

05.3

©1994

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ ПРИ КОНВЕКТИВНЫХ ПОТОКАХ В РАСПЛАВЕ

О.А.Матвеев, А.И.Терентьев

CdTe является легко разлагающимся полупроводниковым соединением с двумя летучими компонентами, и его кристаллизация из расплава проводится обычно под давлением паров наиболее летучего компонента — кадмия (P_{Cd}).

Градиент температуры в расплаве создает, как известно, конвективные потоки жидкости, действие которых на формирование полупроводниковых свойств кристалла не учитывалось, поскольку принято считать, что на фронте кристаллизации состав жидкости задан температурой $T_{кр}$ и выбранным P_{Cd} . Однако кристаллические слитки CdTe сильно неоднородны по длине [1], в особенности полуизолирующие кристаллы, полученные в условиях полной самокомпенсации дефектов при легировании донорами (Cl). Так, например, наблюдается сильное возрастание концентрации электронов от начала к концу слитка (рис. 2, кривые 2,3). Этот факт обычно объясняется сегрегацией доноров (легирующих, фоновых или собственных — Cd_i^+), что не подтверждается данными масс-спектрального анализа и свойствами кристаллов, выращенных при условии равенства составов жидкой и твердой фаз.

Расплав, находящийся при разных температурах в равновесии с газовой фазой (P_{Cd}), характеризуется разным составом по длине лодочки. Нижняя температура соответствует температуре кристаллизации, верхняя — определяется градиентом температуры и протяженностью расплава. Массоперенос вдоль расплава вследствие естественной конвекции, возникающей в продольном градиенте температур, будет стремиться выровнять состав расплава, т. е. вблизи фронта кристаллизации расплав будет обеднен летучим компонентом (Cd) по сравнению с равновесным составом, соответствующим диаграмме состояния, а на другом конце расплава — обогащен. Если градиент температуры распространяется на всю длину лодочки с расплавом, и кристаллизация производится, например, понижением мощности печи, т. е. путем понижения температуры во времени на одну и ту же величину в каждой точке расплава, то состав расплава не будет постоянен в течение процесса кристаллизации. Это приведет к изменению во времени состава расплава и

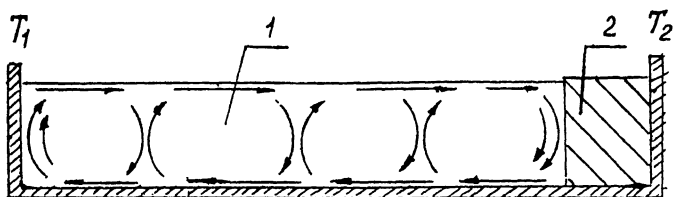


Рис. 1. Схематическое распределение потоков жидкости в горизонтальной лодочке [2], 1 — расплав, 2 — кристалл; T_1 , T_2 — температуры на концах лодочки °С, $T_1 > T_2$.

вблизи фронта кристаллизации, что приведет к неоднородности свойств кристалла по длине слитка. Поскольку начальная часть слитка соответствовала более высокой температуре расплава на горячем его конце, то она и окажется обедненной донором (Cd_i^+) по сравнению с конечной частью слитка.

Можно ли найти условия, при которых конвективные потоки вдоль расплава практически не изменяют состав жидкости около фронта кристаллизации от равновесного состава, т. е. обеспечат получение однородного слитка? Методом аналогий на основе рассмотренных в литературе более простых объектов и систем можно наметить основную тенденцию создания таких условий.

В случае тепло- и массопереноса в длинном горизонтальном контейнере, температуры жидкости на концах которого различны, распределение потоков при естественной конвекции показано на рис. 1 [2]. По дну контейнера проходит поток от холодного конца (фронта кристаллизации) к более тепловому, затем у горячего конца контейнера он поднимается и идет вдоль поверхности расплава к холодному концу, и там опускается. Кроме этого, по всей длине расплава возникают ячейки с длиной L , близкой высоте H расплава, по границам которых существуют замкнутые потоки, опускающиеся от поверхности вниз, и обратные им (в соседней ячейке). Форма такой пространственно-периодической конвекции считается единственно устойчивой [3]. Это делает трудным детальный анализ потоков жидкости при термоконвекции. Однако термоконвекцию принято характеризовать важным безразмерным параметром — числом Релея: $R_a = \frac{L^3 \beta g \Delta T}{\alpha \nu}$, где для рассматриваемого случая $L \approx 2$ см — длина ячейки, $\beta = 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ — коэффициент объемного теплового расширения [4], $g = 9.8 \text{ см/с}^2$ — ускорение силы тяжести, ΔT — разность температур на расстоянии L ,

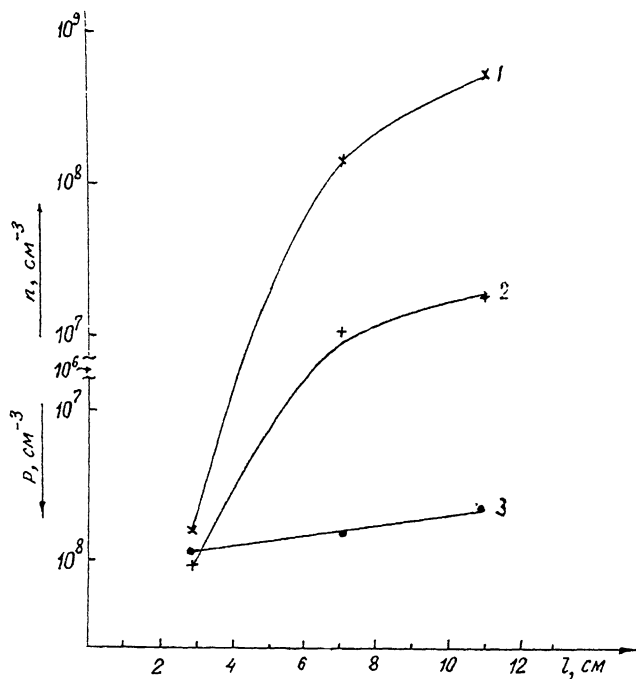


Рис. 2. Концентрация свободных носителей заряда по длине слитка, кривые 1, 2, 3 соответствуют градиентам температуры в расплаве 0.5, 1 и 2°С/см.

$\alpha = 5.35 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ — коэффициент температуропроводности [4], $\nu = 0.41 \text{ см}^2/\text{с}$ — кинематическая вязкость [5].

Считается, что конвективные потоки не возникают, пока число Релея ниже некоторой критической величины, теоретическое значение которой $R_a = 1700$ [6]. Ламинарный характер течения сохраняется до величины $R_a = 10^5$. Вычисленная для наших условий выращивания кристаллов CdTe величина $R_a = 2930$, что свидетельствует о ламинарной конвекции.

Скорость потоков слабо зависит от числа Релея ($v \sim R_a^{1/2}$). Для горизонтальной системы на воде и спирте при $R_a = 2 \cdot 10^4$ были определены скорости потоков [7], которые не превышали $v \leq 0.3 \text{ см/с}$. Для нашего случая можно ожидать несколько меньших величин скорости потоков.

Перенос расплава с абсорбированным из газовой фазы кадмием ко дну лодочки облегчается ячеистым строением потоков конвекции. При этом частично насыщенный кадмием расплав, поступая к более нагретому концу контейнера вдоль дна лодочки, оказывается в перегретом состоянии и

может даже кипеть. Таким образом, потоки конвекции в расплаве выравнивают состав расплава в контейнере, создавая у фронта кристаллизации расплав состава неравновесного (обедненного кадмием) с газовой фазой.

Подтверждение тому, что равновесие газ-жидкость выполняется наиболее полно в горячей области расплава и что состав всего объема расплава близок именно к этому равновесному состоянию, было получено определением количества избыточного кадмия в холодной зоне реактора (задающей P_{Cd}). По мере роста кристалла количество этого избыточного кадмия уменьшалось и расплав, а следовательно, и вновь вырастающие части кристалла, обогащались кадмием по сравнению с началом слитка.

С целью получения слитка одинакового состава целесообразно использовать возможно меньший градиент температуры вдоль расплава, что подтверждается кривой 1 на рис. 2. В этом случае интенсивность перемешивания расплава конвекционными потоками значительно снижается и состав расплава на фронте кристаллизации приближается к своему равновесному значению. Из рис. 2 видно, что при градиенте температуры $2^\circ\text{C}/\text{см}$ (кривая 3) концентрация носителей заряда в слитке изменяется в $\approx 10^5$ раз на длине 8 см (при этом наблюдается даже смена знака проводимости), а при градиенте температуры $0.5^\circ\text{C}/\text{см}$ (кривая 1) концентрация носителей заряда изменяется всего в ≈ 1.5 раза на такой же длине слитка и перехода в n -тип, т. е. обогащения кадмием не происходит.

Список литературы

- [1] *Kyle N.R.* Proceedings of the International simposium on CdTe as a matereal for γ -ray detectors. Pt IV. Strasbourg, 1971; *Triboulet R.* Proceedings of the International simposium on CdTe as a matereal for γ -ray detectors. Pt V. Strasbourg, 1971; *Rudolph P., Muhlberg M.* J. Materials Science and Engineerings. 1993. V. B16. N 1-3. P. 8-16.
- [2] *Паркер Р.* Рост монокристаллов. М., 1974. С. 540.
- [3] *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М., Непомнящий А.А.* Устойчивость конвективных течений. М., 1989. С. 318.
- [4] *Zanio K.* Cadmium Telluride, Semiconductors and semimetals. V. 13. N.Y., 1978. P. 230.
- [5] *Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н.* Жидкие полупроводники. М., 1967. С. 242.
- [6] *Джалурия Й.* Естественная конвекция. М., 1983. С. 399.
- [7] *Кидяшкин А.Г.* Гидромеханика и процессы переноса в невесомости. Свердловск, 1983. С. 126-135.

Физико-технический
институт им. А.Ф.Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
18 июля 1994 г.