

碲溶剂法生长碲镉汞晶体的数值模拟

刘家璐 张廷庆 罗宏伟 严北平

(西安电子科技大学微电子研究所, 西安 710071)

郎维和 张宝峰

(电子工业部第 11 研究所, 北京 100015)

(1997 年 5 月 26 日收到; 1997 年 9 月 9 日收到修改稿)

提出了碲溶剂法在稳态条件下生长碲镉汞晶体的理论模型. 该模型利用与时间相关的一维物质扩散方程组, 熔区自由边界通过相图来确定. 采用有限差分法完成了组分 $x=0.2$ 的长波碲镉汞晶体生长过程的数值模拟. 讨论了液相区温度场分布、加热器移动速度、液相区长度和生长界面温度对生长碲镉汞晶体轴向组分的影响. 模拟结果与实验结果相符.

PACC: 6150C; 8110D

1 引 言

碲镉汞 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT)晶体材料自 Lason 等于 1958 年发现以来, 已有近 40 年的历史. 由于该材料的禁带宽度随单晶组分 x 值的变化而变化, 对应的单晶材料可做出响应波长 1—30 μm 甚至更长的红外探测器, 特别是 1—3, 3—5 和 8—14 μm 三个重要红外波段, 因此它是一种非常重要的红外探测器材料. 如何有效地控制生长单晶材料的组分, 优化工艺条件, 制备出大面积组分均匀的单晶材料, 从而满足红外探测器特别是红外焦平面阵列的要求, 是当前碲镉汞材料的研究重点.

当前, 国内在生长碲镉汞晶体的多种方法中, 碲溶剂法以具有生长温度低、汞压较低、固-液界面较平坦及设备简单等优点而居重要地位. 但该方法仍存在较高的汞压, 且生长周期长, 使得从实验上优化长晶工艺条件、改善单晶质量相当困难. 数值模拟为研究碲镉汞晶体生长过程, 优化长晶工艺条件, 减少实验的盲目性提供了可能. 碲镉汞材料是一种三元化合物, 生长机理十分复杂, 有关数值模拟方面的研究工作尚不多见. 我们在参考 Sell 等^[1]建立的砷镓铟晶体生长理论模型的基础上, 提出了适合于碲溶剂法碲镉汞晶体生长的理论模型, 采用有限差分方法完成了组分 $x=0.2$ 的长波碲镉汞晶体生长的数值模拟, 并优化了晶体生长工艺. 模拟结果与实验结果相符.

2 碲溶剂法的基本原理

碲溶剂法是以垂直区熔法为基础加碲作溶剂的一种晶体生长方法, 其生长装置如图

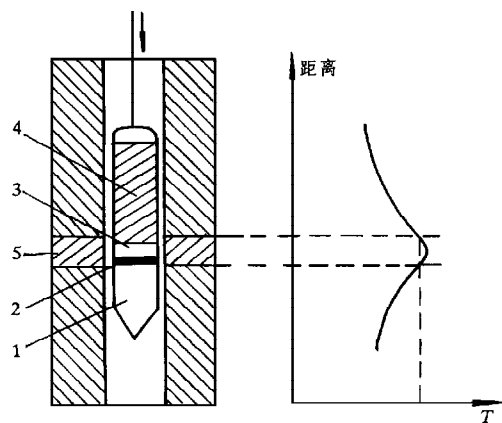


图1 碲溶剂法生长装置示意图 1 为生长出的晶体；
2 为液区；3 为空区；4 为多晶锭；5 为熔区炉

1 所示。

碲溶剂法碲镉汞晶体生长过程如图2所示。晶体生长时，首先将装有碲镉汞多晶锭和适量碲的安瓿的尖端放在炉膛的高温区中，如图2(a)所示。因为碲的熔点较低，约为 540°C ，因此首先熔化，在安瓿的尖端部分形成一个碲的熔区。此时位于上部的多晶锭，由于汞的逸出而使得平衡气体压强比碲熔区高得多，多晶锭表层逸出的汞便进入空区，并通过空区向碲熔区中扩散。这样，多晶锭表层碲过剩，致使其熔点显著降低，多晶锭表层化为雾状脱落，经过空区而达到液区。加热器在安瓿尖端稳定一段时间后，下部液区与上部多晶锭表面之间

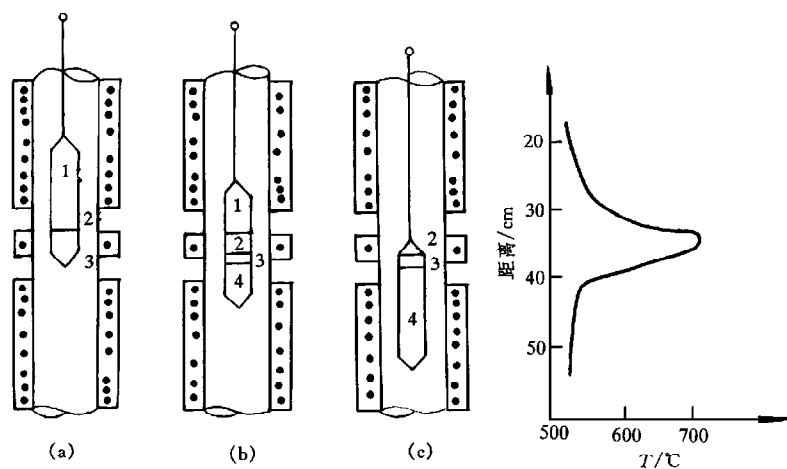


图2 碲溶剂法碲镉汞晶体生长过程示意图 1 为多晶锭；2 为空区；
3 为熔区；4 为 HgCdTe 晶体

的汞蒸气压将达到平衡，碲熔区中的温度和各种组分的浓度也将达到一个稳定的分布。然后加热器以恒定的、非常低的速度 ($2-4 \text{ mm/d}$) 向上移动，熔区的下液面即生长界面的温度降低，当达到凝固点温度时，在尖端首先成核而开始长晶，如图2(b)所示。此时，作为溶剂的多余的碲被排斥在液区中，从而增强了液区吸收汞蒸气的能力。随着单晶的生长，液区中的汞、镉原子不断进入固相单晶中，造成了汞、镉在液区中有一定的浓度梯度，这样，多晶锭中的汞、镉原子就可通过液区扩散到生长界面，形成一个稳态的生长过程。随着加热器的移动，上部的多晶锭不断熔化，下部的单晶不断生长，直到安瓿全部通过炉区，晶体生长过程结束，如图2(c)所示。

3 理论模型

在碲镉汞晶体生长过程中,由于加热器移动速度和晶体生长速度都非常缓慢,物质在空区(气相)中的扩散速率远远大于在液相和固相中的扩散速率,空区中各种元素的含量将受到多晶料的配比和温度的限制而恒定于一定的化学配比,因此可以把空区与多晶锭统一看成具有多晶料配比 x 值的固相区.这样便得到如图 3 所示的碲溶剂法碲镉汞晶体的生长模型.

在晶体生长过程中,由于加热器温度分布相对于液相区位置发生位移,从而在生长界面和熔解界面之间产生了一定的温度差.这就造成了液相区中各种组分的浓度梯度,物质分子就会从高浓度处向低浓度处扩散.对于 Hg, Cd 在 Te(碲)溶剂中扩散,其输运方程如下:

$$\frac{\partial x_{\text{Hg}}^1}{\partial t} = D_{\text{Hg}} \frac{\partial^2 x_{\text{Hg}}^1}{\partial z^2} + V_w(t) \frac{\partial x_{\text{Hg}}^1}{\partial z}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial x_{\text{Cd}}^1}{\partial t} = D_{\text{Cd}} \frac{\partial^2 x_{\text{Cd}}^1}{\partial z^2} + V_w(t) \frac{\partial x_{\text{Cd}}^1}{\partial z}, \quad (2)$$

式中 x_{Hg}^1 和 x_{Cd}^1 分别为液相区中 Hg 和 Cd 的摩尔分数, D_{Hg} 和 D_{Cd} 分别为 Hg 和 Cd 在 Te

中的扩散系数, t 为时间坐标, z 为空间坐标, V_w 为生长速度.由于 V_w 为偏微分扩散方程解的一部分,所以这是一个非线性问题.

液相区的热边界条件是由加热器的温度分布和移动速度所限定的.假定在加热器的参考系统内温度分布是稳定的,但在生长界面,由于长晶过程初始阶段的不稳定性及生成单晶的组分变化,其温度是变化的,因此生长界面的热边界条件由下式给出:

$$\frac{dT_w}{dt} = -G_w(V_H - V_w(t)), \quad (3)$$

式中 T_w 为生长界面的温度, G_w 为生长界面的温度梯度, V_H 为加热器的移动速度.

类似地,可将熔解界面的热边界条件写成

$$\frac{dT_A}{dt} = -G_A(V_H - V_A(t)),$$

式中 T_A 和 G_A 分别为熔解界面的温度和温度梯度.由于考虑的多晶锭组分为 0.2, 其熔点就限制了界面处温度的变化,故近似认为熔解界面的温度恒等于富 Te 的 $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ 多晶料的熔点,这样多晶料的熔解速度也就恒等于加热器的移动速度 V_H , 即

$$T_A = 705.7^\circ\text{C}, \quad (4)$$

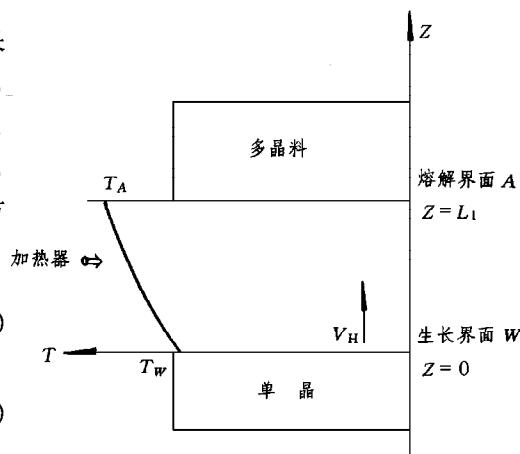


图 3 碲溶剂法碲镉汞晶体生长模型

$$V_A = V_H. \quad (5)$$

这种近似一方面不会引起大的计算误差,另一方面也可以把一个双自由边界问题简化为一个单自由边界问题,降低了数值求解的复杂性.

方程(1)和(2)的浓度边界条件由界面处的物质流密度条件和相图所限定,即流向界面的物质流密度应等于离开界面进入固体中的物质流密度,即

$$V_W x^l + D \frac{dx^l}{dz} \Big|_{z=0} = V_W x^s.$$

对于 Hg 和 Cd, 有

$$D_{\text{Hg}} \frac{dx_{\text{Hg}}^l}{dz} \Big|_{z=0} = V_W (x_{\text{Hg}}^s - x_{\text{Hg}}^l),$$

$$D_{\text{Cd}} \frac{dx_{\text{Cd}}^l}{dz} \Big|_{z=0} = V_W (x_{\text{Cd}}^s - x_{\text{Cd}}^l).$$

两式左右相除, 得

$$\frac{x_{\text{Cd}}^s - x_{\text{Cd}}^l}{x_{\text{Hg}}^s - x_{\text{Hg}}^l} = \frac{D_{\text{Cd}} \frac{\partial x_{\text{Cd}}^l}{\partial z} \Big|_{z=0}}{D_{\text{Hg}} \frac{\partial x_{\text{Hg}}^l}{\partial z} \Big|_{z=0}}.$$

分子分母同除以 $x_{\text{Te}}^s = 1/2$, 并考虑到 $x_{\text{Cd}}^s / x_{\text{Te}}^s = x^s$, 及 $x_{\text{Hg}}^s / x_{\text{Te}}^s = 1 - x^s$, 则有

$$\frac{x^s - 2x_{\text{Cd}}^l}{1 - x^s - 2x_{\text{Hg}}^l} = \frac{D_{\text{Cd}} \frac{\partial x_{\text{Cd}}^l}{\partial z} \Big|_{z=0}}{D_{\text{Hg}} \frac{\partial x_{\text{Hg}}^l}{\partial z} \Big|_{z=0}}.$$

于是, 生长单晶组分的表达式为

$$x^s = \frac{2x_{\text{Cd}}^l D_{\text{Hg}} \frac{\partial x_{\text{Hg}}^l}{\partial z} \Big|_{z=0} + D_{\text{Cd}} \frac{\partial x_{\text{Cd}}^l}{\partial z} \Big|_{z=0} - 2x_{\text{Hg}}^l D_{\text{Cd}} \frac{\partial x_{\text{Cd}}^l}{\partial z} \Big|_{z=0}}{D_{\text{Hg}} \frac{\partial x_{\text{Hg}}^l}{\partial z} \Big|_{z=0} + D_{\text{Cd}} \frac{\partial x_{\text{Cd}}^l}{\partial z} \Big|_{z=0}}. \quad (6)$$

要解上述方程组, 必须用相图将固相多晶锭中的组分浓度与液相区中各组分的浓度及温度联系在一起, 即

$$x_{\text{Hg}}^l = (x_{\text{Hg}}^l, T), \quad (7)$$

$$x_{\text{Cd}}^l = (x_{\text{Cd}}^l, T). \quad (8)$$

Hg-Cd-Te 系统富碲角的相图如图 4 所示. 该图是采用 Brice^[2] 和 Harman^[3] 等的实验数据绘制的. 图中水平斜线是液相等温线, 纵向斜线是对应于长波 x 值为 0.195—0.215 及对应于短波 x 值为 0.265—0.285 的固相线. 这些固相线与液相等温线的各个交点, 给出在此等温线温度下与由固相线决定 x 值的固相 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 相平衡的液相组分.

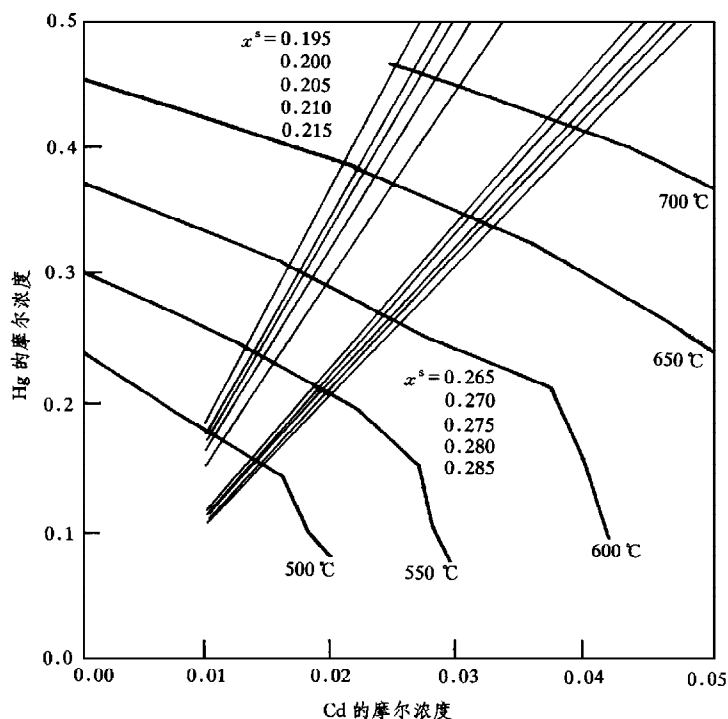


图4 Hg-Cd-Te 系统富碲角相图

4 数值模拟

从上述碲溶剂法碲镉汞晶体的生长模型可见, 输运方程是一个与时间相关的自由边界物质扩散方程, 是一个非线性的二阶偏微分方程, 用解析法是很难求解的. 由于该模型是一维模型, 不存在不规则边界问题, 所以选用有限差分法来求解.

由于晶体生长速度在初始阶段不等于加热器的移动速度, 造成了液相区的长度随时间而变化, 离散化时对应不同时刻的空间网格间距是不等的. 为了避免使问题复杂化, 时间步长取相等值, 以避免轴向空间上步长变化时造成不稳定性和不可预测性.

对方程(1)和(2), 轴向(z)采用中心差分格式, 时间(t)采用前向差分格式, 离散后的形式为

$$\frac{x_{m,n+1}^1 - x_{m,n}^1}{\Delta t} = D \frac{x_{m-1,n+1}^1 - 2x_{m,n+1}^1 + x_{m+1,n+1}^1}{(\Delta z)^2} + V_w \frac{x_{m+1,n+1}^1 - x_{m-1,n+1}^1}{2\Delta z}, \quad (9)$$

其中 $\Delta t = T/N$, $\Delta z = L/M$, N 为时间网格点数, M 为空间网格点数, T 为总的生长时间, L 为液区长度.

生长界面温度随生长速度变化的方程(3)用前向差分格式离散化为

$$\frac{T_{w_{n+1}} - T_{w_n}}{\Delta t} = -G_w(V_H - V_w). \quad (10)$$

计算 x^s 的方程(6)离散化为

$$x_n^s = \frac{2x_{Cd0,n}^I D_{Hg} \frac{x_{Hg1,n}^I - x_{Hg0,n}^I}{\Delta z} + D_{Cd} \frac{x_{Cd1,n}^I - x_{Cd0,n}^I}{\Delta z}}{D_{Hg} \frac{x_{Hg1,n}^I - x_{Hg0,n}^I}{\Delta z} + D_{Cd} \frac{x_{Cd1,n}^I - x_{Cd0,n}^I}{\Delta z}} - 2 \frac{x_{Hg0,n}^I D_{Cd} \frac{x_{Cd1,n}^I - x_{Cd0,n}^I}{\Delta z}}{D_{Hg} \frac{x_{Hg1,n}^I - x_{Hg0,n}^I}{\Delta z} + D_{Cd} \frac{x_{Cd1,n}^I - x_{Cd0,n}^I}{\Delta z}}. \quad (11)$$

模拟时,长波碲镉汞晶体生长工艺条件按实际拉晶工艺选择.对 $x=0.2$ 的多晶锭,液相区长度 $L_l=1.5$ cm,加热器移动速度 $V_H=0.35$ cm/d,生长界面初始温度 $T_w=665$ °C,熔解界面温度 $T_A=705.7$ °C, Hg 的扩散系数 $D_{Hg}=1 \times 10^{-5}$ cm²/s, Cd 的扩散系数 $D_{Cd}=6 \times 10^{-5}$ cm²/s.由此条件模拟出来的晶体轴向组分 $x^s(z)$ 的变化关系如图 5 所示.

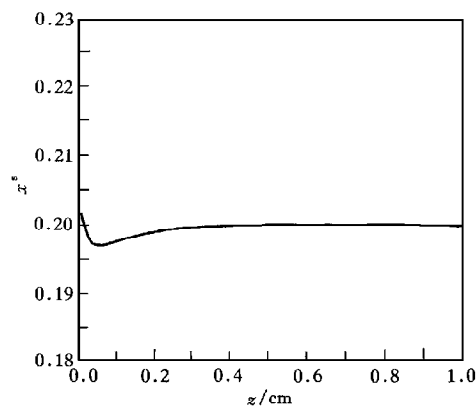


图 5 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 晶体轴向组分模拟结果 $x^I=0.20$, $V_H=0.35$ cm/d, $L_l=1.5$ cm, $T_w=665$ °C, $T_A=705.7$ °C

图 6 是实际的 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 晶体轴向组分的实测结果.比较图 5 和图 6 可以看出,模拟结果较好地反映了实际单晶组分的变化情况,即在经过一段初始的不稳定状态后,达到了一个较为稳定的状态.从图 5 还可看到,不稳定的初始阶段可以分成两个区域:Ⅰ区($z \leq 0.1$ cm),是由界面处汞和镉不同的扩散系数和浓度差所决定的;Ⅱ区($z \geq 0.1$ cm),界面处的热边界条件已接近稳态条件,故在这一段生长界面和熔解界面的温度差已达到一定值,对应的生长速度等于加热器移动速度,生长晶体的组分接近设定的多晶锭组分.模拟曲线并不能反映达到稳态条件后轴向组分出现的起伏

和涨落,这是因为单晶的生长周期很长(约 30 d),在生长过程中容易受到环境因素及一些偶然因素的影响,如环境温度变化、电压起伏、机械振动等,从而引起生长温度、液相区长度以及加热器移动速度等工艺参数的变化,导致生成晶体轴向组分或高或低.此外,若多晶锭在制备过程中混合不均匀,致使轴向组分 x 值不一致,即使工艺参数没有改变,稳定时生成的单晶组分也会发生变化.

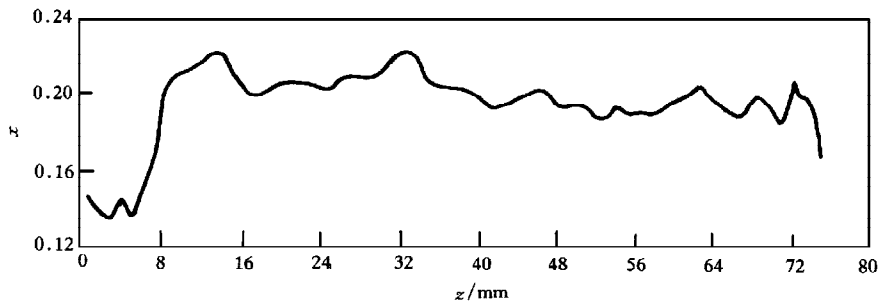


图 6 $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ 晶体轴向组分实测结果

5 讨 论

下面以组分为 $x^f=0.205$ 的多晶料为例,首先分别讨论液相区温度场分布、加热器移动速度、液相区长度、生长界面温度等因素对生成单晶轴向组分的影响,然后综合考虑这些因素的影响,优化工艺条件,以期生长出合乎要求的单晶。

图 7(a)是 5 种不同的液相区初始温度场分布,图 7(b)是对应这 5 种不同温度场分布的轴向组分模拟结果.可以看到,在初始阶段,由于温度场分布的不同,使得单晶的组分或

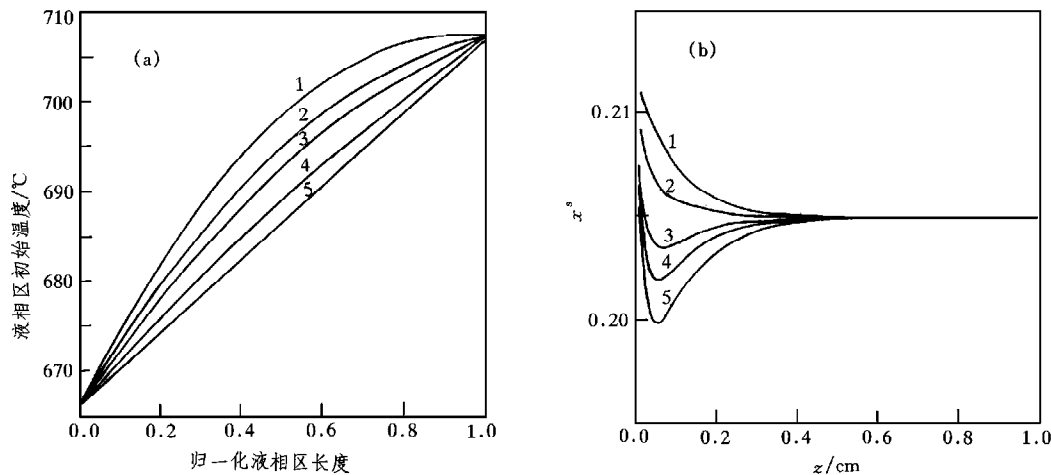


图 7 液相区温度场分布对生成 MCT 单晶轴向组分的影响 $x^f=0.205$, (a) 为 5 种不同的液相区初始温度场分布, (b) 为对应 5 种不同温度场分布的轴向组分模拟结果

大于稳定值,或小于稳定值.这是因为在相图作用下,液区中组分的浓度受液区中温度的控制,初始温度场分布不同,引起液区中汞、镉的组分分布也不一样,使得在达到稳态之前扩散到生长界面的汞、镉组分不一样,从而引起单晶组分的变化.但不同的温度场分布对达到稳态生长的单晶长度影响不大.比较这 5 种温度场分布下轴向组分的分布情况,可以看出,

选择合适的温度场分布可以增加可用的单晶长度. 图 7 中曲线 2 是最佳的温度场分布.

图 8(a) 是加热器移动速度与生成单晶组分的关系, 图 8(b) 是加热器几种不同移动速度下单晶轴向组分的变化情况. 可以看到, 在其他条件不变的情况下, 仅仅增加加热器的移动速度, 将使生成晶体的轴向组分减小. 加热器移动速度每增加 0.5 mm/d , 晶体组分将下降 0.8% . 这是因为在加热器移动速度较快时, 组分在液区中的扩散将跟不上晶体生长速度, 从而在生长界面前沿 (液相区一侧) 产生一个溶质耗尽层, 导致生成晶体的组分下降.

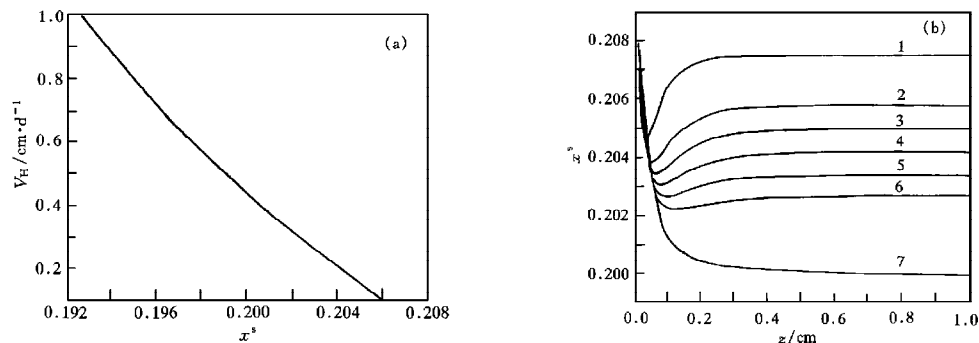


图 8 加热器移动速度对生成 MCT 单晶轴向组分的影响 (a) 为加热器移动速度与生成单晶组分的关系, (b) 为加热器几种不同移动速度下单晶轴向组分的模拟结果 ($x^f = 0.205$), 曲线 1—7 分别对应 V_H 为 $0.20, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.70 \text{ cm/d}$

图 9(a) 是液相区长度与生成单晶组分的关系, 图 9(b) 是几种不同液相区长度下单晶轴向组分的模拟结果. 很明显, 随着液相区长度的改变, 单晶轴向组分也发生了改变, 同时

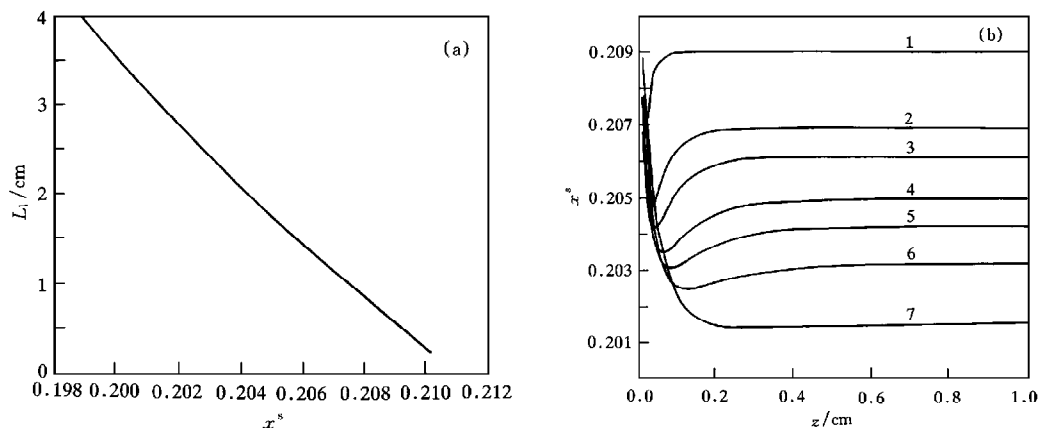


图 9 液相区长度对生成 MCT 单晶轴向组分的影响 $x^f = 0.205$, (a) 为液相区长度与生成单晶组分的关系, (b) 为几种不同液相区长度下单晶轴向组分的模拟结果, 曲线 1—7 分别对应 L_l 为 $0.5, 1.0, 1.2, 1.5, 1.7, 2.0, 2.5 \text{ cm}$

初始部分不均匀长度也发生了改变. 液相区长度增加, 将引起组分减小, 不均匀长度增加. 液相区长度较小时, 在同样的生长条件下, 组分由液相区上界面扩散到液相区下界面

花费的时间减少,达到稳态的时间就短,因而单晶不均匀长度减小.液相区长度与安瓿的直径、高温区宽度等密切相关,液相区过窄将使生成单晶的横向均匀性下降,因此液相区的长度要合理选择.

图 10(a)是生长界面初始温度与生成单晶组分的关系,图 10(b)是几种不同初始温度下轴向组分的变化情况.可以看到,生长界面的初始温度对生成单晶的组分影响最大,温度越高,组分越小.在其他条件不变情况下,温度每增加 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$,单晶组分下降 3% .碲溶剂法是在组分过冷的情况下进行的,过冷度的大小对生成单晶的组分有重要影响.温度越低,过冷度越大,生成单晶的组分越大.必须指出,生长界面的温度改变,必将引起液相区中的温度场分布、单晶生长速度、液相区长度的变化,对组分的扩散系数也有影响.因此,精确控制生长界面的温度,是生长出合乎要求的单晶的关键因素.

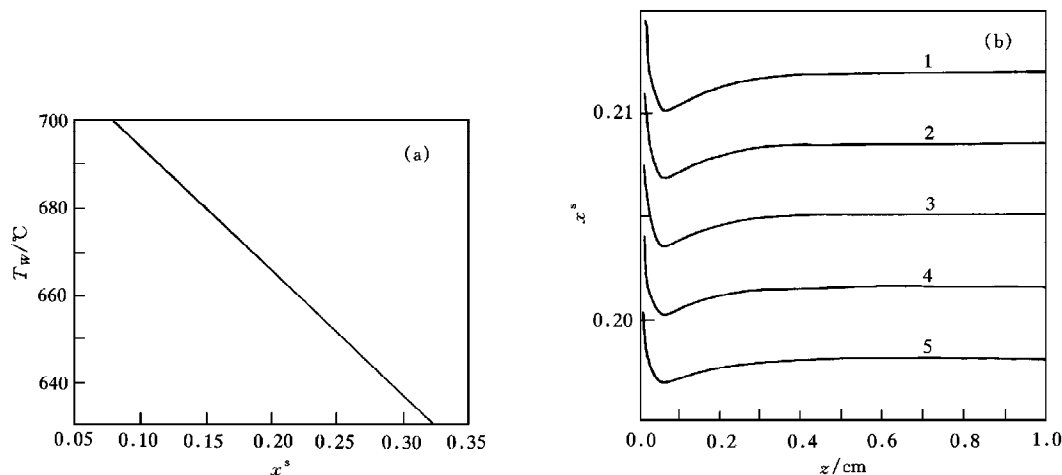


图 10 生长界面初始温度对生成 MCT 单晶轴向组分的影响 (a)为生长界面初始温度与生成单晶组分的关系, (b)为不同初始温度下轴向组分的模拟结果($x^l=0.205$),曲线 1—5 分别对应 T_w 为 664, 665, 666, 667, 668 $^{\circ}\text{C}$

以上分别讨论了液相区温度场分布、加热器移动速度、液相区长度以及生长界面温度对生成单晶组分的影响.可以看出,这些因素并不是孤立地起作用,而是相互作用、互相补偿的.因此在实际生长过程中,必须综合考虑这些因素的影响,合理地选取工艺参数,生长出合乎要求的单晶.

图 11 是在保持加热器移动速度不变的情况下,通过改变液相区长度和生长界面温度而得到的模拟结果.可以看出,在液相区长度改变时,通过改变相应的生长界面温度,可以保持生成单晶的组分不变;反之也一样.要想减小液相区长度以提高单晶的径向均匀性,但又不希望改变单晶的组分,就可以通过提高生长界面的温度来实现.

图 12 是保持生长界面温度不变而改变加热器移动速度和液相区长度的模拟结果.可以看出,要想在单晶组分不变的前提下提高加热器的移动速度,从而缩短生长周期,就可以通过减小液相区长度来实现.

图 13 是保持液相区长度不变而改变加热器移动速度和生长界面温度的模拟结果.可

以看出,通过降低生长界面温度,就可以在单晶组分不变的情况下提高晶体的生长速度.

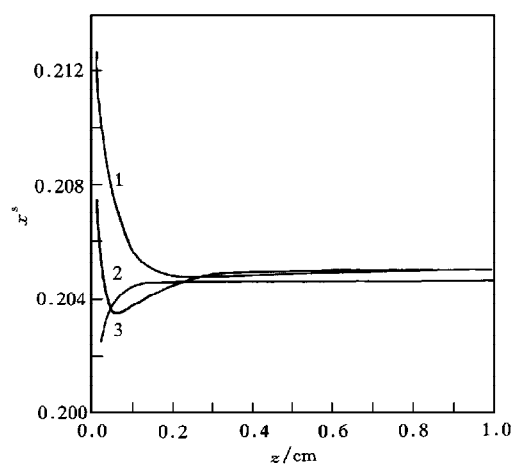


图 11 $V_H = 0.35$ cm/d 时, 调整 L_1 和 T_w 的模拟结果 $x^f = 0.205$. 曲线 1 为 $L_1 = 2.5$ cm, $T_w = 665$ °C; 曲线 2 为 $L_1 = 1.5$ cm, $T_w = 666$ °C; 曲线 3 为 $L_1 = 0.7$ cm, $T_w = 667$ °C

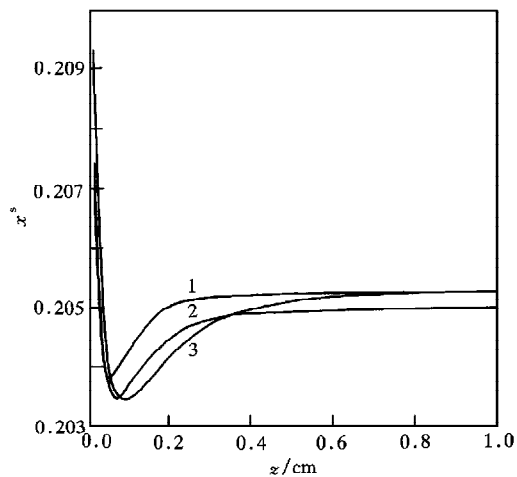


图 12 $T_w = 660$ °C 时, 调整 V_H 和 L_1 的模拟结果 $x^f = 0.205$. 曲线 1 为 $V_H = 0.50$ cm/d, $L_1 = 1.0$ cm; 曲线 2 为 $V_H = 0.35$ cm/d, $L_1 = 1.5$ cm; 曲线 3 为 $V_H = 0.20$ cm/d, $L_1 = 2.5$ cm

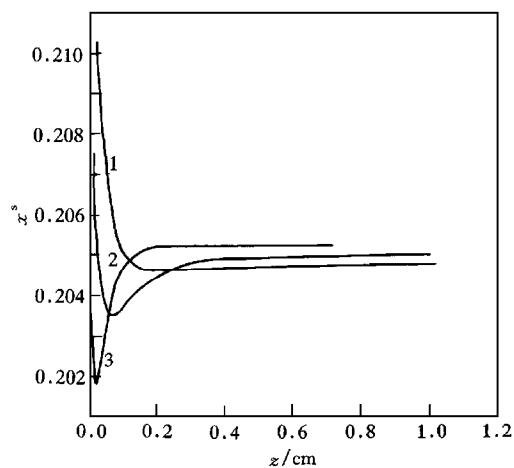


图 13 $L_1 = 1.5$ cm 时, 调整 T_w 和 V_H 的模拟结果 $x^f = 0.205$. 曲线 1 为 $T_w = 665$ °C, $V_H = 0.60$ cm/d; 曲线 2 为 $T_w = 666$ °C, $V_H = 0.35$ cm/d; 曲线 3 为 $T_w = 667$ °C, $V_H = 0.13$ cm/d

- [1] H. E. Sell, G. Muller, *J. Crys. Grow.*, **97**(1989), 194.
- [2] J. C. Brice, P. Capper, *J. Crys. Grow.*, **75**(1986), 395.
- [3] T. C. Harman, *J. Electr. Mater.*, **9**(6)(1980), 945.

NUMERICAL SIMULATION OF THE GROWTH OF $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ CRYSTAL BY THE TELLURIUM SOLVENT METHOD

LIU JIA-LU ZHANG TING-QING LUO HONG-WEI YAN BEI-PING

(*Microelectronics Institute, Xidian University, Xi'an 710071*)

LANG WEI-HE ZHANG BAO-FENG

(*The 11th Institute, Ministry of Electronics Industry, Beijing 100015*)

(Received 26 May 1997; revised manuscript received 9 September 1997)

ABSTRACT

A theoretical model is presented describing the growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crystal by the tellurium solvent method under steady growth conditions. The model uses the one-dimensional time-dependent equations of species diffusion with the moving free boundaries of the solution zone determined via consideration of the phase diagram. Numerical solutions are presented for the growth of $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ ($x=0.2$) crystal by the finite difference method. The influence of the temperature profile of the solution zone, the velocity of the travelling heater, the length of the initial solution zone and the temperature of the growth interface on the crystal axial composition of HgCdTe is discussed in detail. The simulation results are in good agreement with the experiment.

PACC: 6150C; 8110D