ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 634-638

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 634-638

PACS 74.62.BF

ISSN 1729-4428

В.В. Жихаревич, С.Е. Остапов, І.М. Раренко

Дослідження процесу зонного вирощування кристалів напівпровідникових твердих розчинів $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe$ та шляхи його оптимізації

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 58012, Чернівці, вул.. Коцюбинського, 2.

Статтю присвячено вивченню розподілу компонентів вздовж злитку при вирощуванні напівпровідникових твердих розчинів типу $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe$ методом модифікованої зонної плавки. Показано, що сегрегація компонентів (MnTe, ZnTe та CdTe) змінюється у багатокомпонентному твердому розчині в порівнянні з трикомпонентним. Рекомендовано шляхи по оптимізації процесу однопрохідної зонної плавки для збільшення виходу матеріалу заданого складу.

Ключові слова: вирощування кристалів, зонна плавка, напівпровідникові тверді розчини.

Стаття поступила до редакції 07.12.2005; прийнята до друку 15.05.2006.

Складні напівпровідникові тверді розчини типу $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (КРТ) широко застосовуються у сучасній фотоелектроніці. Ці матеріали, більшою чи меншою мірою, використовуються як базові для створення фотоприймачів ІЧ випромінювання для середнього (λ=3-5 мкм), і далекого (λ=8-14 мкм) діапазонів [1-4]. Отримання таких матеріалів можливе багатьма способами: це й метод Бріджмена, і зонна плавка та твердотільна рекристалізація (для отримання монокристалів); і різні методи епітаксійного вирощування (для отримання плівок) [2-4]. Однак для дослідження фізичних властивостей нових напівпровідникових матеріалів, як HgCdMnZnTe, найбільш зручним є вирощування кристалів методом зонної плавки, оскільки він дозволяє отримати злиток матеріалу з набором складів, і дослідити, тим самим, широкий спектр властивостей твердого розчину. Звичайно, процес зонної плавки твердих розчинів досить дорогий та довготривалий, тому дослідження, спрямовані на покращення якості та скорочення часу вирощування цих кристалів, є, без сумніву, актуальними. Велику роль у цьому може відіграти послідовна теорія зонної плавки багатокомпонентних матеріалів, яка сьогодні ще не розроблена .

Дослідженню процесів зонної плавки присвячено роботи [5-9]. У роботі [8], наприклад, отримано емпіричну формулу для розподілу складу на початковій ділянці злитку КРТ, а також залежність ефективного коефіцієнта сегрегації від віддалі вздовж злитку при зонній плавці. Ця залежність має вигляд або монотонно зростаючої функції, або має максимум перед виходом на насичення. У роботі [6] досліджено залежність коефіцієнта сегрегації у кристалах КРТ від складу рідкої фази та отримано емпіричну формулу для цієї залежності, яка справедлива у діапазоні 0.07-0.22 мольних частин CdTe у розчині. У роботі [9] досліджено процес вирощування нового напівпровідникового твердого розчину $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe$ та показано, що розподіл компонентів у кристалах цього напівпровідника підкоряється тим самим закономірностям, що і у кристалах HgCdTe та HgMnTe (МРТ). Однак наявність трьох різних бінарних компонентів (CdTe, MnTe, ZnTe), що мають високу температуру плавлення і, фактично, у розплаві $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe$ (КМЦРТ) знаходяться в молекулярному стані, повинно приводити до зміни їх коефіцієнтів сегрегації у кінцевому кристалі в порівнянні з розподілом компонентів у потрійних твердих розчинах КРТ та МРТ, що не досліджено.

У цій роботі проведено дослідження взаємного впливу на розподіл вказаних компонентів у твердому розчині КМЦРТ при модифікованому зонному вирощуванні.

Модифікація процесу зонної плавки зводилася до вирощування кристалів під кутом до горизонту та безперервному обертанні ампули. Переваги такої модифікації полягають в наступному. При вирощуванні кристала під кутом до горизонту досягається безпосередній контакт рідкої фази з полікристалом практично по усій довжині злитку. Це дозволяє значно зменшити вплив парогазового прошарку та нерівномірного розчинення полікристала. Перемішування ж призводить, по-перше, до рівномірного розчинення полікристалу, по-друге, до вирівнювання температури у всьому

розплаві, включаючи границю «розплав-кристал», і по-третє, до зменшення товщини дифузійного шару на фронті кристалізації. Усе це призводить до істотного покращення як радіальної, так і осьової однорідності отриманих злитків. Як показують експерименти по різкому охолодженню розплавленої зони, такий підхід формує практично плоский фронт кристалізації незалежно від діаметра ампули, що практично неможливо отримати при вертикальних методах вирощування [10].

Аналіз робіт [8-9] дозволяє встановити дві загальні особливості розподілу значень коефіцієнта сегрегації високотемпературних компонентів у розплаві-розчині на основі HgTe по довжині злитків у зразках КРТ, МРТ та КМЦРТ, одержаних зонною плавкою. Перша полягає в практично однакових їх значеннях на початку злитків (k=1,6÷1.9), а друга – в залежності коефіцієнта сегрегації від складу вихідного полікристала (наприклад, у КРТ коефіцієнт сегрегації CdTe зменшується з k=3,2 для складу вихідного полікристала x_0=0,16 до k=1,6 при x_0=0,315). Таку поведінку коефіцієнта сегрегації можна зрозуміти, якщо скористатися формулою Бартона-Прима-Сліхтера [11], записану наступним чином:

$$k\left(z, x_L\right) = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0\left(x_L\right)} - 1\right)\exp\left(-D\left(z\right)\right)}, \qquad (1)$$

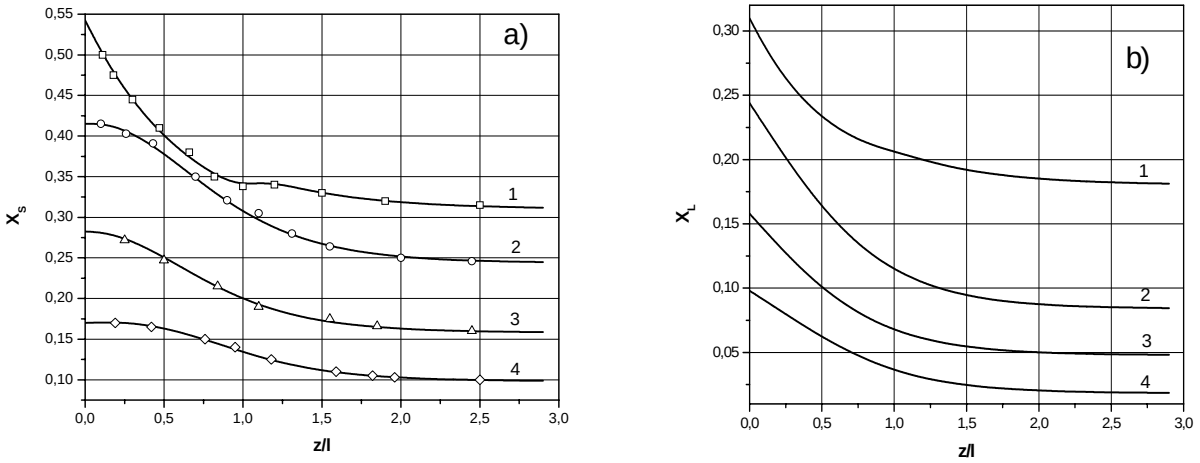
де $D(z)=f\delta/D_L(z)$ - параметр, що залежить, в основному, від умов вирощування; $k_0(x_L)$– рівноважний коефіцієнт сегрегації високотемпературного компоненту, що визначається, в основному, виглядом діаграми фазової рівноваги та залежить від складу рідкої фази, z – координата вздовж злитку. Як показано у роботі [8], коефіцієнт дифузії у рідкій фазі $D_L(z)$ збільшується при зменшенні концентрації CdTe у розплаві, а це означає, що D(z) буде зменшуватися з координатою вздовж злитку z, якщо рухатись від його початку.

Якщо розв‘язати диференціальне рівняння Пфанна для зонної плавки [12], розраховуючи коефіцієнт сегрегації за формулою (1) та апроксимуючи D(z) поліноміальними залежностями третього порядку (див. [9]), то отримаємо результати, подані на рис.1. Як бачимо, для потрійних твердих розчинів теоретичні розрахунки добре узгоджуються з експериментальними даними. При цьому D(z) змінюється від 0,4 до 0,1 в залежності від складу кристала, що відповідає загальноприйнятій швидкості вирощування f=0,2 мм/год; δ=0,5 мм, та зміні коефіцієнту дифузії у розплаві від $0{,}7\times10^{-5}$ см^2/с до 3×10^{-5} см^2/с. Усі ці значення добре узгоджуються з результатами роботи [8].

Тепер застосуємо цей метод моделювання процесу зонної плавки до багатокомпонентного твердого розчину КМЦРТ та спробуємо вияснити особливості розподілу високотемпературних компонентів (тут маються на увазі CdTe, MnTe та ZnTe) та їх взаємний вплив. Такий підхід має право на існування, оскільки температура розплавленої зони при вирощуванні КМЦРТ не перевищує 850^0C, а при такій температурі вищезгадані бінарні сполуки, що входять у склад досліджуваного твердого розчину, знаходяться у розплаві не в атомарному, а саме в молекулярному стані.

Оскільки експериментальних даних щодо безпосереднього розподілу компонентів при вирощуванні КМЦРТ немає, ми вимушені перераховувати отримані дані у ширину забороненої зони. При розрахунку склад вихідного полікристалу приймався рівним: x_0=0,14; y_0=0,02; z_0=0,01 [9]. На рис. 2 подано експериментальну залежність ширини забороненої зони шайб, вирізаних з отриманого злитку, від їх позиції у ньому (z/l – відстань від початку злитку, виміряна у довжинах розплавленої зони). Як бачимо, ширина забороненої зони, а значить, і розподіл компонентів по довжині кристалу не є зовсім однорідними: на залежності присутня «сходинка». Для пояснення цього факту припустимо, що сегрегація компонентів розчину залежить не лише від складу вихідного полікристалу та режимів вирощування, а й від відносної концентрації компонентів. Подібне припущення обґрунтовувалося для КРТ у роботі [6], коли неповне розчинення CdTe при недостатньому часі вирощування або занизькій температурі в розплавленій зоні призводило до подібного ефекту.

Результати розрахунків розподілу CdTe, MnTe та ZnTe у кристалі КМЦРТ з використанням для обчислення D(z) формули Бартона-Прима-Сліхтера, подано на рис. 3. Як бачимо, на залежностях спостерігаються своєрідні максимуми, причому положення їх по довжині злитку не однакове. На наш погляд, це прояв взаємного впливу компонентів розплаву, що підтверджує рис. 4, де подано розподіл коефіцієнтів сегрегації по довжині злитку. Видно, що сегрегація високотемпературних компонентів при вирощуванні кристалу КМЦРТ зонною плавкою, значно відрізняється від такої у трикомпонентних твердих розчинах. Як цього й слід було чекати, спочатку кристалізуються склади КМЦРТ, збагачені найбільш тугоплавкими бінарними сполуками (MnTe та ZnTe), а вже після збіднення розплаву цими компонентами, кристалізується CdTe. Усі ці зміни відбуваються на відстані до 2 довжин розплавленої зони від початку кристалу. Як видно, коефіцієнт сегрегації окремих компонентів на початку процесу перекристалізації близькі (k≈1,9 для усіх складових). Практично однакові вони й при виході коефіцієнтів сегрегації на насичення (k≈5,0-5,1). Відмінності полягають у тому, що коефіцієнти сегрегації MnTe досягає насичення на відстані z~1,0 довжині зони; ZnTe – приблизно 1,5 довжини зони, і, нарешті, коефіцієнт сегрегації CdTe досягає насичення на відстані z~2,0 довжин розплавленої зоні від початку злитку. Ділянкам швидкого зростання коефіцієнтів розподілу на рис. 4 відповідають максимуми складу на рис.3 а. На рис. 3 б подано розподіл компонентів у рідкій фазі твердого розчину. Як бачимо, у рідкій



а б

Рис. 1. Порівняння результатів теоретичних розрахунків розподілу складу у кристалах $Hg_{1-x}Cd_xTe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe$ з експериментальними даними (а): 1 – $Hg_{0,685}Cd_{0,315}Te$; 2 – $Hg_{0,755}Cd_{0,245}Te$; 3 – $Hg_{0,84}Cd_{0,16}Te$; 4 - $Hg_{0,9}Mn_{0,1}Te$.
Розподіл складу в рідкій фазі – (b).

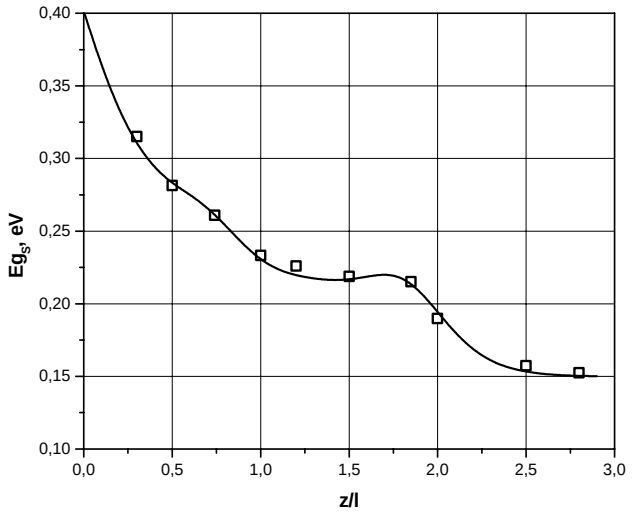
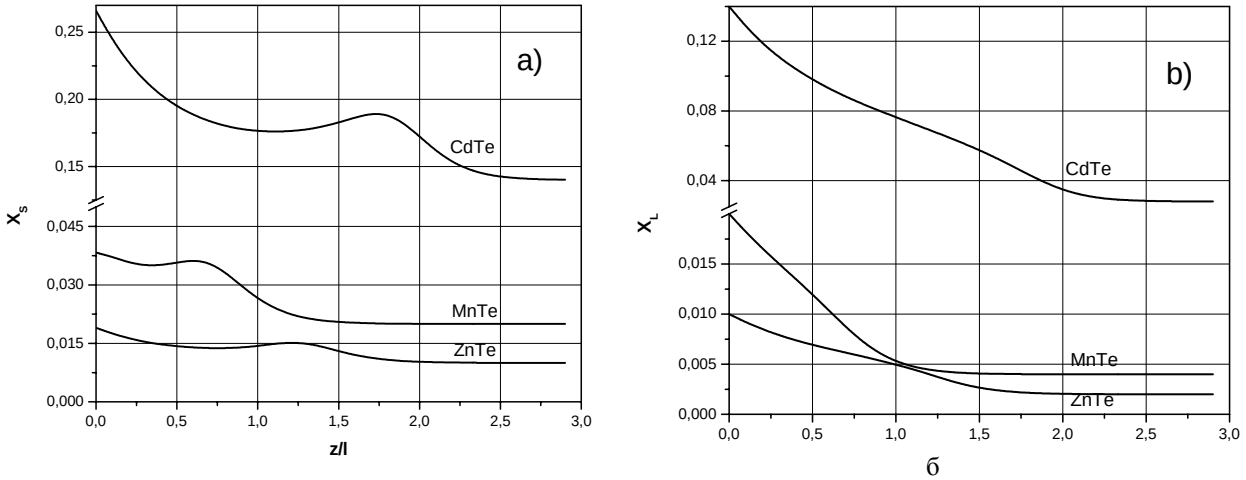


Рис. 2. Ширина забороненої зони, визначена у шайбах $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe$ в залежності від розміщення шайб у злитку.



а б

Рис. 3. Розподіл компонентів CdTe, MnTe та ZnTe у кристалах КМЦРТ: а) – у твердій фазі, b) – у рідкій фазі.

фазі склад телуриду цинку «виснажується» практично до 0,0025, телуриду марганцю – до 0,004, а телуриду кадмію – до 0,03 мольних частин. Така характерна поведінка коефіцієнтів сегрегації бінарних сполук, що утворюють складний твердий розчин КМЦРТ, на наш погляд, свідчить про їх взаємну залежність.

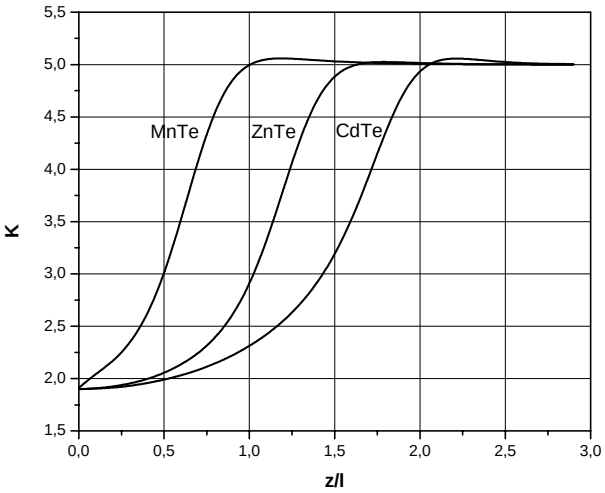


Рис. 4. Коефіцієнти сегрегації компонентів CdTe, MnTe ZnTe у твердому розчині КМЦРТ.

Знаючи поведінку коефіцієнта сегрегації у цих матеріалах в залежності від складу вихідного полікристала та координати вздовж злитку, можна вдосконалити режими виготовлення зразків КМЦРТ та й інших подібних твердих розчинів та розробити технологічні прийоми, спрямовані на отримання злитків, що мають найбільший процент виходу матеріалу заданого складу. Одним з варіантів такої модифікації може бути т. зв. «програмування» розподілу компонентів у вихідному полікристалі, тобто синтезування кристала з таким розподілом компонентів, щоби після однопрохідного зонного вирощування ми отримали монокристалічний злиток із заданим розподілом високотемпературних компонентів по довжині. Цього можна досягти попереднім вирощуванням підготовленого полікристала за допомогою напрямленої кристалізації, а лише потім – однопрохідною зонною плавкою. Ще одним способом збільшення кількості матеріалу заданого складу може бути зміна умов вирощування під час росту кристала за допомогою, наприклад, зменшення довжини розплавленої зони від довгої до короткої. Як це показано у [8,13], такі методи дозволяють збільшити вихід матеріалу заданого складу в процесах вирощування з малою швидкістю руху фронту кристалізації (долі міліметра за годину), одночасно скорочуючи час вирощування в порівнянні з багатократним зонним вирівнюванням.

Жихаревич В.В. – аспірант;
Остапов С.Е. – кандидат фіз.-мат.наук, доцент, докторант кафедри фізики напівпровідників та наноструктур;
Раренко І.М. – професор кафедри фізики напівпровідників та наноструктур.

[1] A.Rogalski. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook // *Rep.Prog.Phys.*, **68**, pp. 2267–2336 (2005).
[2] A.Rogalski. HgZnTe as a potential infrared detector material // *Prog.Quant.Electr.*, **13**, pp.299-353 (1989).
[3] A.Rogalski. HgMnTe as a new infrared detector material // *Infrared Phys.* **31**(2), pp.117-166 (1991).
[4] Н.Н.Берченко, В.Е.Кревс, В.Г.Средин. *Полупроводниковые твердые растворы и их применение*. Воениздат, М. 208 с. (1982).
[5] B.E.Bartlett, P.A.Capper. A study of casting in the CdHgTe systems // *J.Cryst.Growth*, **47**, pp.341-350 (1979).
[6] В.М.Ежов, А.С.Томсон, *Научные труды МИСиС*, **106**, с.61-64(1978).
[7] Szofran F.R., Lehoczky S.L. Effect of growth parameters on compositional variation in directionally solified HgCdTe Alloys // *J.Cryst. Growth*, **70**, pp.343-348 (1984).
[8] О.А.Боднарук, И.Н.Горбатюк, С.Э.Остапов, И.М.Раренко, В.П.Шафранюк, С.В.Ничий Исследование процессов выращивания и структурного совершенства халькогенидов кадмия-ртути и марганца-ртути// *Неорганические материалы*, **31**(10), сс.1347-1350 (1995).
[9] I.N.Gorbatyuk, V.V.Zhikharevich, S.E.Ostapov. Investigation on the growing of $Hg_{1-X-Y-Z}A_XB_YC_ZTe$ solid solutions by modified zone melting method // *SPQEO*, **8**(4), pp.22-25(2005).
[10] О.А.Боднарук, И.Н.Горбатюк, В.И.Каленик, О.Д.Пустыльник, И.М.Раренко, В.П.Шафранюк. Кристаллическая структура и электрофизические параметры кристаллов $Mn_xHg_{1-x}Te$// *Неорганические материалы*, **28**(2), сс.335-339 (1992).
[11] C.L.Jones, P.Capper. A reply to “Further Comments on Segregation during Brigeman Growth of HgCdTe” // *J.Cryst. Growth*, **72**, pp.733-734 (1985).
[12] В.Пфанн. *Зонная плавка*. Мир, М., 366 с. (1970).
[13] С.Э.Остапов, И.М.Горбатюк, А.И. Раренко. Исследование параметров процесса зонной плавки кристаллов HgCdTe и HgMnTe. //*Тезисы докладов III Всесоюзной конференции «Моделирование роста кристаллов»*, **3,** с.255-256 (1990).

V.V. Zhikharevich, S.E. Ostapov, I.M. Rarenko

The Investigation and Optimizing of the Solid Solutions $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe$ Type Zone Melting process

Chernivtsi Yuri Fedkovich National University, 2, Kotsiubinski str., 58012, Chernivtsi, Ukraine.

This paper deals with the components distribution in the crystals of Hg1-x-y-zCdxMnyZnzTe, obtained by modifying zone melting method. It is shown that the segregation of the components (MnTe, ZnTe and CdTe) in quinary solid solution is different in comparison with the 3-component ones. The ways of optimization of the zone melting method are suggested.