

坩埚内壁碳膜对 Bridgman 法生长 CdZnTe 晶体热应力的影响*

张国栋 刘俊成 李蛟

(山东理工大学材料科学与工程学院, 淄博 255091)

摘要 采用热弹性模型计算了垂直 Bridgman(VB) 法生长 CdZnTe 单晶体过程中的应力场, 研究了坩埚内壁碳膜的厚度对晶体内热应力的影响. 计算结果表明: 晶体边缘与坩埚内壁接触位置的热应力远大于晶体中心处的热应力. 晶体生长过程中存在两个高应力区: 与坩埚接触的晶体底部与顶部(固/液界面下方)区, 两个区的最大应力值在凝固过程中迅速增加, 在随后的晶体冷却过程中较缓慢增大. 增加碳膜厚度可以显著减小晶体边缘的热应力, 然而对晶体中心的热应力影响较小. 晶体生长完成 85% 左右时, 用涂石墨坩埚生长的晶体比用石英坩埚生长的晶体的最大热应力小 55% 以上.

关键词 CdZnTe, 晶体生长, 热应力场, 数值模拟

中图法分类号 TN304.053, O782 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2007)10-1071-06

INFLUENCE OF THE GRAPHITE FILM PLATING ON THE INNER WALL OF QUARTZ CRUCIBLE ON THE THERMAL STRESS IN CdZnTe CRYSTAL PREPARED BY BRIDGMAN METHOD

ZHANG Guodong, LIU Juncheng, LI Jiao

School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255091

Correspondent: LIU Juncheng, professor, Tel: (0533)2786998, E-mail: jchliu@sdu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50372036) and Program for New

Century Excellent Talents, Ministry of Education of China (No.NCET-04-0648)

Manuscript received 2007-01-10, in revised form 2007-05-21

ABSTRACT The thermal stress field evolution during CdZnTe single crystal growth by using vertical Bridgman method was simulated with the thermal elastic model. The influence of the thickness of the graphite film plating on the inner wall of quartz crucible on the thermal stress was investigated. The results show that the thermal stress at the contact place between the edge of the crystal and the inner wall of quartz crucible is much larger than that in the center of the crystal. In addition, there are two maximal stress regions: the bottom of the crystal and the top below the liquid/solid interface. The maximum stress values increase rapidly during the solidification, and then increase slowly during cooling process. The increase of the graphite film thickness can decrease the thermal stress at the edge of the crystal obviously, but hardly affect the thermal stress in the center of the crystal. When the growth of the crystal achieved about 85%, the maximal thermal stress of the crystal grown with graphite coated crucible is less than 55% of that with pure quartz crucible.

KEY WORDS CdZnTe, crystal growth, thermal stress field, numerical simulation

CdZnTe 单晶体是一种重要的光电子半导体材料. 低的热导率、较小的临界切应力以及较低的堆垛层错能等特

性, 使得熔体法制备的单晶体中存在高密度的位错. 热应力是位错产生的主要原因. 单晶生长过程中, 生长系统的轴向温度梯度和径向温度梯度会导致晶体内产生热应力, 晶体与坩埚接触, 也会使晶体内产生热应力^[1].

垂直 Bridgman(VB) 法是 CdZnTe 晶体主要的生长方法之一. 生长过程中晶体与坩埚内壁接触是 VB 法生长晶体重要特点之一, 晶体 - 坩埚接触特性对晶体质量的影响已有一些研究^[2-4]. Garg 等^[2] 用纯石墨坩

* 国家自然科学基金项目 50372036 和教育部新世纪优秀人才支持计划项目 NCET-04-0648 资助

收到初稿日期: 2007-01-10, 收到修改稿日期: 2007-05-21

作者简介: 张国栋, 男, 1981 年生, 硕士生

坩代替石英坩生长 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 得到生长质量较好的晶体. Palosz 等^[3] 为避免晶体与坩接触用物理气相运输法生长 CdZnTe , 且取得了较好的效果. Glass 等^[4] 对生长的 10 根 CdZnTe 晶锭进行测试, 用镀有碳膜的石英坩生长的 6 根晶锭, 其 (111) 面上的蚀坑密度 (EPD) 约为 $10^5/\text{cm}^2$; 而用 BN 坩生长的 4 根晶锭, (111) 面的 EPD 约为 $10^4/\text{cm}^2$. 推测其原因是 BN 对晶体具有更小的粘附作用力以及 BN 坩高的热导率减小了接触面的温度梯度. 上述研究结果强调了坩材料对晶体生长质量, 特别是对晶体内位错密度的重要影响. 除实验研究外, 对晶体 / 熔体与坩的接触特性, 一些学者也做过数值模拟研究^[5-7]. 然而, 这些研究或只是对比了坩 - 晶体接触和非接触对热应力的差异^[5,6], 或只研究碳膜厚度对传热与对流的影响^[7], 均未考虑石英坩内壁碳膜厚度对晶体热应力是否有改善作用.

本文采用热弹性模型^[8-11] 模拟研究了晶体与坩完全粘附接触的情况下, 石英坩内壁碳膜厚度对晶体内热应力的影响.

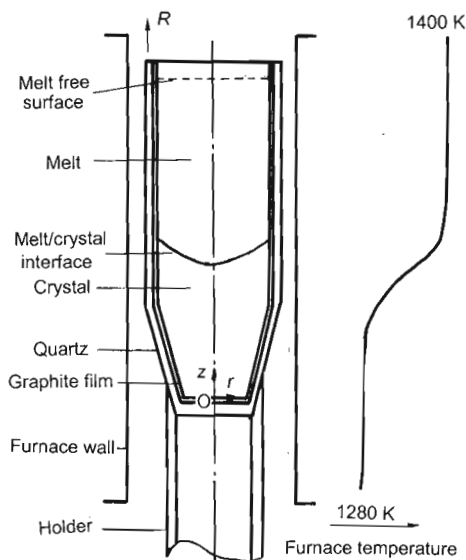


图 1 垂直 Bridgman 法晶体生长系统

Fig.1 Vertical Bridgman crystal growth system

1 数学物理模型

垂直 Bridgman 法晶体生长过程示意图如图 1 所示. 坩以 10^{-3} m/h 速度在 1 m 长的炉膛内匀速运动, 总位移为 0.4 m. 晶体生长的总时间为 1.44×10^6 s. 系统轴对称, 取坩右半区域进行计算. 计算中做以下几点假设: (1) 忽略熔体对流, 熔体与晶体之间, 晶体与坩之间为传导传热; (2) 坩外壁与炉膛之间为辐射换热, 忽略空气对流换热; (3) 晶体各向同性.

1.1 数学物理方程

1.1.1 能量控制方程 坩、石墨、晶体以及熔体

内的热传输方程为

$$\nabla(\kappa_m \nabla T) - \rho_m C_m \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

式中, κ 为材料的热导率, ρ 为材料的密度, C 为材料的质量热容, ∇ 为梯度算符, 柱坐标中 $\nabla = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{j}$, 下角标 m 对应图 1 中的材料类型.

边界条件: 左表面为对称轴所在表面, 视为绝热表面; 右表面 (坩外表面) 及顶面、底面与炉膛表面进行辐射换热, 其热流强度: $q_{12} = \beta k_B F_{12}(T_1^4 - T_2^4)$, 其中, T_1 为坩表面温度, T_2 为炉膛表面温度, k_B 为 Boltzmann 常数, β 为辐射效率, F_{12} 为两表面间的视角系数.

1.1.2 应力方程 轴对称坐标下不计体积力时, 应力平衡方程为

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial r} + \frac{\tau_{rz}}{r} = 0 \quad (3)$$

应变 - 位移关系为

$$\varepsilon_r = \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \varepsilon_\theta = \frac{u}{r}, \quad \varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z}, \quad \gamma_{rz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \quad (4)$$

本构关系为

$$\sigma_r = \frac{E}{1+\nu} \left(\frac{\nu}{1-2\nu} \theta + \varepsilon_r \right) - \frac{\alpha E T}{1-2\nu} \quad (5)$$

$$\sigma_\theta = \frac{E}{1+\nu} \left(\frac{\nu}{1-2\nu} \theta + \varepsilon_\theta \right) - \frac{\alpha E T}{1-2\nu} \quad (6)$$

$$\sigma_z = \frac{E}{1+\nu} \left(\frac{\nu}{1-2\nu} \theta + \varepsilon_z \right) - \frac{\alpha E T}{1-2\nu} \quad (7)$$

$$\tau_{rz} = \frac{E}{2(1+\nu)} \gamma_{rz} \quad (8)$$

式中, ε_i 、 γ_{rz} 为应变张量分量, σ_i 、 τ_{rz} 为应力张量分量, u 和 w 为位移分量, E 为 Young's 模量, ν 为 Poisson 比, α 为热膨胀系数.

边界条件: 晶体与坩接触的外侧面和底面为全约束; 对称轴约束其径向位移, 而轴向位移自由; 晶体上表面无约束.

1.2 物性参数

坩与炉膛间为辐射换热, 坩黑度 ε_c 取 0.95, 炉膛黑度 ε_f 取 0.61^[12]. 计算中考虑了材料物性随温度的变化, CdZnTe 的物性参数见表 1^[12,13], 高纯石英的物性参数见表 2^[13], 高纯石墨的物性参数见表 3^[7,12].

1.3 数值方法

应用有限元方法对温度场和应力场进行耦合求解, 采用四节点四边形单元对二维模型进行不均匀网格划分, 在晶体与坩内壁接触区域进行网格加密, 如图 2 所示.

表 1 CdZnTe 物性参数 [12,13]
Table 1 Physical properties of CdZnTe[12,13]

Property	Temperature	Polynomial
Conductivity, κ_c , W/(K·m)	500 K < T < 1200 K	$5.377 - 2.263 \times 10^{-3} T$
	1200 K < T < 1364 K	$-38.31 + 6.78 \times 10^{-2} T - 2.81 \times 10^{-5} T^2$
	$T > 1364$ K	$9.987 - 5.676 \times 10^{-3} T$
Specific heat, c_c , J/(kg·K)	298 K < T < 1600 K	$177.8 + 1.663 \times 10^{-1} T - 6.607 \times 10^{-5} T^2 + 1.703 \times 10^{-8} T^3$
Density, ρ_c , kg/m ³	-	5680
Heat of fusion, ΔH_c , J/kg	1364 K	209000
Expansion coefficient	$T > 525$ K	6.3629×10^{-6}
Young's modulus, G_c , Pa	-	3.98×10^{11}
Poisson ratio, ν_c	-	0.459
Melting point, T_m , K	-	1364

表 2 石英物性参数 [13]
Table 2 Physical properties of quartz[13]

Property	Temperature	Polynomial
Conductivity, κ_q , W/(K·m)	298 K < T < 1600 K	$1.25 + 1.05 \times 10^{-3} T - 3.95 \times 10^{-7} T^3 + 7.33 \times 10^{-11} T^3$
Specific heat, c_q , J/(kg·K)	298 K < T < 1600 K	$760 + 0.634 T - 2.39 \times 10^{-4} T^2 + 2.22 \times 10^{-8} T^3$
Density, ρ_q , kg/m ³	-	2200
Expansion coefficient	$T < 1250$ K	$4.028 \times 10^{-7} + 5.466 \times 10^{-10} T - 4.623 \times 10^{-13} T^2$
	$T > 1250$ K	3.637×10^{-7}
Young's modulus, G_q , Pa	-	7.17×10^{10}
Poisson ratio, ν_q	-	0.16

表 3 石墨物性参数 [7,12]
Table 3 Physical properties of graphite[7,12]

Property	Value
Conductivity, κ_g , W/(K·m)	120
Specific heat, c_g , J/(kg·K)	712
Density, ρ_g , kg/m ³	1900
Expansion coefficient	1.5×10^{-6}
Young's modulus, G_g , Pa	1.4×10^{10}
Poisson ratio, ν_g	0.3

采用瞬态分析方法，在每个增量步内交替迭代能量守恒方程和力平衡方程，自适应步长控制方案来控制时间步的增加。在每个增量步内，节点温度变化不超过 1 K。考虑到材料热物理参数的非线性因素，当温度变化超过 5 K 时，重新评价材料的热物理参数。CdZnTe 的相变潜热比比热容大很多，本文假设潜热在 1363—1364 K 间均匀释放。用这种方法处理固 / 液界面间产生的热量突变，控制适当的增量步，可以达到足够的求解精度。

以等效 von Mises 应力 $\sigma_{von} = \{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]\}^{0.5}$ 来表征晶体内部产生的

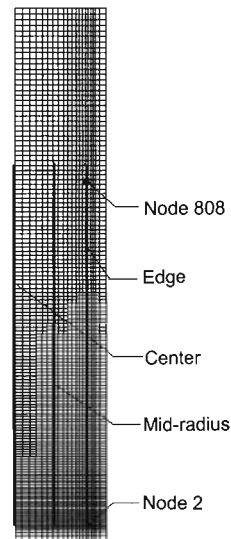


图 2 计算模型的网格划分

Fig.2 The grid of the computational model, only right-half part of the Fig.1 considered due to axisymmetry

热应力 [5,6]，其中，主应力 σ_1, σ_2 和 σ_3 ，由应力张量对角化得到。

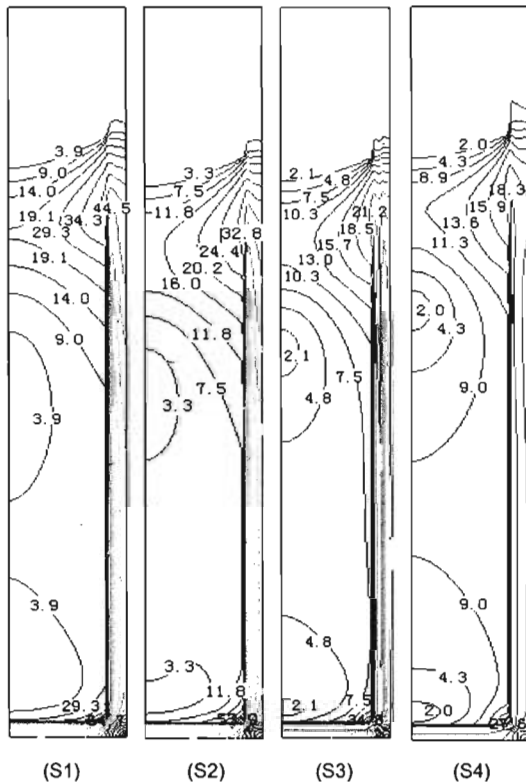
2 计算结果与分析

本文对未镀碳膜的石英坩埚 ($h_g = 0 \mu\text{m}$, S1)、碳膜厚度为 $250 \mu\text{m}$ 的石英坩埚 ($h_g = 250 \mu\text{m}$, S2)、碳膜厚度为 $500 \mu\text{m}$ 的石英坩埚 ($h_g = 500 \mu\text{m}$, S3)、纯石墨坩埚 ($h_g = 3000 \mu\text{m}$, S4) 4 种情况下 CdZnTe 晶体生长过程进行模拟, 研究晶体内部应力场特征以及碳膜厚度对晶体生长过程中热应力的影响. 坩埚外径均为 0.02 m , 内径为 0.017 m , 长 0.15 m .

2.1 晶体与坩埚内的热应力场

当坩埚内晶体生长完成 85% 左右时, 在 S1、S2、S3、S4 这 4 种情况下, 晶体内部具有相似的温度场分布, 晶体内部最小的轴向温度梯度均约为 5 K/cm . 晶体及坩埚内部的热应力场等值线图示于图 3.

从图 3 可以看出, 生长过程中, 晶体内部存在两个最大热应力区: 一是晶体底部与坩埚接触区域, 在坩埚底部与坩埚侧壁相交的位置出现应力最大值 $\sigma_{\max 1}$ (S1 中 $\sigma_{\max 1}$ 为 64.7 MPa , S2 中 $\sigma_{\max 1}$ 为 53.9 MPa , S3 中 $\sigma_{\max 1}$ 为 34.8 MPa , S4 中 $\sigma_{\max 1}$ 为 27.6 MPa); 二是固 / 液界面下方附近区域, 在晶体边缘与坩埚接触的位置出现最



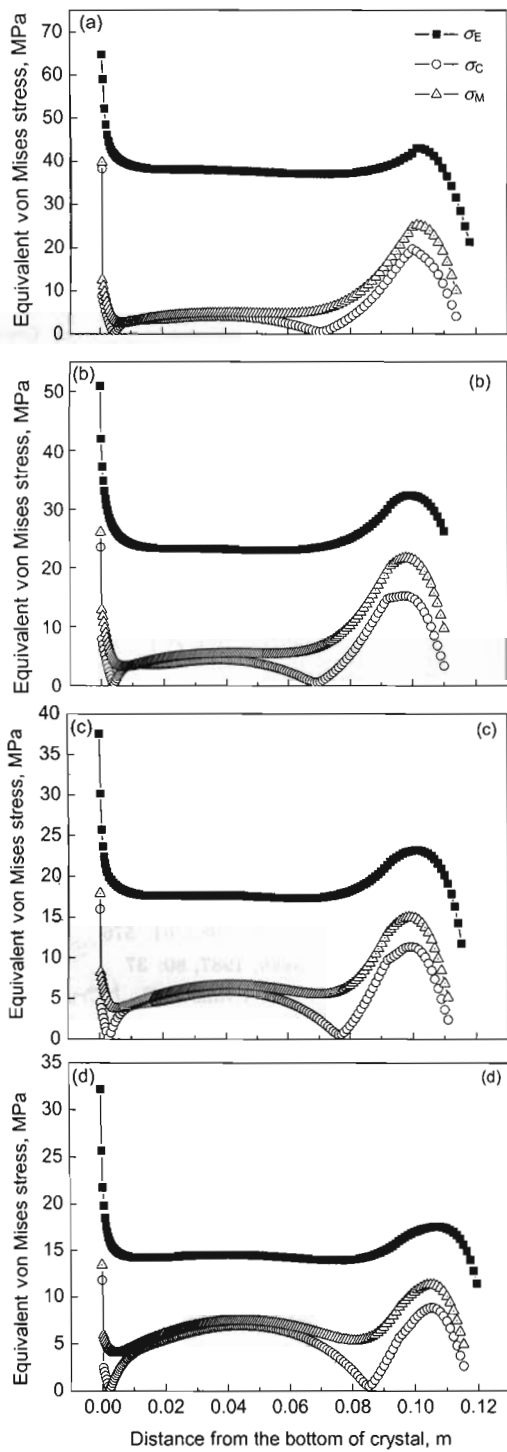


图 4 晶体内不同位置处的热应力

Fig.4 Distributions of the thermal stress in the growing crystal for the crucibles of S1 (a), S2 (b), S3 (c) and S4 (d). (about 85% of the melt solidified. The subscripts of stress σ (E, C and M, represent edge, center and mid-radius in Fig.2, respectively))

10^5 s; Node 808 在 4.3×10^5 — 4.5×10^5 s), 此阶段中热应力产生并迅速增大; 三是晶体的降温阶段 (Node 2

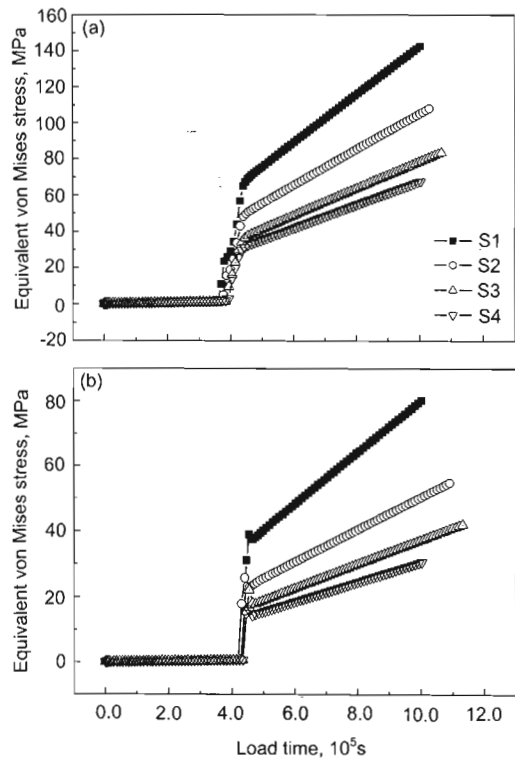


图 5 晶体内最大热应力变化历程

Fig.5 Involutions of the maximal thermal stress in the growing crystal for the crucibles of S1, S2, S3 and S4

(a) Node 2, $\sigma_{\max 1}$ (b) Node 808, $\sigma_{\max 2}$

在 3.9×10^5 s 以后; Node 808 在 4.5×10^5 s 以后), 此阶段随着晶体的冷却, 各节点的热应力持续增大, 但增大速率较第二阶段有所减小.

晶体凝固阶段, 晶体内的热应力迅速增大, 然而碳膜的加入及增厚显著减缓了晶体内最大热应力 $\sigma_{\max 1}$ 和 $\sigma_{\max 2}$ 增大速率: S1 中 $\sigma_{\max 1}$ 从 0 增加到 75.5 MPa, S4 中 $\sigma_{\max 1}$ 从 0 增加到 39.8 MPa(见图 5a); S1 中 $\sigma_{\max 2}$ 从 0 增加到 40.3 MPa, S4 中 $\sigma_{\max 2}$ 从 0 增加到 15.8 MPa(见图 5b). 晶体降温阶段, 碳膜的加厚持续减缓了 $\sigma_{\max 1}$ 和 $\sigma_{\max 2}$ 的增长速率.

综上所述, 碳膜的加入及增厚抑制了晶体内最大热应力的增大, 到晶体生长完成 85% 左右时, 用纯石墨坩埚与用纯石英坩埚生长晶体相比, 晶体内的最大热应力减小了 55% 以上(如 2.1 节所分析).

2.4 分析与讨论

本文的模拟过程是在晶体与坩埚完全粘附接触的假设下进行的, 计算结果中晶体内的最大热应力达 64.7 MPa; Parfeniuk 等 [13] 忽略了晶体与坩埚的接触效应, 相同温度梯度下的计算结果中, 晶体内的最大热应力为 3.0 MPa. 两者相差 21 倍多. 正如 Shetty 等 [14] 的实验结果所表明的, 纯石英坩埚与内壁镀有碳膜的坩埚

与晶体之间的粘连情况是不相同的: 以纯石英坩埚生长的晶体, 冷却后晶体与坩埚牢固地粘附, 其接触应力甚至使坩埚破裂; 而用镀有碳膜的坩埚生长的晶体只是部分与坩埚粘附. 然而, 这种晶体-坩埚之间部分的粘连在定量的理论计算中又是不可预知的, 这也是此研究方向的困难所在^[5]. 总之, Shetty 的实验结果以及本文的计算结果均表明, 石英坩埚内壁镀上碳膜以及增加碳膜的厚度确实可以减小晶体内的热应力.

凝固过程中晶体内存在两个高应力区. Rosch 等^[5]对 VB 法生长 GaAs 的模拟研究认为, 晶体底部位置的热应力明显大于晶体上部的热应力; Shimizu 等^[15]对 InP 的实验研究中也发现, 无论是在石英坩埚中生长的晶体还是在 BN 坩埚中生长的晶体, 晶体底部的蚀坑密度明显高于晶体上部的蚀坑密度. 与上述实验结果相对应, 本文计算模拟所得到的第一个高应力区也是位于晶体底部, 并且在晶体与坩埚侧壁和坩埚底部接触位置具有最大应力 $\sigma_{\max 1}$. 然而, Parfeniuk^[13]的研究却认为另一个应力最大位置在晶体处于炉膛降温区的位置. 本文作者认为, 此分歧主要是两者模型所考虑的重点不同所致. 本文的炉膛温度梯度为实验炉膛温度设置, 且主要考虑了晶体坩埚接触效应, 而 Parfeniuk 的炉膛降温区较短, 低温区温度较高, 晶体可同时处于高温区、降温区和低温区, 主要考虑的是温度场分布对热应力的影响. 本文计算得到的另一个高应力区是在固/液界面下方的附近区域, 在晶体外表面与坩埚接触的位置出现最大应力 $\sigma_{\max 2}$, 此结果与 Parfeniuk 等^[13]和 Chao 等^[16]的模拟结果基本相同.

另外, 晶体底部边缘处之所以出现大的热应力, 这可能还与坩埚的几何形状有关, 锥形或球冠形的坩埚底可能会产生更小的热应力, 这有待作进一步的模拟研究和计算研究.

3 结论

(1) 受晶体与坩埚接触效应的影响, 晶锭外表面的热应力远大于晶锭中心的热应力. 与纯石英坩埚相比, 石墨

坩埚可以使晶锭外表面处的热应力减小 63.8%; 碳膜的厚度对晶体中心的热应力影响不大.

(2) VB 法生长 CdZnTe 过程中晶体内存在两个高应力区, 这两处区域中的最大热应力在凝固过程中迅速增加, 在随后的晶体冷却过程中热应力持续增大, 增加碳膜厚度可以显著减小这两个高应力区中的最大热应力, 最大减幅达 55% 以上.

参考文献

- [1] Min N B. *Physical Fundamentals of Crystal Growth*. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1982: 453
(闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 453)
- [2] Garg A K, Srivastava M, Narula R C, Bagai R K, Kumar V. *J Cryst Growth*, 2004; 260: 148
- [3] Palosz W, Graszka K, Durose K, Halliday D P, Boyall N M, Dudley M, Raghathamachar B, Cai L. *J Cryst Growth*, 2003; 254: 316
- [4] Glass H L, Socha A J, Parfeniuk C L. *J Cryst Growth*, 1998; 185: 1035
- [5] Rosch W, Carlson F. *J Cryst Growth*, 1991; 109: 75
- [6] Ma R H, Zhang H, Larson D J, Mandal K C. *J Cryst Growth*, 2004; 266: 216
- [7] Martínez-Toá C, Muñoz V. *J Cryst Growth*, 2001; 222: 435
- [8] Jordan A S, Caruso R, von Neida A R. *Bell Syst Technol J*, 1980; 59: 593
- [9] Duseaux M. *J Cryst Growth*, 1983; 61: 576
- [10] Motakef S. *J Cryst Growth*, 1987; 80: 37
- [11] Meduoye G O, Bacon D J, Evans K E. *J Cryst Growth*, 1991; 108: 627
- [12] Liu J C. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 987
(刘俊成. 金属学报, 2004; 40: 987)
- [13] Parfeniuk C, Weinberg F, Samarasekera I V, Schevezov C, Li L. *J Cryst Growth*, 1992; 119: 261
- [14] Shetty R, Wilcox W R, Regel L. *J Cryst Growth*, 1995; 153: 103
- [15] Shimizu A, Nishizawa J I, Oyama Y, Suto K. *J Cryst Growth*, 2002; 237-239: 1697
- [16] Chao C K, Hung S Y. *J Cryst Growth*, 2003; 256: 107