

УДК 621.315

Моделирование процессов выращивания кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ из газовой фазы

А. А. Мельников, Н. А. Кульчицкий, А. Н. Кульчицкий
Московский государственный институт радиотехники,
электроники и автоматики (Технический университет), Москва, Россия

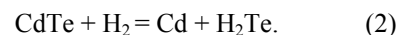
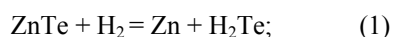
Рассмотрены вопросы математического моделирования процессов выращивания кристаллов $CdZnTe$ в условиях химического переноса и физического транспорта компонентов квазибинарного соединения в системах $CdTe-ZnTe-H_2$, $CdTe-ZnTe-Ar$. Разработанная модель позволяет рассчитывать значения констант равновесия реакций, парциальных давлений компонентов, коэффициентов взаимной диффузии, массопотоков в системе, а также других параметров многокомпонентной реакционной газовой смеси в широких интервалах температур и исходного состава.

Халькогениды цинка и кадмия, а также твердые растворы на их основе являются широкозонными полупроводниками, обладающими высокой чувствительностью к электромагнитным волнам вплоть до самых коротких, что обуславливает их широкое применение для таких электронных приборов, как детекторы ядерного излучения, материалы ИК-оптики, солнечные батареи, элементы систем лазерного телевидения [1—4]. Монокристаллы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ используются в качестве подложек для эпитаксии твердых растворов $Hg_{1-x}Cd_xTe$. В последние годы большое внимание уделяется исследованиям и анализу свойств пленок и сверхрешеточных структур с квантовыми ямами на основе системы $Cd-Zn-Te$ [5]. Широкое внедрение приборов на основе таких материалов ограничивается технологическими проблемами получения совершенных монокристаллов и пленок. Наиболее совершенные монокристаллы и пленки халькогенидов цинка и кадмия получены методом осаждения из газовой фазы. Поэтому очень актуальной представляется разработка математических моделей процессов выращивания кристаллов и пленочных структур в таких системах.

Математическое моделирование процессов выращивания кристаллов $CdZnTe$ химическим транспортом в водороде

В процессе выращивания можно выделить три последовательные стадии: образование паров исходных веществ в источнике при температуре источника T_s ; массоперенос паров исходных веществ через газовую фазу; осаждение паров исходных веществ при температуре роста T_g на поверхности растущего кристалла.

Согласно описанной методике [6—8] выращивания монокристаллов квазибинарных соединений $Cd_{1-x}Zn_xTe$, исходные бинарные соединения размещаются в источнике в отдельных отсеках, при этом каждое из исходных веществ ($ZnTe$ и $CdTe$) разлагается с участием химической реакции в водороде



Парциальные давления продуктов приведенных реакций (1) и (2) в условиях термодинамического равновесия связаны через соответствующие константы химических реакций:

$$K_{ZnTe} = P_{Zn}^{0(1)} P_{H_2Te}^{0(1)} / P_{H_2};$$

$$K_{CdTe} = P_{Cd}^{0(1)} P_{H_2Te}^{0(1)} / P_{H_2},$$

где $P_{Zn}^{0(1)}$, $P_{H_2Te}^{0(1)}$ — равновесные парциальные давления, соответственно, Zn , H_2Te в отсеке источника с исходным $ZnTe$;

$P_{Cd}^{0(1)}$, $P_{H_2Te}^{0(1)}$ — равновесные парциальные давления, соответственно, Cd , H_2Te в отсеке источника с исходным $CdTe$;

P_{H_2} — парциальное давление водорода.

В реальных условиях при выращивании монокристаллов парциальные давления паров Zn , Cd , H_2Te в отсеках источника не являются равновесными, что определяет процессы испарения исходных веществ. Потоки испаряющихся исходных веществ согласно кинетической теории газов пропорциональны разнице равновесного и фактического давлений.

$$J_{Zn}^{(1)} = K_1 (P_{Zn}^{0(1)} - P_{Zn}^{(1)}) / (2\pi m_{Zn} RT_s)^{1/2};$$

$$J_{Cd}^{(1)} = K_2 (P_{Cd}^{0(1)} - P_{Cd}^{(1)}) / (2\pi m_{Cd} RT_s)^{1/2};$$

$$J_{H_2Te}^{(1)} = K_3 (P_{H_2Te}^{0(1)} - P_{H_2Te}^{(1)}) / (2\pi m_{H_2Te} RT_s)^{1/2};$$

$$J_{H_2Te}^{(2)} = K_4 (P_{H_2Te}^{0(2)} - P_{H_2Te}^{(2)}) / (2\pi m_{H_2Te} RT_s)^{1/2};$$

где $J_{Zn}^{(1)}$, $J_{H_2Te}^{(1)}$ — потоки испарившихся в отсеке с $ZnTe$, соответственно, Zn , H_2Te ;

$P_{Zn}^{(1)}$, $P_{H_2Te}^{(1)}$ — фактические парциальные давления, соответственно, Zn, H₂Te в отсеке с ZnTe;

$P_{Cd}^{(2)}$, $P_{H_2Te}^{(2)}$ — фактические парциальные давления, соответственно, Cd, H₂Te в отсеке с CdTe;

m_{Zn} , m_{Cd} , m_{H_2Te} — массы, соответственно, атомов Zn, Cd и молекулы H₂Te;

R — универсальная газовая постоянная;

K_1, K_2, K_3, K_4 — коэффициенты пропорциональности, учитывающие коэффициенты испарения, соответственно, Zn, Cd, H₂Te.

Если пренебречь массопереносом исходных веществ в нижнюю более холодную часть ростовой ампулы, можно записать условия равенства испарившихся и конденсировавшихся потоков исходных веществ

$$\begin{aligned} J_{Zn}^{(1)} &= K_1(P_{Zn}^{(0)} - P_{Zn}^{(1)})/(2\pi m_{Zn}RT_s)^{1/2} = \\ &= K_1^*(P_{Zn} - P_{Zn}^0)/(2\pi m_{Zn}RT_g)^{1/2}; \quad (3) \\ J_{Cd}^{(2)} &= K_2(P_{Cd}^{(0)} - P_{Cd}^{(2)})/(2\pi m_{Cd}RT_s)^{1/2} = \\ &= K_2^*(P_{Cd} - P_{Cd}^0)/(2\pi m_{Cd}RT_g)^{1/2}; \\ J_{H_2Te}^{(1)} + J_{H_2Te}^{(2)} &= K_3(P_{H_2Te}^{(0)} - \\ &- P_{H_2Te}^{(1)})/(2\pi m_{H_2Te}RT_s)^{1/2} + \\ &+ K_4(P_{H_2Te}^{(0)} - P_{H_2Te}^{(2)})/(2\pi m_{H_2Te}RT_s)^{1/2} = \\ &= K_{3,4}^*(P_{H_2Te} - P_{H_2Te}^0)/(2\pi m_{H_2Te}RT_g)^{1/2}, \end{aligned}$$

где P_{Zn}^0 , P_{Cd}^0 , $P_{H_2Te}^0$ — равновесные парциальные давления, соответственно, Zn, Cd, H₂Te над растущим кристаллом при температуре роста;

P_{Zn} , P_{Cd} , P_{H_2Te} — фактические парциальные давления, соответственно, Zn, Cd, H₂Te над растущим кристаллом при температуре роста;

K_1^* , K_2^* , $K_{3,4}^*$ — коэффициенты пропорциональности, учитывающие коэффициенты конденсации, соответственно, для Zn, Cd, H₂Te.

На фронте роста кристалла происходят химические реакции с выделением компонентов исходных веществ и образованием квазибинарного соединения



где ZnTe*, CdTe* — бинарные соединения, компоненты которых находятся в соответствующих подрешетках квазибинарного соединения Cd_{1-x}Zn_xTe.

Константы равновесия реакций (4) и (5) записываются следующим образом:

$$K_{ZnTe} = P_{Zn} P_{H_2Te}^0 / a_{ZnTe} P_{H_2}; \quad (6)$$

$$K_{CdTe} = P_{Cd} P_{H_2Te}^0 / a_{CdTe} P_{H_2}; \quad (7)$$

где a_{ZnTe} , a_{CdTe} — коэффициенты активности соединений ZnTe, CdTe в квазибинарном соединении Cd_{1-x}Zn_xTe.

Коэффициенты активности для модели идеального квазибинарного соединения Cd_{1-x}Zn_xTe выражаются уравнениями

$$a_{ZnTe} = (1 - x) \exp(\alpha x^2 / RT_g); \quad (8)$$

$$a_{CdTe} = x \exp(\alpha(1 - x^2) / RT_g); \quad (9)$$

где α — параметр, учитывающий взаимодействие бинарных соединений при встраивании в решетку трехкомпонентного соединения Cd_{1-x}Zn_xTe.

Массоперенос вещества через газовую фазу при температурах роста 900—1050 °C в рассматриваемом методе свободного роста определяется процессами диффузии. Отсюда условия равенства потока переносимого вещества потоку испарившегося вещества для каждой из компонент газовой фазы запишутся через уравнения диффузии

$$J_{Zn} = K_{d(Zn)} D_{Zn} (P_{Zn}^{(1)} - P_{Zn}) / P = J_{Zn}^{(1)}; \quad (10)$$

$$J_{Cd} = K_{d(Cd)} D_{Cd} (P_{Cd}^{(1)} - P_{Cd}) / P = J_{Cd}^{(1)};$$

$$J_{H_2Te} = K_{d(H_2Te)}^{(1)} D_{H_2Te} (P_{H_2Te}^{(1)} -$$

$$- P_{H_2Te}) / P + K_{d(H_2Te)}^{(2)} D_{H_2Te} (P_{H_2Te}^{(2)} -$$

$$- P_{H_2Te}) / P = J_{H_2Te}^{(1)} + J_{H_2Te}^{(2)},$$

где J_{Zn} , J_{Cd} , J_{H_2Te} — диффузионные потоки, соответственно, Zn, Cd, H₂Te;

P — общее давление в ростовой ампуле;

D_{Zn} , D_{Cd} , D_{H_2Te} — коэффициенты диффузии в газовой фазе, соответственно, Zn, Cd, H₂Te;

$K_{d(Zn)}$, $K_{d(H_2Te)}^{(1)}$ — члены, учитывающие геометрию источника при диффузии паров, соответственно, Zn, H₂Te из отсека ZnTe;

$K_{d(Cd)}$, $K_{d(H_2Te)}^{(2)}$ — члены, учитывающие геометрию источника при диффузии паров, соответственно, Cd, H₂Te из отсека CdTe.

Полагая, что выращивание монокристаллов ведется при условии минимума общего давления, запишем

$$P_{Zn}^{(0)} = P_{H_2Te}^{(0)}; \quad (11)$$

$$P_{Cd}^{(0)} = P_{H_2Te}^{(0)}; \quad (12)$$

$$P_{Cd}^0 + P_{Zn}^0 = P_{H_2Te}^0. \quad (13)$$

Соотношение мольных долей Cd и Zn в соединении $Cd_{1-x}Zn_xTe$ пропорционально соотношению конденсированных потоков, соответственно, Cd, Zn

$$X/(1-X) = K_2^*(P_{Cd} - P_{Cd}^0)(m_{Zn})^{1/2}/K_1^*(P_{Zn} - P_{Zn}^0)(m_{Cd})^{1/2}. \quad (14)$$

Преобразуем уравнение (14), выразив P_{Zn} , P_{Cd} через равновесные значения парциальных давлений P_{Zn}^0 , P_{Cd}^0 , $P_{Cd}^{0(2)}$. С этой целью перепишем уравнение (10), воспользовавшись выражением (3) для $J_{Zn}^{(1)}$

$$K_{d(Zn)}D_{Zn}(P_{Zn}^{(1)} - P_{Zn})/P = K_1^*(P_{Zn} - P_{Zn}^0)/(2\pi m_{Zn}RT_g)^{1/2}.$$

Отсюда после преобразований получаем:

$$A(P_{Zn} - P_{Zn}^0) = P_{Zn}^{(1)} - P_{Zn}, \quad (15)$$

где $A = K_1^*P/K_{d(Zn)}D_{Zn}(2\pi m_{Zn}RT_g)^{1/2}$.

Из (15) получаем

$$P_{Zn} = (P_{Zn}^{(1)} + AP_{Zn}^0)/(1 + A). \quad (16)$$

Перепишем уравнение (3) в виде

$$B(P_{Zn}^{0(1)} - P_{Zn}^{(1)}) = P_{Zn} - P_{Zn}^0, \quad (17)$$

где $B = K_1(T_g)^{1/2}/K_1^*(T_s)^{1/2}$.

Из (17) получаем

$$P_{Zn} = P_{Zn}^0 + B(P_{Zn}^{0(1)} - P_{Zn}^{(1)}). \quad (18)$$

Подставляя полученное выражение (18) для P_{Zn} в (16), получаем

$$P_{Zn}^0 + B(P_{Zn}^{0(1)} - P_{Zn}^{(1)}) = (P_{Zn}^{(1)} + AP_{Zn}^0)/(1+A).$$

Отсюда получаем выражение для $P_{Zn}^{(1)}$

$$P_{Zn}^{(1)} = (P_{Zn}^0/(1+A) + BP_{Zn}^{0(1)})/(1/(1+A)+B). \quad (19)$$

Подставив полученное выражение (19) для $P_{Zn}^{(1)}$ в (16), получаем для P_{Zn}

$$P_{Zn} = [(1+AB)P_{Zn}^0 + BP_{Zn}^{0(1)}]/(1+B+AB). \quad (20)$$

Аналогичным образом получаем выражение для P_{Cd}

$$P_{Cd} = [(1+CD)P_{Cd}^0 + CP_{Cd}^{0(1)}]/(1+D+CD), \quad (21)$$

где $C = K_2^*P/K_{d(Cd)}D_{Cd}(2\pi m_{Cd}RT_g)^{1/2}$;

$$D = K_2(T_g)^{1/2}/K_2^*(T_s)^{1/2}.$$

Подставив полученные выражения (20) и (21) для P_{Zn} , P_{Cd} в (14), после преобразований получаем

$$x/(1-x) = [K_2(P_{Cd}^{0(2)} - P_{Cd}^0)(m_{Zn})^{1/2} \times (1+K_1/K_1^*(T_g/T_s)^{1/2} + PK_1/K_{d(Zn)}D_{Zn} \times$$

$$\times (2\pi m_{Zn}RT_s)^{1/2}]/[K_1(P_{Zn}^{0(1)} - P_{Zn}^0) \times (m_{Cd})^{1/2}(1+K_2/K_2^*(T_g/T_s)^{1/2} + PK_2/K_{d(Cd)}D_{Cd}(2\pi m_{Cd}RT_s)^{1/2})]. \quad (22)$$

Полученное уравнение (22) носит общий характер для трехкомпонентных систем, получаемых из двух исходных веществ в виде бинарных соединений, и может быть использовано для расчета состава любого 3-компонентного соединения в зависимости от параметров источника или температуры как для химического транспорта, так и для физического транспорта при подстановке в уравнение (22) значений его членов, соответствующих составу твердого раствора и выбранным условиям выращивания.

С целью расчета состава квазибинарного соединения для химического транспорта в водороде выразим равновесные значения $P_{Cd}^{0(2)}$, P_{Cd}^0 , $P_{Zn}^{0(1)}$, P_{Zn}^0 через константы прямых и обратных химических реакций K_{ZnTe}^{Ts} , K_{CdTe}^{Ts} , K_{ZnTe}^{Tg} , K_{CdTe}^{Tg} .

Для этого воспользуемся уравнениями (11)—(13), выражающими условия минимума общего давления

$$P_{Zn}^{0(1)} = (K_{ZnTe}^{Ts} P_{H_2})^{1/2},$$

$$P_{Cd}^{0(1)} = (K_{CdTe}^{Ts} P_{H_2})^{1/2},$$

$$P_{Zn}^0 = (K_{ZnTe}^{Tg} P_{H_2}(1-x) \exp(\alpha x^2/RT_g))/P_{H_2Te}^0; \quad (23)$$

$$P_{Cd}^0 = (K_{CdTe}^{Tg} P_{H_2} x \exp(\alpha(1-x)^2/RT_g))/P_{H_2Te}^0. \quad (24)$$

Подставляя выражения (23) и (24) в уравнение (13), получаем выражение для $P_{H_2Te}^0$

$$P_{H_2Te}^0 = (K_{ZnTe}^{Tg} P_{H_2}(1-x) \exp(\alpha x^2/RT_g) + K_{CdTe}^{Tg} P_{H_2} x \exp(\alpha(1-x)^2/RT_g))^{1/2}. \quad (25)$$

Отсюда, подставляя выражение (25) для $P_{H_2Te}^0$ в (23) и (24), получаем

$$P_{Zn}^0 = (K_{ZnTe}^{Tg} P_{H_2}(1-x) \exp(\alpha x^2/RT_g)) / ((K_{ZnTe}^{Tg} P_{H_2}(1-x) \exp(\alpha x^2/RT_g) + K_{CdTe}^{Tg} P_{H_2} x \exp(\alpha(1-x)^2/RT_g))^{1/2});$$

$$P_{Cd}^0 = (K_{CdTe}^{Tg} P_{H_2} x \exp(\alpha(1-x)^2/RT_g)) / ((K_{ZnTe}^{Tg} P_{H_2}(1-x) \exp(\alpha x^2/RT_g) + K_{CdTe}^{Tg} P_{H_2} x \exp(\alpha(1-x)^2/RT_g))^{1/2}).$$

Подставив в уравнение (22) выражения для P_{Zn}^0 , P_{Cd}^0 , $P_{Cd}^{0(2)}$, $P_{Zn}^{0(1)}$, после преобразований получаем

$$\begin{aligned}
 x/(1-x) &= (K_2/K_1) (m_{Zn}/m_{Cd})^{1/2} \times \\
 &\times [(K^{T_s}_{CdTe}/K^{T_s}_{ZnTe})^{1/2} (a_{ZnTe} + K^{T_g}_{CdTe} \times \\
 &\times a_{CdTe}/K^{T_g}_{ZnTe})^{1/2} - a_{CdTe} K^{T_g}_{CdTe}/K^{T_g}_{ZnTe}] \times \\
 &\times [(1+K_1/K^*_1(T_g/T_s)^{1/2} + PK_1/K_{d(Zn)}) \times \\
 &\times D_{Zn}(2\pi m_{Zn}RT_s)^{1/2}]/[(K^{T_s}_{ZnTe}/K^{T_s}_{ZnTe})^{1/2} \times \\
 &\times (a_{ZnTe} + K^{T_g}_{CdTe} a_{CdTe}/K^{T_g}_{ZnTe})^{1/2} - a_{ZnTe}] \times \\
 &\times [(1+K_2/K^*_2(T_g/T_s)^{1/2} + PK_2/K_{d(Cd)}D_{Cd} \times \\
 &\times (2\pi m_{Cd}RT_s)^{1/2})], \quad (26)
 \end{aligned}$$

где согласно (8), (9)

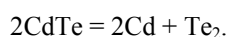
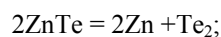
$$a_{CdTe} = x \exp(\alpha (1-x)^2/RT_g);$$

$$a_{ZnTe} = (1-x) \exp(\alpha x^2/RT_g).$$

Используя полученное уравнение (26), можно рассчитать состав выращиваемого монокристалла квазибинарного соединения $Cd_{1-x}Zn_xTe$ для выбранных условий выращивания: температуры источника T_s , температуры роста T_g , состава газовой среды и величины общего давления P , а также геометрии используемого устройства для выращивания, в частности длины диффузии компонент газовой фазы из источника к фронту роста кристалла, площади поперечных сечений каналов и выпускных отверстий через которые осуществляется, соответственно, диффузия паров исходных веществ и выпуск их в зону роста монокристалла определяющих величину членов $K_d(Zn)$, $K_d(Cd)$.

Математическое моделирование процессов выращивания кристаллов $CdZnTe$ методом физического транспорта в инертном газе

Реакции диссоциации, проходящие в источнике, описываются уравнениями



Равновесные парциальные давления продуктов этих реакций диссоциации связаны через соответствующие константы реакций

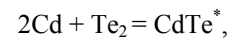
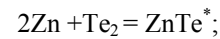
$$\begin{aligned}
 K^{T_s}_{ZnTe} &= (P^{0(1)}_{Zn})^2 P^{0(1)}_{Te_2}; \\
 K^{T_s}_{CdTe} &= (P^{0(2)}_{Cd})^2 P^{0(2)}_{Te_2},
 \end{aligned}$$

где $K^{T_s}_{ZnTe}$, $K^{T_s}_{CdTe}$ — константы реакций диссоциации, соответственно, $ZnTe$, $CdTe$ при температуре источника T_s ;

$P^{0(1)}_{Zn}$, $P^{0(1)}_{Te_2}$ — равновесные парциальные давления, соответственно, Zn , Te в отсеке источника с $ZnTe$;

$P^{0(2)}_{Cd}$, $P^{0(2)}_{Te_2}$ — равновесные парциальные давления, соответственно, Cd , Te в отсеке источника с $CdTe$.

На фронте роста кристалла происходит конденсация газовой фазы и образование квазибинарного соединения



где $ZnTe^*$, $CdTe^*$ — бинарные соединения, компоненты которых находятся в соответствующих подрешетках квазибинарного соединения $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Константы равновесия этих реакций записываются аналогично (6) и (7) в виде:

$$K^{T_g}_{(ZnTe)g} = (P_{Zn})^2 P^0_{Te_2}/a_{ZnTe};$$

$$K^{T_g}_{(CdTe)g} = (P_{Cd})^2 P^0_{Te_2}/a_{CdTe},$$

где P^0_{Zn} , P^0_{Cd} , $P^0_{Te_2}$ — равновесные парциальные давления, соответственно, Zn , Cd , Te над растущим кристаллом при температуре роста T_g .

Коэффициенты активности a_{ZnTe} , a_{CdTe} выражаются приведенными выше уравнениями (8), (9)

$$a_{ZnTe} = (1-x) \exp(\alpha x^2/RT_g);$$

$$a_{CdTe} = x \exp(\alpha(1-x)^2/RT_g).$$

В целях расчета геометрических параметров источника для получения заданного состава выращиваемого кристалла квазибинарного соединения воспользуемся ранее полученным уравнением (22).

Отметим, что используемые здесь и далее обозначения физических величин имеют тот же смысл, что и в уже рассмотренном случае химического транспорта.

Пренебрегая далее взаимным влиянием процессов испарения в отсеках с исходными веществами, можно снова воспользоваться условием минимума общего давления и записать

$$P^{0(1)}_{Zn} = 2P^{0(1)}_{Te_2}; \quad (27)$$

$$P^{0(2)}_{Cd} = 2P^{0(2)}_{Te_2}; \quad (28)$$

$$P^0_{Cd} + P^0_{Zn} = P^0_{Te_2}. \quad (29)$$

Используя уравнения (27)—(29), выразим равновесные значения $P^{0(1)}_{Zn}$, $P^{0(2)}_{Cd}$, P^0_{Zn} , P^0_{Cd} через константы реакций диссоциаций

$$P^{0(1)}_{Zn} = 2^{1/3} (K^{T_s}_{ZnTe})^{1/3};$$

$$P^{0(2)}_{Cd} = 2^{1/3} (K^{T_s}_{CdTe})^{1/3};$$

$$P_{Zn}^0 = (K_{ZnTe}^T a_{ZnTe})^{1/2} / (P_{Te_2})^{1/2}; \quad (30)$$

$$P_{Cd}^0 = (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{1/2} / (P_{Te_2})^{1/2}. \quad (31)$$

Подставляя выражения (30) и (31) для P_{Zn}^0 , P_{Cd}^0 в (27), получаем выражение для $P_{Te_2}^0$

$$P_{Te_2}^0 = 2^{-2/3} [(K_{ZnTe}^T a_{ZnTe})^{1/2} + (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{1/2}]^{2/3}. \quad (32)$$

Отсюда, подставляя (32) в (30) и (31), получаем выражения для P_{Zn}^0 , P_{Cd}^0

$$P_{Zn}^0 = 2^{1/3} (K_{ZnTe}^T a_{ZnTe})^{1/2} / [(K_{ZnTe}^T a_{ZnTe})^{1/2} + (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{1/2}]^{1/3};$$

$$P_{Cd}^0 = 2^{1/3} (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{1/2} / [(K_{ZnTe}^T a_{ZnTe})^{1/2} + (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{1/2}]^{1/3}.$$

Подставив в уравнение (22) выражения для $P_{Zn}^{0(1)}$, $P_{Cd}^{0(2)}$, P_{Zn}^0 , P_{Cd}^0 , после преобразований получаем уравнения для расчета состава выращиваемого монокристалла квазибинарного соединения $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при физическом транспорте

$$\begin{aligned} x/(1-x) &= (K_2/K_1) (m_{Zn}/m_{Cd})^{1/2} \times \\ &\times [K_{CdTe}^T ((K_{ZnTe}^T a_{ZnTe})^{1/2} + (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{1/2})^{1/3} - (a_{CdTe} K_{CdTe}^T)^{1/2}] \times \\ &\times [(1+K_1/K_1^* (T_g/T_s)^{1/2} + PK_1/K_{d(Zn)}) D_{Zn} \times \\ &\times (2\pi m_{Zn} RT_s)^{1/2}] / [K_{ZnTe}^T ((K_{ZnTe}^T a_{ZnTe})^{1/2} + \\ &+ (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{1/2})^{1/3} - (a_{ZnTe} K_{ZnTe}^T)^{1/2}] \times \\ &\times [(1+K_2/K_2^* (T_g/T_s)^{1/2} + PK_2/K_{d(Cd)}) D_{Cd} \times \\ &\times (2\pi m_{Cd} RT_s)^{1/2}]. \end{aligned}$$

Полученное уравнение может быть использовано для расчета геометрических параметров источника монокристалла квазибинарного соединения для заданного состава при малых значениях x .

При расчете состава монокристаллов квазибинарных соединений $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при $x > 0$ следует учитывать, что уравнение (28), отражающее условие минимума общего давления в отсеке над исходным $ZnTe$, не выполняется, поскольку парциальное давление Te , поступающего из источника $CdTe$, превышает $P_{Te_2}^0$ в условиях P_{min} и "задавливает" диссоциацию $ZnTe$. Этот эффект возрастает по мере увеличения значения x . В этом случае диссоциация $ZnTe$ проходит при практически контролируемом давлении теллура, которое незначительно превышает давление теллура над рас-

тущим монокристаллом. Поэтому в этом случае вместо условия (28) следует воспользоваться соотношением

$$P_{Te_2}^{0(1)} = P_{Te_2}^0.$$

Учитывая, что при $x > 0,5$, $P_{Cd}^0 \gg P_{Zn}^0$, находим выражения для P_{Zn}^0 , P_{Cd}^0 , $P_{Zn}^{0(1)}$, $P_{Cd}^{0(2)}$

$$P_{Zn}^{0(1)} = 2^{1/3} (K_{ZnTe}^T)^{1/2} (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{-1/6};$$

$$P_{Cd}^{0(2)} = 2^{1/3} (K_{CdTe}^T)^{1/3};$$

$$P_{Zn}^0 = 2^{1/3} (K_{ZnTe}^T a_{ZnTe})^{1/2} (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{-1/6};$$

$$P_{Cd}^0 = 2^{1/3} (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{1/3}.$$

Подставляя значения для P_{Zn}^0 , P_{Cd}^0 , $P_{Zn}^{0(1)}$, $P_{Cd}^{0(2)}$ в уравнение (22), после преобразований получаем

$$\begin{aligned} x/(1-x) &= (K_2/K_1) (m_{Zn}/m_{Cd})^{1/2} [(K_{CdTe}^T)^{1/3} \times \\ &\times (K_{CdTe}^T a_{CdTe})^{1/6} - (a_{CdTe} K_{CdTe}^T)^{1/2}] \times \\ &[(1 + K_1/K_1^* (T_g/T_s)^{1/2} + PK_1/K_{d(Zn)}) D_{Zn} \times \\ &\times (2\pi m_{Zn} RT_s)^{1/2}] / [(K_{ZnTe}^T)^{1/2} - \\ &- (K_{ZnTe}^T a_{ZnTe})^{1/2}] [(1+K_2/K_2^* (T_g/T_s)^{1/2} + \\ &+ PK_2/K_{d(Cd)}) D_{Cd} (2\pi m_{Cd} RT_s)^{1/2}]. \quad (33) \end{aligned}$$

Полученное уравнение (33) может быть использовано для расчета состава монокристалла квазибинарного соединения $Cd_{1-x}Zn_xTe$, выращиваемого физическим транспортом или для расчета параметров источника газовой фазы в целях получения заданного состава монокристалла квазибинарного соединения.

Л и т е р а т у р а

1. Melnikov A. A., Sigov A. S., Vorotilov K. A., Davydov A. A., Topalova L. I., Zhavoronkov N. V. Growth of CdZnTe monocrystals for radiation detectors// J. Crystals Growth. 1999. V. 197. P. 666—669.
2. Мельников А. А., Воротилов К. А., Давыдов А. А., Жаворонков Н. В., Топалова Л. И. Выращивание из паровой фазы монокристаллов квазибинарных соединений CdZnTe для неохлаждаемых детекторов ионизирующих излучений// РАН, Микроэлектроника, 1999. Т. 28. № 3. С. 230—233.
3. Melnikov A. A. CdZnTe radiation detectors// J. Crystals Growth. 1999. V. 197. P. 663—665.
4. Мельников А. А. Неохлаждаемые детекторы ионизирующих излучений на основе монокристаллов квазибинарных соединений CdZnTe// РАН, Микроэлектроника. 1999. Т. 28. № 3. С. 234—236.
5. Klimenko I. A., Komar V. K., Migal V. P., Nalivaiko D. P. Effect of two-dimensional structure defects on dielectric properties of CdZnTe crystals// Functional materials. 1999. V. 7. № 1.
6. Давыдов А. А., Глебкин А. А. Усовершенствованный процесс выращивания кристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$ из газовой фазы// Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8. № 10. С. 1730—1733.
7. Глебкин А. А., Давыдов А. А., Гарба Н. И. Выращивание крупных монокристаллов CdTe из паровой фазы// Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. № 1. С. 28—30.
8. Межуев О. М., Вишняков А. В., Зубковская В. Н. Получение и термодинамические свойства квазибинарных соединений $Cd_{1-x}Zn_xTe$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 4. С. 732—734.

Modeling vapour phase growth $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystals

A. A. Melnikov, N. A. Kulchitsky, A. N. Kulchitsky

Moscow state institute of radio engineering, electronic and automation (Technical university),
Moscow, Russia

The problem of mathematical modeling crystal growth processing in CdZnTe system by chemical vapour phase deposition and physical transport of solid solution components in CdTe—ZnTe—H₂, CdTe—ZnTe—Ar systems are examined. The model allow to calculate equilibrium constant of reactions, diffusion coefficients, mass fluxes in the system and the other parameters multi-component vapour systems in wide temperature and composition range.

УДК 621.383

Управление составом бинарных твердых растворов при вытягивании монокристаллов из усеченного конусообразного тигля с применением подпитки

В. И. Тагиров, Т. Г. Джафаров, Э. Н. Гахраманов

Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, Республика Азербайджан

Решением уравнения непрерывности потока вещества второго компонента установлено распределение состава вдоль выращенных монокристаллов бинарных твердых растворов, полученных из расплава, находящегося в тигле формы усеченного конуса. Рассмотрен случай, когда подпитывающий слиток и кристалл имеют форму цилиндра с начальным участком в виде параболоида вращения и объем кристалла, выращенного за единицу времени больше, чем расходуемый объем подпитывающего слитка за такое же время. Полученные результаты применены к системе твердых растворов Ge—Si.

В современной твердотельной электронике при изготовлении различных преобразователей и приборов часто приходится использовать полупроводниковые твердые растворы. При этом исходный материал должен обладать совершенством монокристалличности и однородным распределением состава. В технологическом процессе роста кристалла важно иметь возможность управлять составом и выращивать монокристаллы с заданным распределением компонентов. В настоящей работе предложен метод расчета и управления составом бинарных твердых растворов вытягиванием из расплава с применением подпитки, сочетающий однородность и совершенство монокристаллов. Для этого используются цилиндрический подпитывающий слиток, имеющий начало в виде параболоида вращения, и тигель в виде усеченного конуса. Такая геометрия подпитки способствует, с одной стороны, уменьшению конституционного переохлаждения у

фронта кристаллизации, что обеспечивает рост совершенного монокристалла, а с другой — приводит к росту кристалла с постоянным составом.

Распределение состава вдоль растущего кристалла можно установить решением уравнения непрерывности потока вещества второго компонента при соответствующих начальных и граничных условиях.

При выращивании монокристаллов вытягиванием из расплава с применением подпитки уравнение непрерывности имеет следующий вид [1]:

$$\dot{C}_3(t) + P(t)C_3(t) = Q(t), \quad (1)$$

$$P(t) = \frac{\dot{V}_3(t) + k\dot{V}_2(t)}{V_3(t)}, \quad Q(t) = \frac{\dot{V}_1(t)C_1(t)}{V_3(t)}, \quad (2)$$