

移动加热器法生长碲镉汞晶体的数值模拟

严北平 刘家璐 张廷庆 王朝东

(西安电子科技大学微电子学研究所, 西安 710071)

郎维和 张宝峰

(电子工业部第11研究所, 北京 100015)

(1994年2月25日收到)

提出采用移动加热器 (THM) 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。熔区自由边界通过考虑相图来确定, 没有考虑对流的影响。给出了 $x = 0.2$ 时碲镉汞晶体生长过程的数值解。结果表明, 在生长初始阶段, 生成晶体的组分是不均匀的, 其长度与生长条件如熔区长度、加热器移动速度、温场分布等因素有关, 在初始阶段过后, 生成晶体的组分接近多晶料的组分。

PACC: 6150C; 8110D

1 引言

碲镉汞晶体是目前最好的红外探测器材料, 但大面积组分均匀的碲镉汞单晶的生长很困难, 因此分析长晶机理、优化长晶工艺条件以改善碲镉汞单晶的质量具有重要意义。由于碲镉汞晶体生长过程中存在高的汞压, 且生长周期长, 这就使得从实验上优化长晶工艺条件、改善单晶质量十分困难。数值模拟是研究长晶过程的有力手段^[1], 但有关碲镉汞晶体生长数值模拟方面的研究工作尚不多见。本文在 Sell 等人^[2]建立的 InGaAs 晶体生长理论模型的基础上, 提出了适合于 THM 法晶体生长的数学模型, 并采用有限差分方法完成了 $x = 0.2$ 的碲镉汞晶体生长的数值模拟。

2 THM 法的基本原理

THM 法是一种溶体生长技术, 如图 1 所示。在固态多晶料与子晶之间是设定的液相区, 溶剂由一个可沿多晶锭移动的加热器加热, 加热器与溶液区的相对位移就会在液相区的上下表面间产生一个温度差。在生长界面处 (标记为 W), 当温度为 T_w 时由于溶液过冷将导致子晶生长。在溶解界面处 (标记为 A), 当温度为 T_A 时由于溶液不饱和就引起多晶料溶解。很明显, 由于加热器移动, T_w 在生长的初始阶段是下降的, 而 T_A 是不断增加的, 一直达到动态平衡, 即稳态生长。为了生长出无溶剂夹裹的单晶, 加热器的移动速度不能太快, 一般每天约 2—4mm。两个界面间溶质的浓度差驱动了它们以扩散方式

的输运。

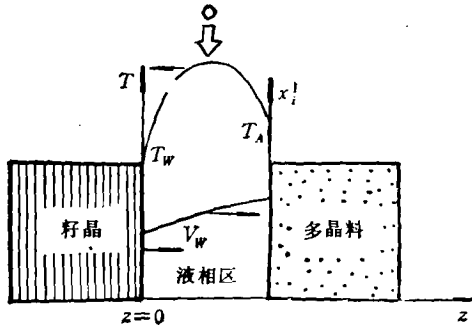


图1 THM 法的基本原理

对流虽能增强物质输运和热交换,但本文没有考虑,目的是为了得到一个简单的理论模型。该模型的主要优点在于它是一个一维数学描述,仅仅使用了一个空间坐标 z 。

3 理论模型

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,从而在生长界面和溶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 Cd, Hg 在 Te 溶剂中扩散,其输运方程如下:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{\text{Hg}}^l}{\partial t} &= D_{\text{Hg}} \frac{\partial^2 x_{\text{Hg}}^l}{\partial z^2} + V_w(t) \frac{\partial x_{\text{Hg}}^l}{\partial z}, \\ \frac{\partial x_{\text{Cd}}^l}{\partial t} &= D_{\text{Cd}} \frac{\partial^2 x_{\text{Cd}}^l}{\partial z^2} + V_w(t) \frac{\partial x_{\text{Cd}}^l}{\partial z}, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 x_{Hg}^l , x_{Cd}^l 分别为液相区中 Hg 和 Cd 的摩尔分数, D_{Hg} , 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 为偏微分扩散方程组解的一部分,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其温度分布是稳定的,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。热边界条件由下式给出:

$$\frac{dT_w}{dt} = -G_w(V_H - V_w(t)), \quad (2)$$

其中 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。

在溶解界面,类似地可以将其热边界条件写成

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

其中 T_A , G_A 分别为溶解界面的温度和温度梯度。由于考虑的多晶组分为 0.2, 其熔点就限制了界面处温度的变化,故近似认为溶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,这样溶解速度也就恒等于加热器的移动速度 V_H , 即

$$\begin{aligned} T_A &= 705^\circ\text{C}, \\ V_A &= V_H. \end{aligned} \quad (3)$$

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化成一个单自由边界问题,降低了数值求解的复杂性。

偏微分扩散方程组(1)与描述相图的方程联系在一起,在数值计算中须引入碲镉汞的相图^[3],

$$\begin{aligned} \text{即} \quad x_{\text{Hg}}^{\text{I}} &= (x_{\text{Hg}}^{\text{I}}, T), \\ x_{\text{Cd}}^{\text{I}} &= (x_{\text{Cd}}^{\text{I}}, T). \end{aligned} \quad (4)$$

这就把液相区中的浓度与固相中的组分及温度联系在一起, 见图 2, 其中 700°C 的相图曲线是根据相平衡的变化趋势外推出的。

方程组 (1) 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, 亦即

$$V_{\text{W}} \cdot x^{\text{I}} + D \frac{\partial x^{\text{I}}}{\partial z} \Big|_{z=0} = V_{\text{W}} \cdot x^{\text{I}}.$$

对 Hg 和 Cd, 有

$$D_{\text{Hg}} \frac{\partial x_{\text{Hg}}^{\text{I}}}{\partial z} \Big|_{z=0} = V_{\text{W}} (x_{\text{Hg}}^{\text{I}} - x_{\text{Hg}}^{\text{I}}),$$

$$D_{\text{Cd}} \frac{\partial x_{\text{Cd}}^{\text{I}}}{\partial z} \Big|_{z=0} = V_{\text{W}} (x_{\text{Cd}}^{\text{I}} - x_{\text{Cd}}^{\text{I}}).$$

两式左右相除, 得

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

上下同除以 $x_{\text{Te}}^{\text{I}} = \frac{1}{2}$, 并考虑到 $x_{\text{Cd}}^{\text{I}}/x_{\text{Te}}^{\text{I}} = x^{\text{I}}$, 及 $x_{\text{Hg}}^{\text{I}}/x_{\text{Te}}^{\text{I}} = 1 - x^{\text{I}}$, 则有

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

故

$$x^{\text{I}} = \frac{2x_{\text{Cd}}^{\text{I}} \cdot D_{\text{Hg}} \frac{\partial x_{\text{Hg}}^{\text{I}}}{\partial z} \Big|_{z=0} + D_{\text{Cd}} \frac{\partial x_{\text{Cd}}^{\text{I}}}{\partial z} \Big|_{z=0} - 2x_{\text{Hg}}^{\text{I}} \cdot D_{\text{Cd}} \frac{\partial x_{\text{Cd}}^{\text{I}}}{\partial z} \Big|_{z=0}}{D_{\text{Hg}} \frac{\partial x_{\text{Hg}}^{\text{I}}}{\partial z} \Big|_{z=0} + D_{\text{Cd}} \frac{\partial x_{\text{Cd}}^{\text{I}}}{\partial z} \Big|_{z=0}}. \quad (5)$$

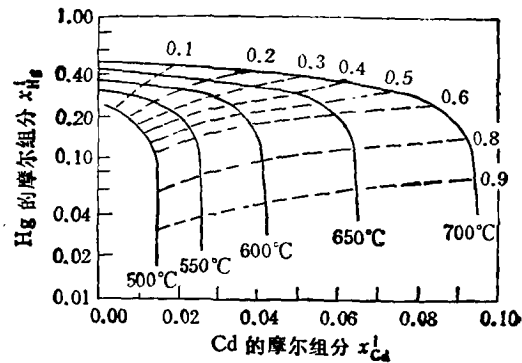


图 2 碲镉汞相图

4 数值模拟

4.1 数值方法

从理论模型可见, 输运方程是一个与时间相关的自由边界物质扩散方程, 这是一个非线性的二阶偏微分方程, 解析法是不可能求解的。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, 这既利用了有限差分法计算效率高、计算工作量小的优点, 又不会带来有限差分法的缺陷(对不规则边界处理会带来较大误差)。

由于晶体生长速度在初始阶段不等于加热器的移动速度,造成液相区的长度随时间

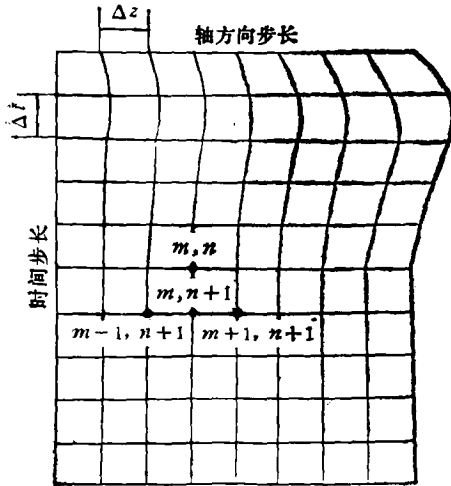


图3 离散化平面示意图

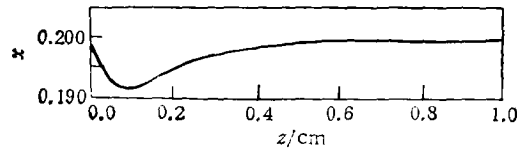
变化,离散化时,对应每一时间的轴向网格间距是不等的。为了避免使问题复杂化,在时间步长取相等值,这就防止两个方向上步长都变化时造成的许多不稳定性及不可预测性.方程(1)轴向采用中心差分格式,时间采用前差分格式,离散化形式为

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

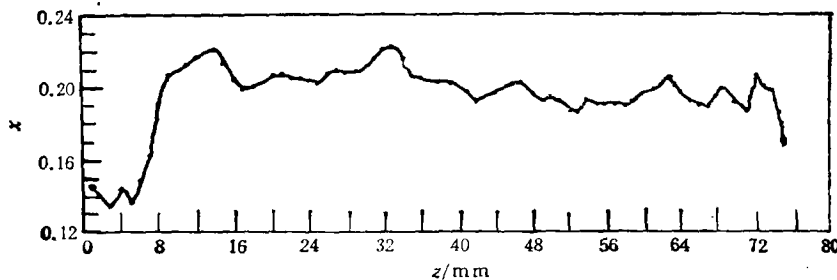
采用有限差分法数值求解偏微分扩散方程的离散化示意图见图3。

4.2 数值结果

用于数值模拟的典型材料参数和工艺条件为液相区长度为1.5cm;加热器速度为3.5mm/day;多晶锭组分为0.2;Hg的扩散系数 D_{Hg} 为 7.0×10^{-6} ;Cd的扩散系数 D_{Cd} 为 2.5×10^{-5} ;生长界面处温度梯度为 $40^\circ\text{C}/\text{cm}$;生长界面处初始温度为 665°C ;溶解界面处初始温度为 705°C 。由此条件模拟出来的晶体轴向组分 $x^i(z)$ 的变化关系如图4(a)所示。很明显,在生长的初始阶段,生成晶体的组分是不均匀的。图4(b)为实际 $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ 晶体轴向组分的测试结果。比较图4(a)和(b),可以看出数值模拟结果较好地反映了生长初始阶段轴向组分的变化情况,但不能反映达到稳态条件时轴向组分的起



(a) 轴向组分的数值模拟



(b) 实际晶体的轴向组分

图4 晶体轴向组分的变化

伏和涨落。这是因为在生长过程中,还有其它因素的影响,如温度脉动、振动、重力以及热对流等,这些因素都有可能引起轴向组分的变化。从图 4(a) 还可以看到,初始阶段分成两个区域, I 区($z \leq 0.1\text{cm}$)是由界面处 Hg 和 Cd 不同的扩散系数和浓度差所决定。II 区($z \geq 0.1\text{cm}$)界面处的热边界条件接近稳态条件,故在这一段两个界面的温度差已经达到一定值,生成晶体的组分接近设定的多晶料组分。

5 讨 论

5.1 液相区不同初始温度分布的影响

图 5 示出四种不同的初始温度分布。图 6 为对应这四种不同温度分布的轴向组分数值模拟结果。由图 6 可见,初始温度分布不同,生成单晶的组分偏差不同。但不同温度分布对稳定所需的单晶长度没有影响。比较四种温度分布下的纵向组分可看出,最佳温度分布是稍高于线性的温度分布。

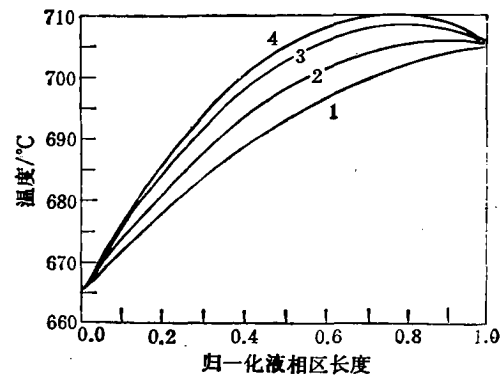


图 5 液相区不同初始温度分布示意图

5.2 加热器移动速度的影响

图 7 示出加热器移动速度分别为 2, 3 和 5mm/day 时单晶纵向组分变化情况。可以看出,在其它条件不变的情况下,仅仅增加加热器速度,会使生成晶体的组分稳定值偏离

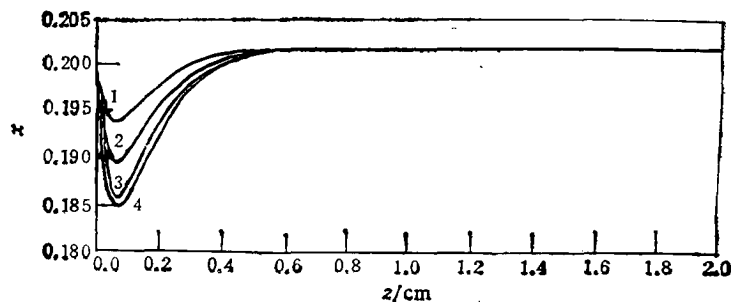


图 6 不同初始温度分布下晶体的轴向组分
液相区长度 $L = 1.5\text{cm}$; 加热器移动速度 $V_H = 0.3\text{cm/day}$

多晶料组分(0.2),这是由于加热器移动太快,引起生长界面的组分过冷。这也说明工艺条件的影响是一个综合因素,互相关联,必须折衷考虑。对于加热器移动速度较快的情况,可以减小液相区长度以及增大界面处的温度梯度,使晶体组分稳定到 0.2。图 8 的结果证实了这种推论。

5.3 不同液相区长度的影响

图 9 示出不同液相区长度下生成晶体的轴向组分情况。很明显,随着液相区长度增

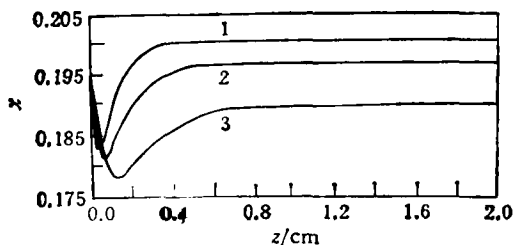


图 7 不同加热器移动速度下晶体的轴向组分 曲线 1 为 $V_H = 0.2 \text{ cm/day}$; 曲线 2 为 $V_H = 0.3 \text{ cm/day}$; 曲线 3 为 $V_H = 0.5 \text{ cm/day}$

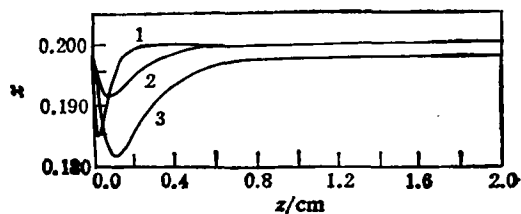


图 8 当 V_H 较大时, 通过减小初始液相区长度可以使组分稳定值恢复到 0.2; 曲线 1 为 $L = 0.8 \text{ cm}$, $V_H = 0.4 \text{ cm/day}$, $G_W = 60^\circ\text{C}$; 曲线 2 为 $L = 1.5 \text{ cm}$, $V_H = 0.3 \text{ cm/day}$, $G_W = 40^\circ\text{C}$; 曲线 3 为 $L = 1.5 \text{ cm}$, $V_H = 0.4 \text{ cm/day}$, $G_W = 30^\circ\text{C}$

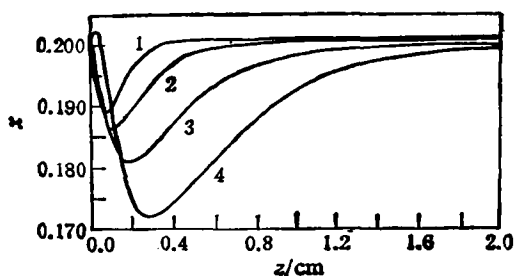


图 9 不同液相区长度下晶体的轴向组分 曲线 1 为 $L = 1 \text{ cm}$; 曲线 2 为 $L = 2 \text{ cm}$; 曲线 3 为 $L = 3 \text{ cm}$; 曲线 4 为 $L = 4 \text{ cm}$

加, 组分偏差增加, 不均匀长度也增加。值得注意的是, 液相区长度变化, 必然带来界面处温度梯度和液相区中温场分布变化, 所以液相区长度应作为对生成单晶组分影响最大的一个参数来控制。

[1] Yu. V. Apanovich and E. D. Ljumkis, *J. Cryst. Growth*, 110(1991), 839.

[2] H. E. Seil and G. Muller, *J. Cryst. Growth*, 97(1989), 194.

[3] T. Tung, C. Su, P. Liao and R. F. Brebrick, *J. Vac. Sci. Technol.*, 21(1982), 117.

NUMERICAL MODELLING OF THE GROWTH OF $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ BULK MIXED CRYSTALS BY THE TRAVELLING HEATER METHOD

YAN BEI-PING LIU JIA-LU ZHANG TING-QING WANG CHAO-DONG
(*Microelectronics Institute, Xidian University, Xi'an 710071*)

LANG WEI-HE ZHANG BAO-FENG
(*The 11th Institute, Ministry of Electronics Industry, Beijing 100015*)
(Received 25 February 1994)

ABSTRACT

A theoretical model is presented describing the growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ bulk mixed crystals by the travelling heater method (THM) under steady growth conditions. The model uses the one-dimensional time-dependent equations of species diffusion without convection with the one moving free boundaries of the solution zone determined via consideration of the phase diagram. Numerical solutions are presented for the growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ bulk mixed crystals using a feed of $x = 0.2$. The results show that a crystal formed is inhomogeneous in the first growth part. The length of initial transient is determined by growth conditions, such as temperature profile of the solution zone, velocity of the travelling heater and the length of initial solution zone. After that transient the crystal composition approaches that of the feed materials.

PACC: 6150C; 8110D