

УДК 532.78:621.315.592

PACS: 81.10.Dn, 81.10.Aj, 81.10.Mx,
81.05.Dz, 64.75.+g

Теоретический анализ факторов, влияющих на однородность состава подложек кадмий-цинк-теллур, выращиваемых методом ТНМ

А. С. Сенченков

В работе проведены результаты теоретического анализа влияния состава растворителя, нестабильности температурного поля в образце и неоднородности распределения ZnTe в исходном (питающем) слитке на однородность состава растущего кристалла. Показано, что оптимизация состава растворителя позволяет минимизировать скачок концентрации ZnTe на границе затравка-кристалл. Вариации состава при изменении тепловых условий в процессе роста носят плавный характер, и они относительно небольшие. Различные гармоники неоднородности распределения состава в питающем слитке по-разному влияют на однородность растущего кристалла. Длинноволновые неоднородности в питающем слитке практически полностью переходят в растущий кристалл. При длине волны, равной половине длины зоны растворителя и меньше, возмущения состава кристалла относительно небольшие. Очевидно, причиной локальных изменений состава, наблюдаемые в реальных кристаллах, являются, в основном, вариации состава питающего слитка.

Ключевые слова: КЦТ, подложка для КРТ, ТНМ, однородность состава.

DOI: 10.51368/2307-4469-2021-9-5-402-409

Введение

Гетероструктуры, основанные на тройных твердых растворах кадмий-ртуть-теллур (КРТ, $Cd_xHg_{1-x}Te$) остаются наиболее распространенным материалом для полупроводниковых ИК-детекторов, способных обнаруживать излучение в широком диапазоне спектра путем изменения доли теллурида кадмия и, следовательно, ширины запрещенной зоны [1–3]. На сегодняшний день

для выращивания различных структур КРТ применяется ряд методов роста, в частности молекулярно-лучевая эпитаксия и жидкофазная эпитаксия.

В этих методах использовались различные подложки как из соединений II-VI, например, таких как CdTe, Cd(Te,Se), (Cd,Zn)Te, так и из более дешевых, а именно, типа GaAs, сапфира и кремния.

Однако, как правило, большая плотность дислокаций несоответствия наблюдается при росте КРТ на подложках с большой разницей в величине параметров кристаллической решетки. Наиболее качественные эпитаксиальные слои получены на подложках из твердого раствора кадмий-цинк-теллур $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (КЦТ) с соответствующей концентрацией цинка, обеспечивающих номинальное совпадение решеток [4].

Сенченков Александр Сергеевич, гл.н.с., к.т.н.
E-mail: senchenkov@ Rambler.ru
Филиал АО «ЦЭНКИ»-НИИ стартовых комплексов.
Россия, 119526, Москва, просп. Вернадского, 101,
корп. 2.

Статья поступила в редакцию 13 мая 2021 г.

© Сенченков А. С., 2021

Для совпадения параметров решеток требуется КЦТ с содержанием 3,9–4,5 % мольных долей ZnTe. Для получения хорошего изображения прибором КРТ ключевым является однородность состава по поверхности подложки. В работе [4] утверждается, что, в идеале, процентная мольная концентрация ZnTe в подложке должна быть $4,42 \pm 0,01$ для приборов на диапазон 8–12 мкм и $4,08 \pm 0,03$ для приборов на диапазон 3–5 мкм. Очевидно, что с такой точностью кристаллы КЦТ не могут быть получены. Поставщики коммерческих кристаллов только стараются получить кристаллы с содержанием ZnTe 4 ± 1 %.

Большинство кристаллов КЦТ выращивается из расплава (метод Бриджмена). Этот метод используется в вертикальной и горизонтальной конфигурации, при высоком и низком давлении. Коэффициент сегрегации КЦТ больше единицы, и поэтому трудно контролировать состав растущего кристалла. В результате только часть слитка имеет параметр решетки, пригодный для эпитаксии КРТ. Кроме того, кристаллы имеют блочную структуру, поэтому подложки выбираются из больших монокристаллических блоков. Для улучшения однородности применяются различные модификации метода Бриджмена [5, 6], однако проблема при выращивании этим методом остается.

В последние годы метод двигающегося нагревателя (Travelling Heater Method, ТНМ) оказался наиболее жизнеспособным методом для выращивания кристаллов КЦТ большого диаметра (до 75 мм) с хорошей однородностью состава и большим выходом годного материала для полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений [7–10]. Поэтому этот метод стал применяться и для выращивания подложек для производства ИК-датчиков на основе КРТ [11–13]. Полученные подложки имели однородное распределение Zn, низкую плотность дислокаций ($EPD < 3 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$) и хорошее пропускание в ИК-области [12, 13].

Кристаллы твердых растворов $A^{II}-B^{VI}$ выращивались методом ТНМ также и в космосе. Космические условия способствуют

улучшению качества кристалла вследствие подавления естественной конвекции в жидкой фазе. Конвекция является причиной многих дефектов в кристалле, в том числе микро- и макронеоднородностей свойств. Благоприятное влияние космических условий подтверждено результатами экспериментов на российских автоматических космических аппаратах типа «Фотон», проведенных НИИ СК совместно с германскими учеными [14, 15].

Теоретически, методом ТНМ можно получить, за исключением начального переходного участка, идеально однородный по составу кристалл. Однако реальная концентрация ZnTe в объеме кристалла и по длине изменяется в определенных пределах [7].

Причинами, вызывающими вариации состава растущего кристалла при методе ТНМ могут быть нестабильность температурного поля в образце и неоднородность распределения ZnTe в исходном (питающем) слитке. Кроме того, наблюдается скачок концентрации теллурида цинка на границе затравка/кристалл.

Целью данной работы является проведение теоретического анализа влияния вышеуказанных факторов на однородность состава растущего кристалла.

Постановка работы

Численное моделирование занимает важное место в процессе отработки технологии получения материалов. Оно позволяет определить параметры технологического режима, близкие к оптимальным, тем самым существенно сокращает количество опытов и время отработки процесса. Особенно это важно при подготовке космических экспериментов, где количество опытов очень ограничено, а их стоимость высока. В продолжение проведенных ранее исследований, НИИ СК готовит серию космических экспериментов по получению кристаллов КЦТ с однородным распределением состава и свойств для реализации их на борту модуля «Наука» в составе российского сегмента МКС.

С этой целью было проведено математическое моделирование процесса роста кристалла. При этом использовались экспериментальные данные, полученные при наземной отработке космических экспериментов. В расчетах использовалась математическая модель, разработанная в НИИ СК [16, 17], причем с учетом конвективного перемешивания в приближении диффузионного пограничного слоя [18].

Исходные данные для расчетов можно разделить на две группы:

1. постоянные, которые одни и те же во всех вычислениях;

2. переменные, влияние которых на однородность состава растущего кристалла изучается.

К постоянным исходным данным относятся определенные параметры: диаметр кристалла, длина зоны растворителя, номинальный состав питающего слитка, физические свойства материалов, скорость перемещения нагревателя, а также вычислительные параметры.

Основные постоянные параметры следующие:

- диаметр кристалла 25 мм;
- длина зоны растворителя 20 мм;
- номинальный состав питающего слитка $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$;
- скорость перемещения нагревателя 0,2 мм/ч.

Продолжительность процесса роста принималась в пределах 300–400 часов.

Рассматривались следующие варианты переменных параметров.

А. Состав затравки и зоны растворителя. Состав затравки CdTe или $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$. Состав растворителя: чистый Te или раствор теллурида кадмия в теллуре, причем концентрация CdTe (в мольных долях) изменяется в пределах от 5 до 10 %.

В. Изменение тепловых условий. Температурное поле в образце в процессе роста принималось из измерений при наземных экспериментах.

С. Распределение ZnTe в питающем материале. Рассматривались два диапазона из-

менения концентрации ZnTe : $0,04 \pm 0,02$ и $0,04 \pm 0,005$.

Эффект переменных параметров определяется сравнением с вариантом, когда температурное поле в образце не изменяется в процессе роста (перемещается вдоль образца со скоростью движения нагревателя без деформации), а состав питающего материала постоянный по длине и равен номинальному. Этот вариант в дальнейшем обозначается как «идеальный случай».

Состав затравки и зоны растворителя

В методе ТНМ наблюдается скачок концентрации теллурида цинка на границе затравка–кристалл. Причиной этого скачка является то, что состав раствора перед началом кристаллизации отличается от состава, устанавливающегося при квазистационарном росте кристалла требуемого состава. Желательно уменьшить величину этого скачка, так как большая разница в концентрации теллурида цинка (и параметра кристаллографической решетки) может привести к возникновению дислокаций несоответствия в этой области.

Состав твердой фазы, согласно фазовой диаграммы системы Cd-Zn-Te , зависит от температуры и состава раствора перед фронтом кристаллизации. При постоянной исходной длине зоны растворителя и при заданном температурном поле, состав раствора зависит, прежде всего, от начального состава растворителя и состава растворяемых в нем затравки и питающего материала.

На рис. 1 показаны результаты расчетов. На этом графике показаны следующие сочетания состава затравки и растворителя:

- 1 – затравка CdTe , растворитель – Te ;
- 2 – затравка $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, растворитель – Te ;
- 3 – затравка $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, растворитель – 95 % Te + 5 % CdTe ;
- 4 – затравка $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, растворитель – 92 % Te + 8 % CdTe ;
- 5 – затравка $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, растворитель – 90 % Te + 10 % CdTe .

Наибольший скачок концентрации наблюдается при использовании в качестве затравки теллурида кадмия, а в качестве растворителя – чистого теллура (кривая 1). Наилучший результат в рассматриваемом случае получен при использовании затравки состава $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ и растворителя с содержанием теллурида кадмия 8 % или 10 % (кривые 4 и 5).

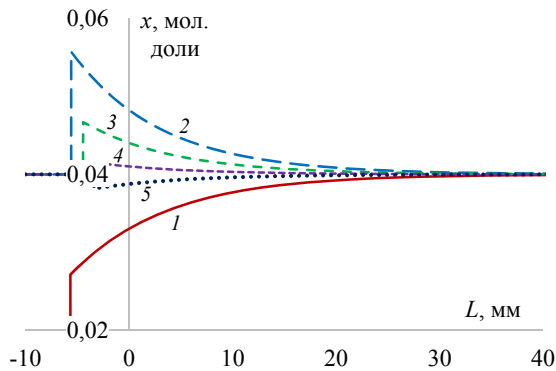


Рис. 1. Распределение состава кристалла (вдоль оси L).

Таким образом, оптимизация состава растворителя позволяет минимизировать скачок концентрации $ZnTe$ на границе затравка–кристалл.

Изменение тепловых условий в процессе роста

Рассмотрим влияние вариаций температурного поля в образце на однородность состава растущего кристалла. При движении нагревателя вдоль образца изменяются условия теплообмена образца с окружающей средой. Для поддержания более или менее стабильного температурного поля в образце, регулируют температуру нагревателя. Тем не менее, добиться стабильного температурного поля (с постоянной максимальной температурой и без деформации профиля) невозможно.

В данной работе рассмотрены три разных варианта изменения температурного поля в образце. Эти варианты приняты по результатам экспериментов, проведенных в

НИИ СК [19]. Соответствующие расчетные температуры на фронте кристаллизации (на оси образца) для этих экспериментов показаны на рис. 2 и обозначены цифрами 2, 3, 4. Кроме того, рассмотрен «идеальный» вариант, когда температурный профиль вдоль поверхности ампулы движется относительно образца со скоростью движения нагревателя без деформации и при постоянной максимальной температуре. Этот вариант обозначен цифрой 1 на графике.

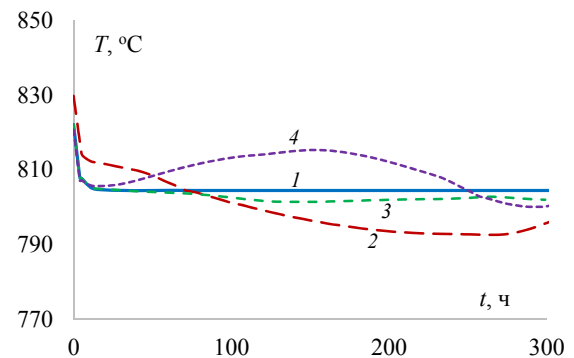


Рис. 2. Расчетная температура на фронте кристаллизации (на оси).

Расчетная скорость роста на оси для этих вариантов показана на рис. 3 (обозначение кривых, как на рис. 2). Как видно, изменение тепловых условий при перемещении нагревателя заметно влияет на температуру растущей поверхности и скорость роста.

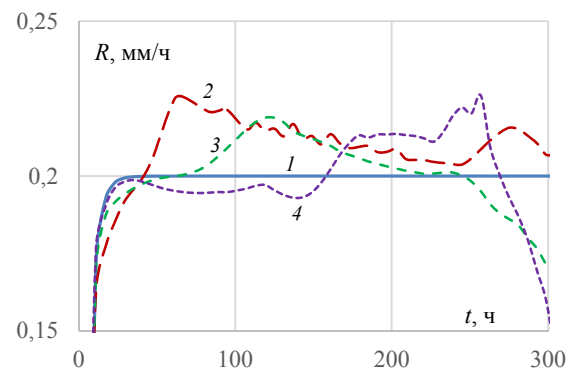


Рис. 3. Расчетная скорость роста на оси.

Как следствие, изменяется распределение состава вдоль оси кристалла (рис. 4).

Однако вариации состава носят плавный характер, и они относительно небольшие (около 0,001–0,002 мольных долей).

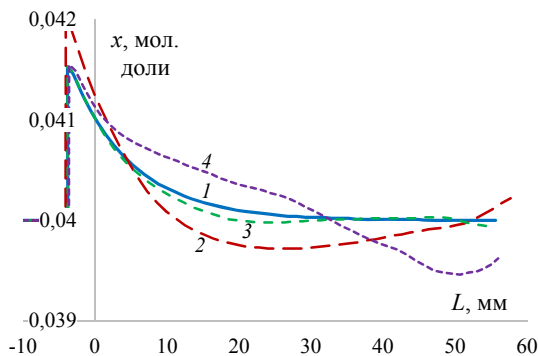


Рис. 4. Изменение распределения состава кристалла вдоль оси кристалла из-за вариации тепловых условий в процессе роста.

Неоднородность распределения состава питающего слитка

Распределение состава исходного (питающего) слитка, как правило, носит случайный характер. Если имеется N измерений концентрации ZnTe вдоль слитка, то это распределение может быть представлено, используя быстрое преобразование Фурье, в виде ряда:

$$y_f = \frac{a_0}{2} + \sum_{i=1}^{N/2} a_i \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda_i} + \varphi_i\right)$$

где y_f – мольная доля ZnTe в питающем слитке; λ_i – длина волны i -й неоднородности распределения; φ_i – фаза гармоники; z – продольная координата; a_i – коэффициенты.

Рассмотрим, как различные гармоники неоднородности распределения состава в питающем слитке влияют на однородность растущего кристалла. Для этого рассмотрим распределения ZnTe в питающем слитке вида

$$y_f = 0,04 + 0,01 \sin\left(\frac{k\pi z}{L_0}\right)$$

с длиной волны возмущения $\lambda = L_0 / k$, где L_0 – длина зоны растворителя до расплавления. Возмущения при $k < 1$ будем называть длинноволновыми, а при $k > 1$ – коротковолновыми. Рассматривается диапазон длин волн от $0,1L_0$ до $10L_0$.

Зависимость отношения амплитуды возмущения состава в кристалле (A_c) к амплитуде возмущения в питающем слитке (A_f) как функция от длины волны (отношения длины зоны растворителя к длине волны возмущения L_0/λ), приведена на рис. 5.

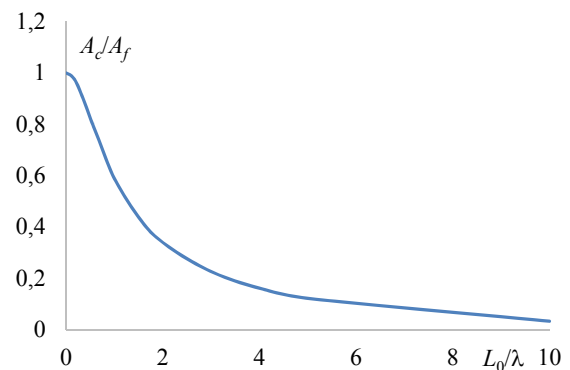


Рис. 5. Зависимость амплитуды возмущения состава в кристалле от длины волны.

Как видно, длинноволновые неоднородности в питающем слитке практически полностью переходят в растущий кристалл. Заметное уменьшение амплитуды отклонения от среднего значения концентрации наблюдается только при длине волны возмущений, равной длине зоны растворителя. При длине волны, равной половине длины зоны растворителя и меньше, возмущения состава кристалла относительно небольшие.

Пример расчета состава растущего кристалла при случайном разбросе состава питающего слитка приведен на рис. 6. На этом рисунке маркерами показано принятое расчетное распределение концентрации ZnTe в питающем слитке, а сплошной линией – соответствующее распределение состава в растущем кристалле.

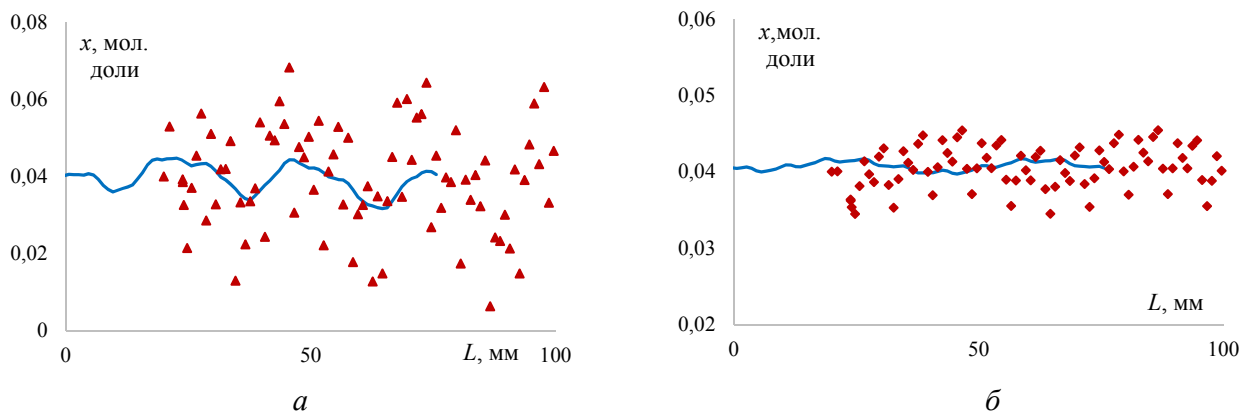


Рис. 6. Изменения состава кристалла при случайном разбросе состава питающего слитка в пределах $0,04 \pm 0,02$ (а) и $0,04 \pm 0,005$ (б).

Расчет показывает важность использования питающего слитка с возможно меньшим разбросом концентрации ZnTe. Видно также, что небольшие локальные изменения состава кристалла могут быть вызваны колебаниями состава питающего слитка.

Заключение

Проведен теоретический анализ влияния состава затравки и растворителя, нестабильности температурного поля в образце и неоднородности распределения ZnTe в исходном (питающем) слитке на однородность состава кристалла КЦТ, выращиваемого методом ТНМ.

Показано, что основным фактором, влияющим на однородность состава кристалла в начальной стадии роста, является состав затравки и растворителя. Оптимизация состава растворителя позволяет минимизировать скачок концентрации ZnTe на границе затравка/кристалл.

В дальнейшем основное влияние на однородность растущего кристалла оказывает неоднородность распределения теллурида цинка в питающем слитке.

Различные гармоники неоднородности распределения состава в питающем слитке по-разному влияют на однородность растущего кристалла. Длинноволновые неоднородности в питающем слитке практически полностью переходят в растущий кристалл. При длине волны, равной половине длины

зоны растворителя и меньше, возмущения состава кристалла относительно небольшие.

Изменение тепловых условий в процессе роста также влияют на распределение состава растущего кристалла. Однако вариации состава в этом случае носят плавный характер, и их вклад в неоднородность кристалла относительно небольшой. Расчеты показывают, что локальные изменения состава кристалла, наблюдаемые в реальных кристаллах, могут быть вызваны, в основном, колебаниями состава питающего слитка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитриев Е. // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2005. № 2. С. 74.
2. Старцев В., Наумов А. // Технологии защиты. 2019. № 6.
3. Rogalski A. // Infrared Physics & Technology. 2002. Vol. 43. P. 187.
4. Maxey C. D., Gower J. E., Capper P., O'Keefe E. S., Skauli T., Ard C. K. // J. Crystal Growth. 1999. Vol. 197. P. 427.
5. Radhakrishnan J. K., Sunderseshu B. S., Srivastava M., Seth G. L., Raman R., Narula R. C., Bagai R. K. // Bull. Mater. Sci. 2001. Vol. 24. № 6. P. 659.
6. Wang Tao, Jie Wan-qi, Xu Ya-dong, Zha Gang-qiang, Fu Li. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. Vol. 19. P. 622.
7. Chen H., Awadalla S. A., Iniewski K., Lu P. H., Harris F., Mackenzie J., Hasanen T., Chen W., Redden R., Bindley G., Kuvvetli I., Budtz-Jørgensen C., Luke P., Amman M., Lee J. S., Bolotnikov A. E., Camarda G. S., Cui Y., Hossain A., James R. B. // J. Applied Physics. 2008. Vol. 103. P. 014903.
8. Roy U. N., Weiler S., Stein Ju., Gueorguiev A. // Proc. of SPIE. 2009. Vol. 7449. P. 74490U.

9. Roy U. N., Weiler S., Stein J. // Journal of Crystal Growth. 2010. Vol. 312. P. 2840.
10. Roy U. N., Weiler S., Stein J., Cui Y., Groza M., Buliga V., Burger A. // Journal of Crystal Growth. 2012. Vol. 347. P. 53.
11. Mackenzie J., Kumar F. J., Chen H. // J. Electronic Materials. 2013. Vol. 42. № 11.
12. Flint J. P., Martinez B., Betz T. E. M., Mackenzie J., Kumar F. J., Bindley G. // Proc. of SPIE. 2016. Vol. 9819. P. 981913.
13. Flint J. P., Martinez B., Betz T. E. M., Mackenzie J., Kumar F. J., Burgess L. // Proc. of SPIE. 2017. Vol. 10177. P. 1017717.
14. Salk M., Fiederle M., Benz K. W., Senchenkov A. S., Egorov A. V., Matioukhin D. G. // J. Crystal Growth. 1994. Vol. 138. P. 161.
15. Borisenko E. B., Kolesnikov N. N., Senchenkov A. S., Fiederle M. // J. Crystal Growth. 2017. Vol. 457. P. 262.
16. Senchenkov A. S., Fiederle M., Kolesnikov N. N. CZT Crystal Growth by THM in Microgravity – Preparation of Experiments for FOTON-M4 Mission. / IAC Proceedings, (Toronto, Canada, 2014), IAC-14-A2.4.7.
17. Senchenkov A. S. A new approach to numerical simulation of CdZnTe crystal growth by the travelling heater method under weightlessness conditions. Research Gate Preprint 2017. DOI: 10.13140/RG.2.2.31953.43369/1.
18. Garandet J. P., Corre S., Kaddeche S., Albousie T. // Journal of Crystal Growth. 2000. Vol. 209. P. 970.
19. Zou J., Fauler A., Senchenkov A. S., Kolesnikov N. N., Fiederle M. // Crystals. 2021. Vol. 11. P. 649.

PACS: 81.10.Dn, 81.10.Aj, 81.10.Mx, 81.05.Dz, 64.75.+g

Theoretical analysis of the factors, influencing composition uniformity of the cadmium zinc telluride substrates grown by THM

A. S. Senchenkov

Research and Development Institute for Launch Complexes (NIISK),
a Branch of Center for Ground-based Space Infrastructure Operation (TsENKI), Inc.
Bd. 2, 101 Vernadskogo ave., Moscow, 119526, Russia
E-mail: senchenkov@rambler.ru

Received May 13, 2021

The effect of the sample composition, variation of the temperature field and the feed material non-homogeneity on uniformity of the growing crystal is considered. It is shown that optimization of the solvent composition makes it possible to minimize the jump of the ZnTe concentration at the seed/crystal boundary. The composition fluctuations at variation of the thermal field during crystal growth are smooth enough and relatively non-significant. The feed composition distribution has, as a rule, a random character. Different harmonics of composition distribution non-uniformity in the feed material differently affect the homogeneity of the growing crystal. Longwave non-uniformities in the feed transform into the growing crystal almost completely. At the wavelength equals to a half of the solvent length or shorter, the perturbations of the growing crystal composition are relatively small. Evidently, the cause of the local composition variations, found in real crystals, is, basically, the feed composition non-uniformities.

Keywords: CZT, substrate for MCT epitaxy, THM, composition uniformity.

DOI: 10.51368/2307-4469-2021-9-5-402-409

REFERENCES

1. E. Dmitriev, *Electronics: Science, Technology, Business*, No. 2, (2005) [in Russian].
2. V. Startsev and A. Naumov, *Defense technologies*, No. 6 (2019) [in Russian].
3. A. Rogalski, *Infrared Physics & Technology* **43**, 187 (2002).
4. C. D. Maxey, J. E. Gower, P. Capper, E. S. O'Keefe, T. Skauli, and C. K. Ard, *J. Crystal Growth* **197**, 427 (1999).
5. J. K. Radhakrishnan, B. S. Sunderseshu, M. Srivastava, G. L. Seth, R. Raman, R. C. Narula, and R. K. Bagai, *Bull. Mater. Sci.* **24** (6), 659 (2001).
6. Wang Tao, Jie Wan-qi, Xu Ya-dong, Zha Gang-qiang, Fu Li, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* **19**, 622 (2009).
7. H. Chen, S. A. Awadalla, K. Iniewski, P. H. Lu, F. Harris, J. Mackenzie, T. Hasanen, W. Chen, R. Redden, G. Bindley, I. Kuvvetli, C. Budtz-Jørgensen, P. Luke, M. Amman, J. S. Lee, A. E. Bolotnikov, G. S. Camarda, Y. Cui, A. Hossain, and R. B. James, *J. Applied Physics* **103**, 014903 (2008).
8. U. N. Roy, S. Weiler, Ju. Stein, and A. Gueorgiev, *Proc. of SPIE* **7449**, 74490U (2009).
9. U. N. Roy, S. Weiler, and J. Stein. *J. Crystal Growth* **312**, 2840 (2010).
10. U. N. Roy, S. Weiler, J. Stein, Y. Cui, M. Groza, V. Buliga, and A. Burger, *J. Crystal Growth* **347**, 53 (2012).
11. J. Mackenzie, F. J. Kumar, and H. Chen, *J. Electronic Materials* **42** (11), (2013).
12. J. P. Flint, B. Martinez, T. E. M. Betz, J. Mackenzie, F. J. Kumar, and G. Bindley, *SPIE* **9819**, 981913 (2016).
13. J. P. Flint, B. Martinez, T. E. M. Betz, J. Mackenzie, F. J. Kumar, and L. Burgess, *SPIE* **10177**, 1017717 (2017).
14. M. Salk, M. Fiederle, K. W. Benz, A. S. Senchenkov, A. V. Egorov, and D. G. Matioukhin, *J. Crystal Growth* **138**, 161 (1994).
15. E. B. Borisenko, N. N. Kolesnikov, A. S. Senchenkov, and M. Fiederle, *J. Crystal Growth* **457**, 262 (2017).
16. A. S. Senchenkov, M. Fiederle, and N. N. Kolesnikov, in *IAC Proceedings 2014*, Toronto, Canada, IAC-14-A2.4.7.
17. A. S. Senchenkov, *Research Gate Preprint* 2017, DOI: 10.13140/RG.2.2.31953.43369/1.
18. J. P. Garandet, S. Corre, S. Kaddeche, and T. Alboussie, *Journal of Crystal Growth* **209**, 970 (2000).
19. J. Zou, A. Fauler, A. S. Senchenkov, N. N. Kolesnikov, and M. Fiederle *Crystals* **11**, 649 (2021).