

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$

Л.А. Гвелесиани, аспирант

кафедра Материалов микро-, опто- и наноэлектроники

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lgvelisiani@yandex.ru

Рассмотрены процесс выращивания и свойства монокристаллов твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Построена математическая модель процесса с учетом радиационного теплообмена. Получено аналитическое выражение для расчета угловых коэффициентов в различных геометрических конфигурациях с осевой симметрией.

The growth process and properties of CdZnTe single crystals of solid solutions was considered. A mathematical model of the process was built taking into account radiative heat transfer. An analytic form for calculating the view factor in different geometric configurations with axial symmetry was obtained.

Ключевые слова: твердые растворы CdZnTe, вертикальная направленная кристаллизация, радиационный теплообмен, угловой коэффициент.

Key words: solid solutions, CdZnTe, vertical crystal growth, radiative heat transfer, view factor.

Полупроводниковые соединения A^2B^6 и твердые растворы на их основе занимают особое место в современной микро- и оптоэлектронике, что связано с их уникальными свойствами. Широкозонные представители этого класса материалов – CdTe и твердые растворы состава $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ ($x=0.04$ и $x=0.1$) используются для создания детекторов рентгеновского и γ – излучений с достаточно высокими разрешением и скоростью счета при температурах, близких к комнатной [1, 2]. Они применяются в атомной промышленности, медицине и космических исследованиях [3–6], в качестве подложечного материала при изготовлении эпитаксиальных слоев узкозонных твердых растворов CdHgTe [7]. Последние являются основным материалом для производства ИК–фотоприемников, работающих в спектральном диапазоне 8 – 14 мкм.

Среди различных методов выращивания кристаллов CdZnTe, использующихся в промышленности, наиболее распространенным является вертикальная направленная кристаллизация (ВНК) в герметичной кварцевой ампуле.

CdTe и твердые растворы $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ обладают рядом неблагоприятных физико-химических и тепловых свойств, в частности, низкой теплопроводностью, значительной скрытой теплотой плавления. Аппаратурное оформление метода ВНК позволяет достаточно точно управлять фронтом кристаллизации, эффективно управлять стехиометрией и давлением паров компонент. В свою очередь, компьютерное моделирование является эффективным методом изучения процессов кристаллизации. Проведение численных экспериментов позволяет выявить влияние физико-химических параметров материала, конструктивных особенностей установки на параметры процесса выращивания с целью оптимизации режимов выращивания и получения монокристаллов достаточно больших размеров с заданными элект-

рофизическими, оптическими и структурными свойствами.

Исследованию выращивания твердых растворов $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ методом ВНК с использованием методов математического моделирования посвящены работы [8–14]. Изучено влияние интенсивности теплоотвода со дна кварцевой ампулы и толщины ее графитового покрытия на сегрегацию ZnTe [8], рассмотрено влияние температурных режимов нагрева на форму поверхности фронта кристаллизации [9]. Авторы [9] отмечают, что форма изотермы кристаллизации оказывает непосредственное влияние на распределение примеси в растущем кристалле и на его структуру. Описаны различные модели выращивания указанных монокристаллов: модель на основе коммерческого программного комплекса Fluent – для многозонной печи высокого давления предложена [10]; модель, учитывающая ускоренное вращение тигля (расчеты проводили конечно-разностным методом, принимая во внимание распределение температур, потоков расплава, радиальную и осевую сегрегацию CdTe) [11]; тепловая модель для экспериментальной установки с учетом конвективного теплообмена в расплаве (конечно-разностный метод в переменных функциях тока–вихрь) [12]. Исследована кривизна фронта кристаллизации в зависимости от параметров процесса ВНК. В [13, 14] рассмотрена модель процесса ВНК для CdTe (программа Fluent) и изучено влияние геометрической конфигурации и покрытия ампулы на кривизну поверхности фронта кристаллизации.

При ВНК твердых растворов $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ важную роль играют процессы теплообмена, т.к. кривизна поверхности фронта кристаллизации и возникающие термонапряжения оказывают существенное влияние на образование дефектов кристаллической решетки [15–17]. Из-за достаточно высоких температур процесса

(~1100°C) теплообмен между стенками печи и ампулы носит преимущественно радиационный характер. Однако расчет радиационного теплообмена представляет собой нетривиальную задачу. В литературе [18] обсуждается приближенная постановка задачи радиационного теплообмена между непрозрачной ампулой и стенками печи с типовыми угловыми коэффициентами, взятыми из монографии [19], и точная постановка задачи радиационного теплообмена в установках, предназначенных для выращивания монокристаллов по методу Чохральского [20].

Целью данной работы является построение модели процесса вертикальной направленной кристаллизации монокристаллов $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ с учетом уравнений радиационного теплообмена и геометрических особенностей конкретной установки.

Методика эксперимента

Температурный профиль процесса ВНК состоит из зоны расплава, предназначенной для расплавления и перегрева исходной загрузки, зоны осевого градиента температуры вблизи температуры кристаллизации расплава и нижней зоны (рис. 1). Он позволяет воздействовать на температуру по высоте зоны расплава и на величину осевого градиента температуры вблизи температуры кристаллизации расплава, а также регулировать теплообмен ампулы с окружающей средой в ходе перемещения ампулы и последующего охлаждения закристаллизованного слитка.

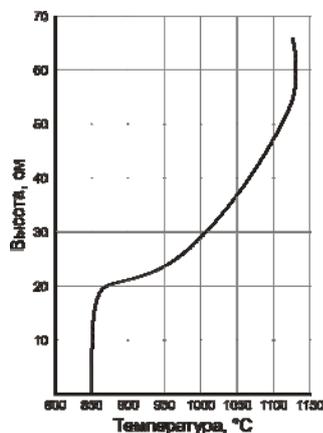


Рис. 1. Температурный профиль нагревателя печи.

Конструкция печи на основе тепловых блоков, реализующая данный температурный профиль, схематично представлена на рис. 2. Пер-

вые два блока представляют собой два последовательно расположенных друг над другом электрических нагревателя, помещенных в один теплоизоляционный кожух. Верхний нагреватель предназначен для создания изотермической зоны, нижний нагреватель и отдельные тепловые блоки – для формирования зоны осевого градиента температур и подпорной зоны. Управление выделяемой мощностью в нагревателе осуществляется регулирующими терморпарами, контроль распределения температур по высоте теплового узла – контрольными терморпарами.

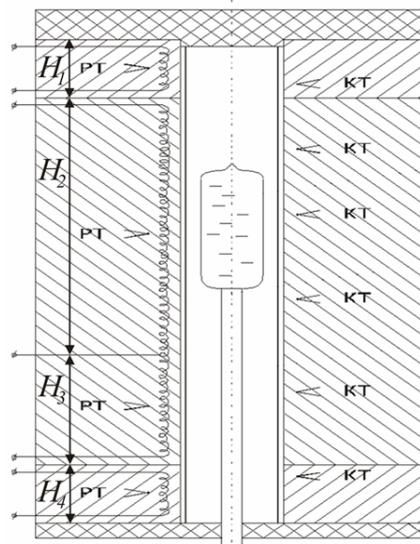


Рис. 2. Схематическое изображение тепловой установки: РТ – регулирующие терморпары; КТ – контрольные терморпары.

В табл. 1 приведены вариации геометрических параметров печи и скорости вытягивания ампулы.

Теплофизические характеристики в литературе представлены преимущественно для соединения $CdTe$. Что касается твердых растворов $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$, то для них преимущественно известны результаты исследований необходимых фрагментов Р–Т–Х диаграммы состояния, и прежде всего – температуры кристаллизации и парциальные давления паров кадмия и теллура [21–23]. Значения теплофизических констант принимаются равными значениям для теллурида кадмия. В табл. 2, 3 приведены теплофизические характеристики для монокристаллов $CdTe$, $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ и материала ампулы.

Таблица 1. Геометрические параметры установки.

Параметр	Значение	Описание
$R_a, мм$	25 – 50	Радиус ампулы
$H_a, мм$	140	Высота ампулы
$d_a, мм$	2.5 – 3.5	Толщина стенки ампулы
$R_b, мм$	50 – 100	Внутренний радиус печи
$H_b, мм$	600 – 1200	Высота печи
$V, мм/час$	1 – 2	Скорость вытягивания

Таблица 2. Теплофизические характеристики для $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$.

Параметр	Описание	Значение
$\rho_s, кг \cdot м^{-3}$	Плотность кристалла	5680 [3, 14]
		5701 [24]
$\rho_m, кг \cdot м^{-3}$	Плотность расплава	5680 [3, 14]
		5692 [24]
$k_s, Вт \cdot К^{-1} \cdot м^{-1}$	Теплопроводность кристалла	0.907 [3]
		1.5 [14]
$k_m, Вт \cdot К^{-1} \cdot м^{-1}$	Теплопроводность расплава	1.085 [3]
		3 [14]
$C_{ps}, Дж \cdot К^{-1} \cdot кг^{-1}$	Теплоемкость кристалла	159 [3, 14]
$C_{pm}, Дж \cdot К^{-1} \cdot кг^{-1}$	Теплоемкость расплава	187 [3, 14]
$T_m, К$	Температура кристаллизации	1365 при $x=0$ [3, 14]
$\Delta H, Дж \cdot кг^{-1}$	Тепловой эффект кристаллизации	209200 [3]
$\eta, Па \cdot с$	Вязкость	$2.36 \cdot 10^{-3}$ [3]; $2.5 \cdot 10^{-3}$ [14]

Таблица 3. Теплофизические данные для материала ампулы.

Параметр	Описание	Значение
$\rho_{Si}, кг/м^3$	Плотность кварца	2200 [3]
$k_{Si}, Вт \cdot К^{-1} \cdot м^{-1}$	Теплопроводность кварца	2.8 [3, 14]
$C_{Si}, Дж \cdot К^{-1} \cdot кг^{-1}$	Теплоемкость кварца	770 [3, 14]
ϵ_{Si}	Степень черноты кварца	0.3 [3]; 0.34 [14]

Математическая модель

Математическая модель процесса ВНК состоит из уравнений гидродинамики, тепло- и массопереноса и граничных условий, включающих уравнения радиационного теплообмена.

- Уравнения теплопереноса.

Уравнение гидродинамики Навье-Стокса для описания движения расплава в переменном поле температур (приближение Буссинеска):

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} + \nabla p - \nabla \cdot \eta (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T) = \rho \beta_T \Delta T \vec{g} \quad (1)$$

уравнение несжимаемости:

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (2)$$

уравнения теплопереноса в расплаве, кристалле и ампуле:

$$(\rho C_p) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \cdot \nabla T + (\rho C_p) \cdot \vec{u} T) = 0 \quad (3)$$

уравнение массопереноса в расплаве:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{u} \nabla c = D \Delta c \quad (4)$$

где \vec{u} – вектор скорости; β_T – коэффициент температурного расширения; ρ – плотность материала; p – давление; η – вязкость; \vec{g} – ускорение свободного падения; k – коэффициент теплопроводности; c – концентрация $ZnTe$; D – коэффициент диффузии.

- Граничные условия.

Граничные условия на фронте кристалли-

зации:

$$k_s \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_s = k_l \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_l + \rho_l \Delta H \vec{V} \cdot \vec{n}, \quad (5)$$

$$-D \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_l = (1 - k_0) c \vec{V} \cdot \vec{n}, \quad (6)$$

где ΔH – тепловой эффект кристаллизации; k_s – коэффициент теплопроводности в кристалле; k_l – коэффициент теплопроводности в расплаве; \vec{V} – скорость движения границы раздела фаз; k_0 – равновесный коэффициент распределения; \vec{n} – единичный вектор нормали к поверхности границы раздела фаз.

Граничные условия на боковой поверхности ампулы:

$$k_a \frac{\partial T}{\partial n} = q, \quad (7)$$

где k_a – коэффициент теплопроводности ампулы; $q = q_o(M) - q_i(M)$ – разность отраженного и падающего тепловых потоков, учитывающих радиационный теплообмен.

Уравнения радиационного теплообмена.

Собственное излучение элемента поверхности с координатой M равно:

$$q_e(M) = \epsilon \sigma T^4 \quad (8)$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана; ϵ – степень черноты; T – температура. Падающий тепловой поток $q_i(M)$ на рассматриваемый эле-

мент поверхности как поглощается телом $q_a(M) = \varepsilon q_i(M)$, так и отражается: $q_r(M) = (1 - \varepsilon)q_i(M)$. Поэтому суммарное исходящее из точки M излучение равно:

$$q_o(M) = q_e(M) + q_r(M) = \varepsilon \sigma T^4 + (1 - \varepsilon)q_i(M) \quad (9)$$

Для выражения падающего излучения запишем теплообмен между двумя элементарными площадками dS и dS^* [20]:

$$q_i(M) = F(M, M^*) \cdot q_o(M^*) \quad (10)$$

Здесь

$$F(M, M^*) = - \frac{[\vec{r} \cdot \vec{h}] \cdot [\vec{r} \cdot \vec{h}^*]}{\pi [\vec{r} \cdot \vec{r}]^2} = - \frac{\cos \beta \cos \beta^*}{\pi r^2} -$$

угловой коэффициент, β, β^* – углы между вектором \vec{r} и нормальными \vec{h} и \vec{h}^* (рис. 3).

$$F(M, M^*) = - \frac{[n_x(x^* - x) + n_y(y^* - y) + n_z(z^* - z)] \cdot [n_x^*(x^* - x) + n_y^*(y^* - y) + n_z^*(z^* - z)]}{\pi [(x^* - x)^2 + (y^* - y)^2 + (z^* - z)^2]^{\frac{3}{2}}} \quad (11)$$

Падающее излучение выражается как суммарное излучение со всех площадок dS^* , из которых виден элемент dS :

$$q_i(M) = \int F(M, M^*) q_o(M^*) dS^* \quad (12)$$

Учитывая осевую симметрию нашей задачи (рис. 2), интеграл (12) целесообразно вычислять в цилиндрической системе координат, положив:

$$\begin{aligned} x &= r \cdot \cos \theta^*; & y &= r \cdot \sin \theta^*; & z &= z; \\ \vec{h} &= (\cos \varphi, 0, \sin \varphi); \\ \vec{h}^* &= (\cos \varphi' \cos \theta^*, \cos \varphi' \sin \theta^*, \sin \varphi'); \\ \vec{r} &= (r' \cos \theta^* - r, r' \sin \theta^*, z' - z); \\ dS^* &= r \cdot d\theta^* \cdot ds' \quad (\text{см. рис. 4}); \\ q_i(M) &= \iint F(M, M^*) \cdot q_o(M^*) \cdot r \cdot d\theta^* dl' \end{aligned} \quad (13)$$

или

$$q_i(M) = \int r \cdot F_c(M, M') \cdot q_o(M') \cdot dl',$$

$$F_c(M, M') = - \frac{2}{\pi} \int_0^{\theta_{\max}} F(\theta^*) d\theta^* = - \frac{2}{\pi} \left(A \theta_{\max} + B \arctan \left(\sqrt{\frac{a-b}{a+b}} \tan \frac{\theta_{\max}}{2} \right) + C \frac{\sin \theta_{\max}}{a + b \cos \theta_{\max}} \right) \quad (15)$$

$$A = \frac{b'b''}{b^2}, B = -2 \frac{a^3b'b'' - 2ab^2b'b'' - ab^2a'a'' + b^3b'a'' + b^3a'b''}{b^2(a^2 - b^2)^{\frac{3}{2}}},$$

$$C = \frac{abb'a'' + aba'b'' - a^2b'b'' - b^2a'a''}{b(a^2 - b^2)}.$$

Угловой коэффициент входит в интегральное уравнение радиационного теплообмена [20]:

$$\begin{aligned} \sigma T^4(M) - \frac{1}{\varepsilon} q(M) &= \\ &= \sigma \int F_c(M, M') T^4(M') r dl - \\ &- \int F_c(M, M') \frac{1 - \varepsilon(M')}{\varepsilon(M')} q(M') r dl \end{aligned} \quad (16)$$

Совместно с уравнениями (1 – 4) и граничными условиями (5 – 7) оно образует полную математическую модель процесса ВНК. В случае $\varepsilon(M') = 1$ решение уравнения (16) сводится к определению

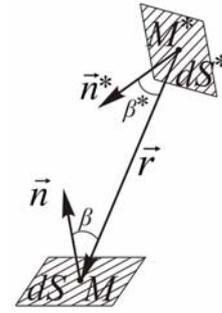


Рис. 3. Конфигурация в теплообмене между двумя элементами поверхностей.

Раскрывая скалярные произведения векторов $\vec{r} = (x^* - x, y^* - y, z^* - z)$ и $\vec{h} = (n_x, n_y, n_z)$, угловой коэффициент можно представить в координатном виде:

где $F_c(M, M') = 2 \int_0^{\theta_{\max}} F(M, M^*) d\theta^*$, здесь θ_{\max} – максимальный угол видимости: при $\theta > \theta_{\max}$ площадки dS^* и dS не видят друг друга. После подстановки угловой коэффициент $F(M, M^*)$ равен:

$$F(M, M^*) = F(\theta^*) = - \frac{1}{\pi} \frac{(a' + b' \cos \theta^*) \cdot (a'' + b'' \cos \theta^*)}{(a + b \cos \theta^*)^2} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} a' &= (z' - z) \sin \varphi - r \cos \varphi; & b' &= r' \cos \varphi; \\ a'' &= r' \cos \varphi' + (z' - z) \sin \varphi'; & b'' &= -r \cos \varphi'; \\ a &= r'^2 + r^2 + (z' - z)^2; & b &= -2rr'. \end{aligned}$$

Интегрируя (14), получим аналитическое выражение углового коэффициента для задач с осевой симметрией:

углов видимости θ_{\max} и вычислению интеграла (13) с учетом всех вариантов взаимного расположения точек M и M' на ампуле и нагревателе (рис. 4).

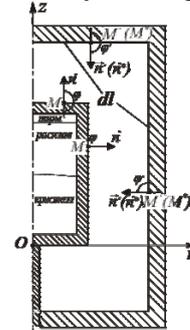


Рис. 4. Схематичное изображение ампулы и стенок печи.

Заключение

Проанализированы известные математичес-

кие модели процесса вертикальной направленной кристаллизации монокристаллов твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и сделан вывод, что для расчета формы поверхности фронта кристаллизации и теплового поля внутри кристалла необходимо учитывать радиационный характер теплообмена в установке с учетом её геометрических особенностей. Рассмотрена гео-

метрия установки для выращивания монокристаллов и предложена математическая модель процесса с учетом указанных факторов.

Выражаю благодарность в.н.с. Л.Б. Берлинеру (кафедра ММОНЭ, МИТХТ) и с.н.с. Н.И. Шматову (ФГУП «Гиредмет») за полезное обсуждение и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Возможное применение спектрометров гамма-излучения на основе CdZnTe-детекторов / А. В. Бушуев [и др.] // Атомная энергия. – 2002. – Т. 92, вып. 5. – С. 371–375.
2. Eisen, Y. CdTe and CdZnTe materials for room-temperature X-ray and gamma ray detectors / Y. Eisen, A. Shor // Journal of Crystal Growth. – 1998. – Vol. 184-185. – P. 1302–1312.
3. Kuppuraao, S. Designing thermal environments to promote convex interface shapes during the vertical Bridgman growth of cadmium zinc telluride / S. Kuppuraao, J.J. Derby // Journal of Crystal Growth. – 1995. – Vol. 155, issues 1-2. – P. 93–102.
4. Kuppuraao, S. Modeling the vertical Bridgman growth of cadmium zinc telluride. I. Quasi-steady analysis of heat transfer and convection / S. Kuppuraao, S. Brandon, J.J. Derby // Journal of Crystal Growth. – 1997. – Vol. 155, issues 3-4. – P. 350–360.
5. Numerical methods for industrial vertical Bridgman growth of (Cd,Zn)Te / K. Lin [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2002. – Vol. 237-239, part 3. – P. 1736–1740.
6. Effect of steady crucible rotation on segregation in high-pressure vertical Bridgman growth of cadmium zinc telluride / A. Yeckel [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 203, issues 1-2. – P. 87–102.
7. Твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ – материал для подложек эпитаксиальных структур $Hg_{1-x}Cd_xTe$ / . Н. И. Шматов [и др.] // Материалы электронной техники. – 2006. – № 3. – С. 28–32.
8. Investigation of artificial forced cooling in the Bridgman crystal growth of cadmium zinc telluride / J. Liu [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2007. – Vol. 36, № 8. – P. 971–980.
9. Марченко, М. П. Численное исследование влияния внешних температурных полей на форму границы раздела фаз в процессе выращивания монокристаллов методом вертикальной направленной кристаллизации / М. П. Марченко, А. С. Сенченков // Математическое моделирование. – 1992. – Т. 4, № 4. – С. 35–43.
10. Reed, M. D. Computational modeling of heat transport in a multi-zone high-pressure vertical electro-dynamic gradient CdZnTe furnace / M. D. Reed, Cs. Szeles, S. E. Cameron // Journal of Crystal Growth. – 2006. – Vol. 289, issue 2. – P. 494–501.
11. Liu, X. Numerical analysis of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystal growth by the vertical Bridgman method using the accelerated crucible rotation technique / X. Liu, W. Jie, Y. Zhou // Journal of Crystal Growth. – 2000. – Vol. 219, issues 1-2. – P. 22–31.
12. Numeric simulation of vertical Bridgman growth of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ melts / V. M. Lakeenkov [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 197. – P. 443–448.
13. Martinez-Tomas, C. CdTe crystal growth process by the Bridgman method: numerical simulation / C. Martinez-Tomas, V. Munoz // Journal of Crystal Growth. – 2001. – Vol. 222, issue 3. – P. 435–451.
14. Martinez-Tomas, C. Heat transfer simulation in a vertical Bridgman CdTe growth configuration / C. Martinez-Tomas, V. Munoz, R. Triboulet // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 197, issue 3. – P. 435–442.
15. Расчет термонапряженного состояния и взаимодействия собственных точечных дефектов в бездислокационных монокристаллах кремния / Н. А. Вереzub [и др.] // Материалы электронной техники – 2001. – № 2. – С. 52–57.
16. Вереzub, Н.А. Влияние «тигельного» экрана на тепловое поле и распределение ростовых микродефектов в монокристаллах кремния диаметром 200мм / Н. А. Вереzub, М. Г. Мильвидский, А. И. Простомолотов // Материаловедение и технология. Полупроводники. – 2004. – С. 17–21.
17. Edwards, K. Understanding horizontal Bridgman shelf growth of cadmium telluride and cadmium zinc telluride. II Thermoelastic stresses / K. Edwards, J.J. Derby // Journal of Crystal Growth. – 1997. – Vol. 197, issues 1-2. – P. 133–143.
18. Марченко, М. П. Краевые условия теплообмена излучением в процессах выращивания монокристаллов в ампулах. Ч. 1. Непрозрачная ампула / М. П. Марченко, И. В. Фрязинов // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 1997. – Т. 37, № 9. – С. 1143–1152.
19. Зигель, Р. Теплообмен излучением / Р. Зигель, Дж. Хауэлл : под ред. Б. А. Хрусталева. – М. : Мир, 1975. – 934 с.
20. Global modeling of heat transfer in crystal growth furnaces / F. Dupret [et al.] // International Journal of Heat Mass Transfer. – 1990. – Vol. 33, № 9. – P. 1849–1871.
21. Greenberg, J. H. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth / J. H. Greenberg // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 197. – P. 406–412.
22. Vapour pressure investigation of CdZnTe / V. N. Guskov [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2004. – Vol. 371, issues 1-2. – P. 118–121.
23. Nipan, G. D. P-T-X-Y phase diagram of the CdZnTe system / G. D. Nipan // Journal of alloys and compounds. – 2004. – Vol. 371, issues 1-2. – P. 160–163.
24. Glazov, V. M. Volumetric effects of ZnTe, CdTe and HgTe compounds at melting and subsequent heating / V. M. Glazov, L. M. Pavlova // Scandinavian Journal of Metallurgy. – 2001. – Vol. 30. – P. 379–387.