok. 210 MPa, w próżni i umożliwia po obróbce szlifiersko-polerskiej otrzymanie przezroczystych płytek o transmisji rzędu kilka-

dziesiąt procent. Schemat komory do próżniowego prasowania z wersją grzania indukcyjnego przedstawia rys. 8 [38]. Technologia prasowania na gorąco stawia specjalne wymagania w stosunku do materiałów, z których są wykonywane elementy tłoczące. Elementy te wykonuje się z molibdenu lub stopu molibdenu z tytanem lub cyrkonem. Jako materiały pomocnicze są stosowane folie grafitowa lub wolframowa (wykładzina ścianek wewnętrznych obejmy i tłoka, które bezpośrednio stykają się z ZnSe).

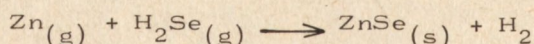


Rys. 8. Schemat komory do prasowania na gorąco w próżni według technologii typu IRTRAN

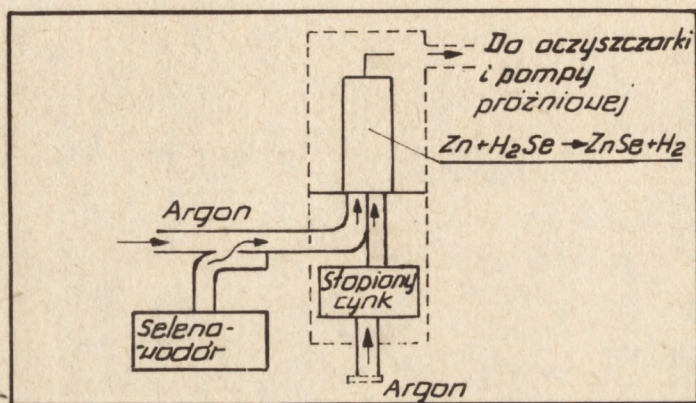
## 2.5. Technologia wzrostu polikrystalicznych warstw przy użyciu substratów w formie par i gazów (kierunek 2b)

Dla ZnSe zasada procesów według kierunku 2b przedstawiona została np. w publikacjach [2, 8, 43]. Proces narastania warstwy polikrystalicznej

(rozmiary ziarn rzędu 100-50  $\mu\text{m}$ ) o powierzchni paru metrów kwadratowych odbywa się [2] w ogromnej aparaturze, przedstawionej schematycznie na rys. 9, według reakcji



Materiał wykazuje bardzo małą absorpcję przy 10,6  $\mu\text{m}$  ( $\beta = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ).



Rys. 9. Schemat aparatury do wzrostu z fazy gazowej polikrystalicznych paneli ZnSe

W zastosowaniu do CdTe wzrost warstw polikrystalicznych jest znany z publikacji [41], przedstawiającej zagadnienie w stadium niezakończonych badań w skali laboratoryjnej, bez określenia własności optycznych otrzymanych warstw. Artykuł odsyła również do "Sprawozdań" według [8].

Jeśli chodzi o relacje między wzrostem materiałów w formie objętościowej z fazy gazowej (kierunek 1b) a wzrostem w formie polikrystalicznych płytek ew. paneli (kierunek 2b) - to w przypadku "1b" źródłem substratów gazowych (par) jest wstępnie zsyntezowany związek umieszczony w zamkniętej objętości ampuly i poddawany "sublimacji" przez dysocjację, a warunki krystalizacji - przynajmniej teoretycznie - zmierzają do otrzymania materiału w formie monokryształów lub polikryształów o dużych ziarnach.

W przypadku "2b" warunki krystalizacji z założenia zmierzają do wzrostu silnie polikrystalicznego, a substratami są wprowadzane w obojętnym gazie nośnikowym pary pierwiastków (np. dla CdTe) [41] lub pary Zn i gazowy  $\text{H}_2\text{Se}$  (dla warstw ZnSe w formie "wielkogabarytowej") [2, 43].

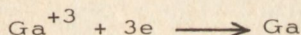
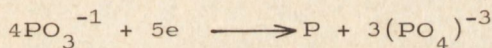
## 2.6. Elektrokryształizacja i jej hipotetyczne zastosowanie do wytwarzania okien podczerwieni (kierunek 3)

Przez elektrokryształizację należy tu rozumieć znajdujące się w toku wstępnych badań doświadczalnych i teoretycznych procesy kryształizacji zachodzące przy przepływie prądu elektrycznego między dwoma elektrodami umieszczonymi w ciekłym przewodzącym stopie - pod działaniem zewnętrznego źródła napięcia. Ciekły stop winien zawierać w formie roztworu bądź substancję krystalizowaną (np. GaAs w Ga, InSb w In), bądź substraty zdolne do tworzenia substancji krystalizowanej w wyniku procesów elektrochemicznych zachodzących na elektrodach.

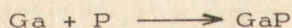
W tym drugim przypadku substratami przy kryształizacji np. epitaksjalnych warstw GaP są substancje będące źródłem jonów  $Ga^{+3}$  i  $PO_3^{-1}$  [44], a przy kryształizacji epitaksjalnych warstw ZnSe - jonów  $SeO_3^{-2}$  i  $Zn^{+2}$  [42], rozpuszczone w stopionych solach chlorkowych.

W przypadku roztworów w solach stopionych przepływ prądu przez stop odbywa się dzięki migracji jonów substratów w polu elektrycznym, przy czym stosowane napięcie nie powinno przekroczyć wartości, przy której rozpoczęłaby się elektroliza stopionych soli chlorkowych (rozpuszczalnika). Kryształizacja jest rezultatem reakcji zachodzących przy jednej z elektrod. Np. dla GaP [44] mogą to być:

a) zachodzące na katodzie reakcje redukcji



b) reakcja syntezy



Reakcja b) prowadzi do wzrostu warstwy GaP na podłożu (Si) pełniącym funkcje katody. Dla analogicznego wzrostu ZnSe (rys. 10) na podłożu - katodzie (Si, Ge) jedyna znana publikacja [42] nie podaje przebiegu odpowiednich reakcji.

W przypadku procesów przebiegających w ciekłych stopach metalicznych (np. GaAs w Ga, InSb w In) przepływ prądu przez stop odbywa się przy nakładaniu się następujących mechanizmów przewodzenia [45]:

a) przewodnictwa elektronowego, b) elektrotransportu - unoszenia jonów ujemnych (np.  $As^{-3}$  w Ga) w kierunku anody w rezultacie przekazywania im pędu przez poruszające elektrony, c) elektromigracji - ruchu jonów pod bezpośrednim działaniem pola elektrycznego.

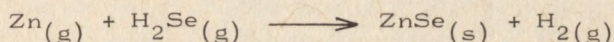
omośnie możliwości wzrostu warstw grubości rzędu milimetrów, zwłaszcza o małej koncentracji nośników (dużej oporności).

3. Ograniczając zastosowanie elektrokrystalizacji do wzrostu warstw epitaksjalnych, w przypadku związków  $A^{II}B^{VI}$  preferencje będą miały procesy w roztworach soli stopionych z udziałem procesów elektrochemicznych. Elektrokrystalizacji z roztworów metalicznych nie sprzyjają własności fizykochemiczne układów takich jak ZnSe-Zn, ZnSe-Se, ZnS-Zn.

### 3. PRACE TECHNOLOGICZNE NAD KRYSTALIZACJĄ OKIEN PODCZERWIENI W ITME

Zgodnie z tendencjami charakterystycznymi dla zagadnienia, prace w ITME zostały skierowane przede wszystkim na problemy wzrostu ZnSe w postaci polikrystalicznych płytek z fazy gazowej.

Wzrost polikrystaliczny według kierunku 2b przebiega zgodnie z reakcją



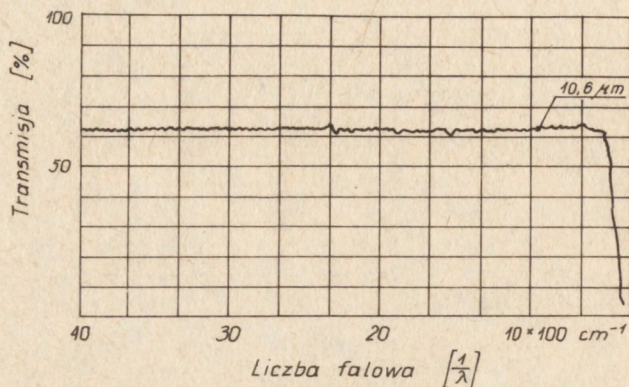
Stwarza to problem znalezienia wydajnego źródła gazowego  $\text{H}_2\text{Se}$ , pracującego w sposób ciągły w czasie dość długotrwałego procesu. Ze względu na niedostępność w kraju  $\text{H}_2\text{Se}$  jako materiału oferowanego w handlu (gaz w butlach), postanowiono jako źródło gazowych substratów reagujących (a więc i par cynku zarazem) wykorzystać substancje wypisane po prawej stronie powyższego równania przy przebiegu reakcji w odwrotnym kierunku (z prawa na lewo).

Tak otrzymane w strefie źródła o temperaturze  $T_{\text{źr}}$  substraty gazowe należy w strefie krystalizacji o temperaturze  $T_{\text{kr}}$  (przy czym  $T_{\text{źr}} > T_{\text{kr}}$ ) doprowadzić do reakcji w kierunku syntezy ZnSe (z lewa na prawo), w sposób umożliwiający wzrost polikrystalicznych płytek ZnSe. ZnSe stosowany w charakterze źródła  $\text{H}_2\text{Se}$  poddawano "stechiometryzacji" przez wygrzewanie w strumieniu  $\text{H}_2$  wyjściowego proszkowego ZnSe, a następnie prasowano w formie wałków. W procesie krystalizacji stosowano  $\text{H}_2$  pod ciśnieniem atmosferycznym, oczyszczony od tlenu w aparacie "Deoxo". Procesy przebiegały w układzie quasihermetycznym. Układ ten tworzyła "amputa" w formie odcinka rury kwarcowej średnicy wewnętrznej około 30 mm z przestrzenią reakcyjną zamkniętą z jednej strony cylindryczną wypraską ZnSe, z drugiej zaś strony cylindryczną wkładką grafitową, której przekrój stanowił podłoże dla wzrastającej płytki ZnSe. "Amputa" reakcyjna była umieszczona w zewnętrznej kwarcowej rurze osłonowej wypełnionej wodorem.



Przy określonej stałej temperaturze "źródła" badano wpływ położenia i temperatury podłoża oraz średnicy podłoża na rezultaty wzrostu polikrystalicznego.

Stopień przezroczystości uzyskiwanych płytek ZnSe umożliwia bardzo dobrą czytelność druku. Na rys. 11 przedstawiono krzywą charakteryzującą transmisję płytek w szerokim zakresie podczerwieni. Poziom transmisji jest zadawalający; krzywa transmisji nie wykazuje lokalnych pasm absorpcji związanych z zanieczyszczeniami (porównaj rys. 7).



Rys. 11. Krzywa transmisji płytek ZnSe otrzymywanych według aktualnego stanu prac doświadczalnych w ITME

Płytki o takich własnościach mogą być stosowane na okna detektorów podczerwieni.

Dalsze prace winny uwzględnić zwiększenie stopnia polikrystaliczności płytek. Rezultatowi temu sprzyjać może prowadzenie procesów krystalizacji przy obniżonym ciśnieniu H<sub>2</sub>.

(Tekst dostarczono 17.02.1983 r.)

## LITERATURA

1. Frazer M. i in.: Int. Conf. on Low Light and Thermal Imaging Systems, 3-5 March 1975, 21-28
2. Miles P.: Opt. Engineering, 15, No 5, 1976, 451-459
3. Deutsch T.F.: J. Phys. Chem. Solids, 34, 1973, 2091-2104
4. Marsh K.L., Savagi J.A.: I.R. Physics, 14, No 2, 1974, 85-97
5. Parsons W.F.: Appl. Optics, 11, No 1, 1972, 43-49
6. Lloyd J.M.: Thermal Imaging Systems, Plenum Press 1975, tłum. ros. Izd. Mir, 1978
7. Information shitt Prop. II-VI crystals, CLEVELAND CRYSTALS INC., 1978
8. Proc. 4th (5th) Annual Conference on IR Laser Window Materials, 1975 (1976)
9. Piotrowski I. i in.: Biuletyn WAT, 1978, 61-64
10. Triboulet R.: J. Cryst. Growth, 28, 1975, 29-35
11. Triboulet R., Marfaing Y.: J. Electrochem. Soc., 120, 1973, 1260
12. Kyle N.R.: J. Electrochem. Soc., 118, No 11, 1971, 1790-1797
13. Gentile A.L. i in.: Mat. Res. Bull., 8, 1973, 523-532
14. Selim F.A., Kröger F.A.: J. Appl. Phys., 49, No 7, 1978, 3737-3741
15. Piper W.W., Polich S.L.: J. Appl. Phys. 32, No 7, 1961, 1278-1279
16. Cutter J.R., Woods J.: J. Cryst. Growth, 47, 1979, 405-413
17. Tsujimoto Y. i in.: Jap. J. Appl. Phys. 5, 1966, 636
18. Fischer A.G.: J. Electrochem. Soc., 117, 1970, 41C-47C
19. Kimura H., Komiya H.: J. Cryst. Growth, 20, 1973, 283
20. Dubienskij K.K. i in.: Optiko-miechaniczeskaja promyslennost, No 2, 1969, 30-33
21. Demianiuk M.: Monokryształizacja Związków A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> ..., Suplement do Biuletynu WAT, Nr 11 (303), 1977
22. Kikuma I., Furukoshi M.: J. Cryst. Growth, 41, 1977, 103-108
23. Holton W.C i in.: J. Cryst. Growth, 1969, 97-100
24. Czernikow A.N.: Nieorg. Mat., 15, No 9, 1979, 1680-1681
25. Kikuma I., Furukoshi M.: J. Cryst. Growth, 44, 1979, 467-472
26. Kułakow i in.: Nieorg. Mat., 12, No 10, 1976, 1867-1869
27. Demianiuk M., Żmija J.: Kristallografija, 24, No 4, 1979, 868-873
28. Fischer A.G.: J. Electrochem Soc., vol. 106, No 9, 1959, 838-839
29. Sysoev L. i in.: Pat BRD, 1,289,034, 1971
30. Kozielski M.: J. Cryst. Growth, 1, 1967, 293
31. Anan'eva G.V. i in.: Sov. Phys. Solid State, 10, 1968, 1417
32. Kuznetsov V.A.: Growth of Crystals, Vol 4, 1966, 117
33. Shternberg A.A.: Sov. Phys. Crystallog, 1962, 265
34. Adamiano A., Aven M.: J. Appl. Phys., 31, 1960, 36
35. Kozielski M.J.: Prace Inst. Fiz. P.W., Nr 16, 1976

36. Suslina L.G., Fedorow D.L.: Phys. Stat. Sol., 21, 1974, 389
37. U.S. Pat. 3,131,238, 1964 (dla ZnS)
38. BRD Patschr. 1,244,433, 1971 (dla ZnSe)
39. US. Pat. 3,454,358, 1969 (dla ZnSe)
40. Sokoł W.A. i in.: Nieorg. Mat. (ros.), 14, No 5, 1978, 855-857
41. Tuller H.L. i in.: J. Cryst. Growth, 42, 1977, 150-156
42. Yamamoto A., Yamaguchi M.: Jap. J. Appl. Phys., 14, 1975, 561-562
43. Lewis K. et. al.: J. Cryst. Growth., 56, 1982, 614-619
44. Cuomo J.J., Gambino R.J.: J. Electrochem. Soc., 115, No 7, 1968, 755-759
45. Bryśkiewicz T.: Semiconductor Optoelectronics, Proc. of the 2<sup>nd</sup> Intern. School Cetniewo 1978, Ed. M.A. Herman, 1980, str. 187-212
46. Daniele J.J.: J. Electrochem. Soc., 124, No 7, 1977, 1143-1144
47. Gieworkian W.A. i in.: Żur. Tiech. Fiz., 47, No 6, 1306-1313
48. Diemin W.N. i in.: Żur. Tiech. Fiz., 48, No 7, 1442-1445
49. Buźdin Ja.A. i in. W: Kuzniecowa F.A.: Proc. rosta półprow. krystalów i plenek, 1981, 52-67