

文章编号: 1672-8785(2021)02-0029-06

支撑结构对碲锌镉固液界面形状的影响

徐强强 吴 卿

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 在晶体生长过程中, 固液界面形状与界面附近热流的状态有关。影响固液界面附近热流方向的因素有外部温场分布和材料热导率等。总结了常用的固液界面控制方式, 然后采用 CGSim 温场模拟软件对 3 种使用不同支撑结构的晶体的生长过程进行了模拟, 并对籽晶区以及锥形区内部固液界面的形状进行了对比。结果显示, 支撑结构对籽晶区及锥形区内部固液界面的控制影响较大; 通过采用合适的支撑结构设计并选取合适材料, 同时配合外部温场的调节, 能够得到理想的凸形固液界面。

关键词: 固液界面形状; 晶体生长; 支撑结构; 热流

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.02.005

Influence of Support Structure on the Solid-liquid Interface Shape of Cadmium Zinc Telluride

XU Qiang-qiang, WU Qing

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: During crystal growth, the solid-liquid interface shape is related to the state of heat flow nearby. The factors that affect the direction of heat flow in the solid-liquid interface include external temperature field distribution and material thermal conductivity. The commonly used solid-liquid interface control methods are summarized, and the CGSim temperature field simulation software is used to simulate three crystal growth processes using different support structures. At the same time, the solid-liquid interface shapes inside the seed area and the cone area are compared. The results show that the support structure has a greater influence on the control of the solid-liquid interfaces inside the seed area and the cone area. Using a suitable support structure design and appropriate selection of materials, with the adjustment of the external temperature field, the ideal convex solid-liquid interface shape can be obtained.

Key words: solid-liquid interface shape; crystal growth; support structure; heat flux

收稿日期: 2020-10-11

作者简介: 徐强强(1987-), 男, 辽宁人, 工程师, 主要从事材料生长及加工研究。

E-mail: 15010411693@163.com

0 引言

碲锌镉(CZT)在射线探测器以及碲镉汞红外探测器中有较重要的应用。高 Zn 含量的 CZT 晶体可用于制作 X 射线探测器和 γ 射线探测器,低 Zn 含量的 CZT 晶体可用于制备碲镉汞红外探测器的外延衬底^[1-4]。由于具有热导率低、临界分切应力小等特点,高质量、大尺寸 CZT 晶体生长困难。CZT 晶体的生长方法有垂直布里奇曼(Vertical Bridgman, VB)法、垂直梯度凝固(Vertical Gradient Freezing, VGF)法、热移动加热法(Travelling Heater Method, THM)等^[5-7]。在晶体生长过程中,固液界面为凸界面时有利于实现缺陷外排以及减小杂晶出现的几率^[8-10]。研究人员通过调整温场、更改支撑结构的材质及几何形状等手段来影响晶体生长过程中固液界面附近的热流状态,进而影响固液界面的形状。本文总结了常用的固液界面控制方法,同时采用 CGSim 温场模拟软件对 3 种使用不同支撑结构的晶体生长过程进行了模拟,并对籽晶区以及锥形区内部的固液界面形状进行了对比分析。

1 固液界面形状的影响因素及解决方法

在晶体生长过程中,热流方向与固液界面垂直。热流从固液界面的上表面流入,然后从晶体内部向外流出。固液界面处的热流方向决定了固液界面的形状。当它为凸界面时,如图 1(a)所示,热流的径向分量指向晶体内部;当它为凹界面时,如图 1(c)所示,热流的径向分量指向晶体外部。设径向向外、轴向向上为正方向,热流大小为 $\mathbf{q} = q_r \mathbf{e}_r + q_z \mathbf{e}_z$ 。 \mathbf{e}_r 和 \mathbf{e}_z 分别为径向和轴向单位矢量, k 为热导率。若不考虑对流与凝固潜热,则满足方程:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) + \frac{\partial q_z}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

当固液界面为凸界面时, $q_r < 0$, 由式(1)可知^[11-12]:

$$\frac{\partial}{\partial r} (r q_r) \approx \frac{r q_r|_r - r q_r|_{r=0}}{r} = q_r \quad (2)$$

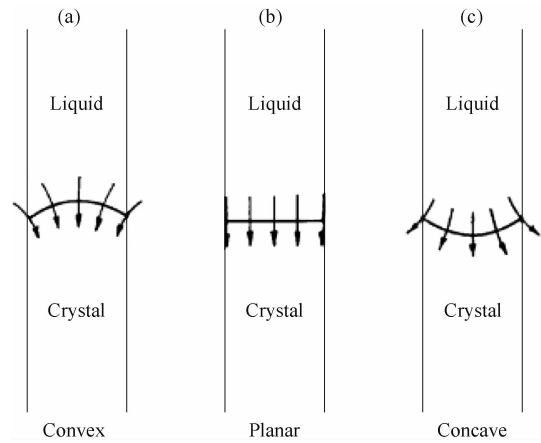


图 1 不同形状固液界面附近的热流状态

$$\frac{\partial q_z}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(-k \frac{dT}{dz} \right) = -k \frac{d^2 T}{dz^2} > 0 \quad (\text{即 } \frac{d^2 T}{dz^2} < 0) \quad (3)$$

晶体生长坩埚一般可分为籽晶区、锥形区和等径区。晶体生长过程中,坩埚被放置在支撑结构上,籽晶区位于支撑结构内部,锥形区与支撑结构接触。因此,在晶体生长初期,热流受支撑结构的影响很大。当固液界面位于等径区内时,支撑结构对固液界面形状的影响逐渐减小^[13-14]。因此,在等径区内,晶体生长过程可忽略锥形区以及外部支撑结构的影响,而仅需关注温场分布、坩埚材料以及熔体和晶体材料的热导率等因素。当固液界面位于等径区内部时,可通过调节固液界面附近的加热单元功率来对固液界面形状进行调节。部分研究者则是通过改进炉体结构来实现的。Neugebauer G T 等人^[15]在坩埚与炉管之间加入了绝热环结构(见图 2),将高温区与低温区隔开,控制热量向中心孔方向流动。这样就增大了径向向内热流,从而改善了固液界面的形状。

2 锥形区及籽晶区的界面形状控制

由于安瓿的锥形区和籽晶区界面形状除了受温场分布、材料结晶潜热释放等因素的影响之外,还受支撑结构、坩埚的几何形状和材质等方面的影响。常用的支撑结构材料一般采用氧化铝陶瓷^[16-17],其热导率远高于 CZT 材料。支撑结构一般位于梯度区内,其下部温度较低。籽晶区以及锥形区内部的热量沿支撑结构

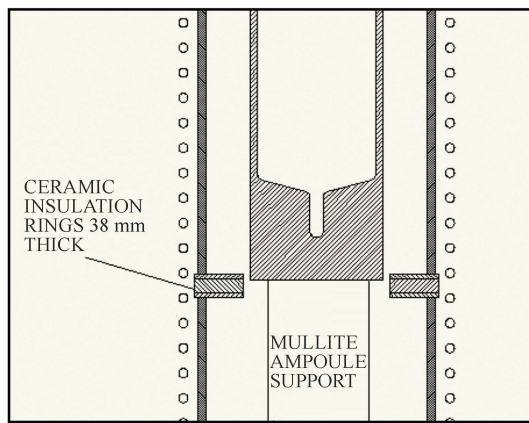


图 2 绝热环结构的示意图

向外传出, 径向热流的分量向外, 固液界面为凹界面。

籽晶袋位于支撑结构内部, 其尺寸较小, 如图 3(a)所示。晶体生长过程中呈现凹界面。通过合理调节籽晶与支撑结构之间的缝隙尺寸能够改善界面形状^[18]。部分研究者在籽晶区增加冷指结构与坩埚底部接触, 如图 3(b)所示。通过增大籽晶内部向下的热流来实现界面优化^[19-21]。除了该方法能增大籽晶内部向下的热流之外, 也可通过在籽晶下部增加低温气体冷源来实现^[22]。但 CZT 材料的热导率过小, 而石英坩埚的热导率较大, 所以部分热量会沿着石英坩埚向下传导。另外, 籽晶区的晶体尺寸较小, 导致界面形状的控制难度较大。

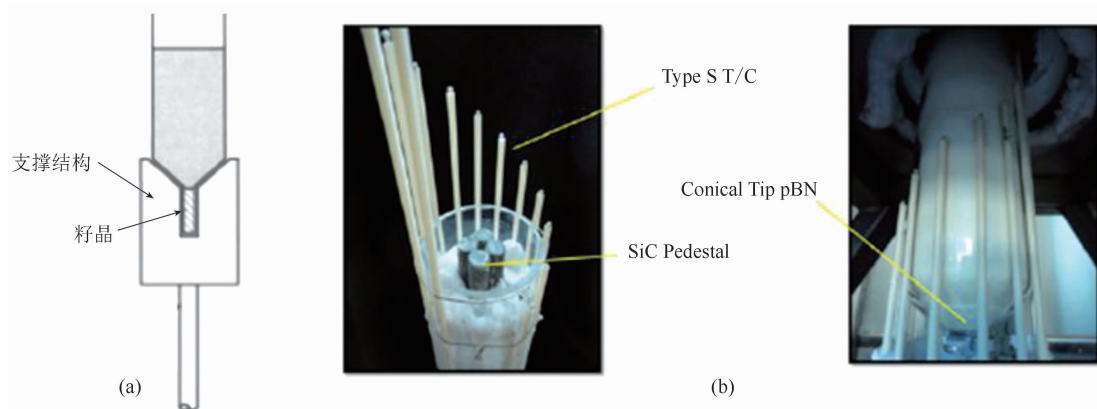
锥形区是晶体生长放肩阶段发生的位置。在此区域内, 晶体与坩埚接触的位置容易由于应力集中而形成小面生长, 导致孪晶出现。另

外, 该区域出现杂晶的概率增加, 会导致籽晶熔接生长过程失败^[23]。当该区域的固液界面保持为凸界面时, 可将缺陷及杂晶向坩埚壁方向外排, 以提高晶体质量。坩埚支撑结构直接与坩埚锥形区接触, 其材质和几何形状对固液界面形状的影响很大。部分研究者去除了支撑结构的锥形区, 而直接用坩埚的籽晶支撑整个晶体的生长。这样既增大了籽晶内部轴向向下的热流, 又消除了支撑结构对锥形区的影响^[24]。Gault W A 及 Dharmasena K P 等人分别通过在支撑结构内增加多层空气间隙和将两种热导率不同的材料周期性交叠放置, 制作了支撑结构, 以影响热流在其内部的状态, 从而影响固液界面的形状^[25-26]。

3 支撑结构设计及模拟结果

本文采用 CGSim 晶体生长软件对 CZT 晶体的生长过程进行模拟。实验中采用的炉体有 6 个温区。通过改变加热单元的功率输出来调节温场分布, 从而实现晶体的定向生长。在模拟过程中, 整个炉体内部及晶体呈轴对称分布。在籽晶区以及锥形区内部, 热传导和热辐射为主要传导方式。为了控制籽晶以及锥形区内部固液界面的形状, 设计了 2 种支撑结构。如图 4 所示, 结构 1 将氧化铝陶瓷与绝热材料(莫来石)沿水平方向作周期性间隔排列, 结构 2 将氧化铝陶瓷与绝热材料在 Z 轴方向上作周期性间隔排列。

通过调整 6 个温区的输出功率, 使两种结

图 3 (a)常规支撑结构的示意图; (b)碳化硅冷指结构的示意图^[19]

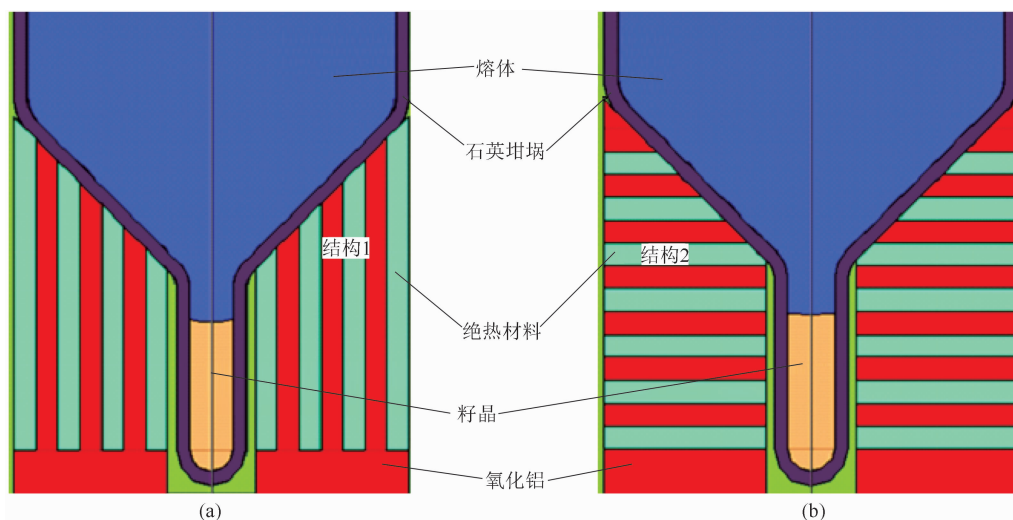


图4 两种不同支撑结构的籽晶袋内部固液界面形状的示意图



图5 两种支撑结构锥形区内部固液界面的变化

构籽晶内的初始界面位置保持一致。然后采用相同的降温速率对非稳态晶体生长过程进行模拟。在籽晶区内部，两种结构的固液界面均为凹界面。但结构2的内部界面凹度要优于结构1。随着温度的下降，固液界面向锥形区内部

推移，固液界面由凹界面向凸界面转变。如图5所示，结构2的固液界面在刚进入梯度区内部时完成界面翻转、维持凸界面的形状向上推移，一直到锥形区结束。

由于结构1引入了绝热材料，其支撑结构

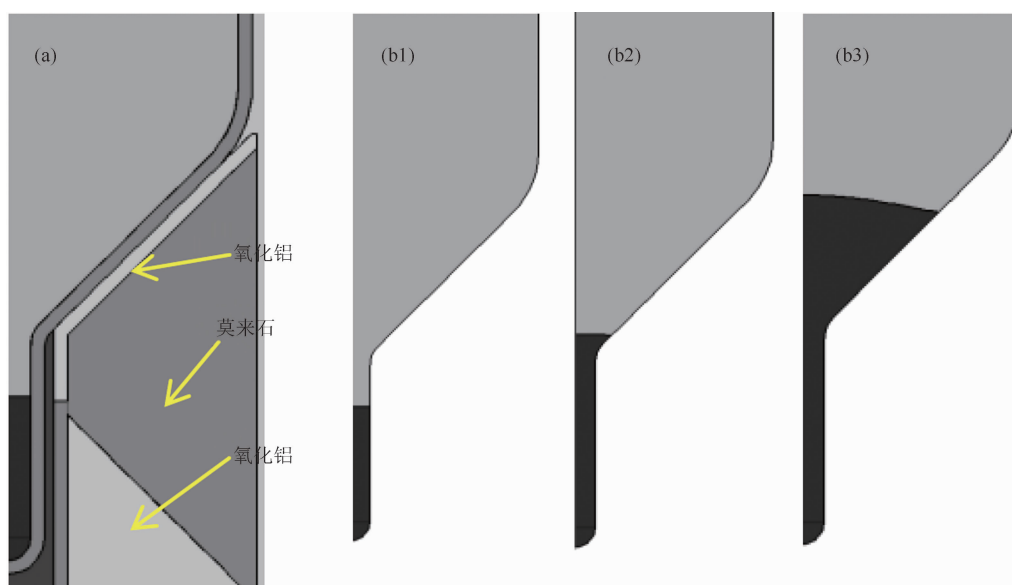


图 6 支撑结构 3 的示意图(a)及界面形状变化图(b1~b3)

的径向热阻变大, 径向向内的热流减小。在坩埚壁位置上, 熔体热量以及结晶产生的潜热直接沿坩埚壁向下导出, 导致与坩埚接触位置处的晶体温度较低, 籽晶区内部及部分变径区的界面为凹界面。这与 Gault W A 等人^[26]得到的结论存在一定的差异。但采用结构 2 后, 外部热量能够通过高热导率陶瓷片向内导入, 径向向内的热流分量增加; 同时 Z 轴热导率降低会减小支撑结构内部向下传导的热量, 以保证固液界面上凸的程度。多层交叠的支撑结构在制作时难度较大, 尤其在减小陶瓷片和绝热片的厚度后, 锥形区内壁与坩埚接触位置的加工难度增大, 贴合效果无法保证。这会对晶体生长过程产生影响, 因此本文对结构 2 进行了优化。

如图 6 所示, 坩埚支撑结构下部采用氧化铝材料, 上部采用绝热材料(莫来石)。在坩埚锥形区下部和支撑结构锥形区上部增加了氧化铝层, 用于加强熔体内热量向固液界面处的传递。模拟结果显示, 在籽晶区内, 以较慢的速度(0.2 mm/h)生长时, 能够保持凸界面生长 15 mm。但在籽晶区与锥形区的衔接处, 固液界面形状变凹, 维持凹界面生长的长度约为 8 mm; 如图 6(b2)所示, 随后固液界面在锥形区的起始位置上又变凸, 并一直维持到锥形区

末端。

4 结论

本文对采用 3 种不同支撑结构的 CZT 晶体的生长过程进行了模拟。其中, 结构 2 采用绝热材料(莫来石)-陶瓷片垂直周期性分布结构, 其晶体生长过程中能够在锥形区内得到凸形的固液界面。优化后的结构 3 除了能有效地优化锥形区内的固液界面形状之外, 在较低的生长速度下, 能够在籽晶区内使固液界面呈现上凸形状并维持一定的长度。这两种结构均能很好地在三相交点(Three Phase Boundary, TPB)处增加径向向内的热流, 优化固液界面形状。但采用支撑结构 3 进行晶体生长时, 籽晶袋与锥形区衔接位置处的固液界面为凹界面。此情况的出现可能与坩埚锥形区与籽晶区的过渡圆角设计有关, 因此需进一步优化几何结构。另外, 在锥形区坩埚下部, 将氧化铝更换为热导率更高的材料并将其作为导热层, 也能解决此问题。

复杂支撑结构的制作难度较大, 使用过程中无法保证坩埚与支撑结构的完全贴合。而等径区固液界面的控制难度比籽晶区及锥形区更低。因此可采用类似于 THM 法的坩埚设计方式, 直接增大坩埚籽晶区的内径, 采用接近等

径区内径尺寸的籽晶进行晶体生长^[27], 直接避开锥形区和籽晶区的界面控制过程, 从而降低固液界面的控制难度。

参考文献

- [1] Cheng C, Bo W Y, Xu H, et al. Research of CdZnTe Detector Based Portable Energy Dispersive Spectrometer [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2006, **17**(2): 106–112.
- [2] Takahashi T, Watanab S. Recent Progress in CdTe and CdZnTe Detectors [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2001, **48**(4): 950–959.
- [3] Norton P. HgCdTe Infrared Detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2002, **10**(3): 159–174.
- [4] Sen S, Stannard J E. Developments in the Bulk Growth of Cd_{1-x}Zn_xTe for Substrates [J]. *Progress in Crystal Growth & Characterization of Materials*, 1994, **29**(1–4): 253–273.
- [5] Glass H L, Socha A J, Parfeniuk C L, et al, Improvements in Production of CdZnTe Crystals Grown by the Bridgman Method Crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **184/185**(2): 1035–1038.
- [6] Asahi T, Kainosho K, Kamiya T, et al. Growth of Large-diameter ZnTe Single Crystals by the Vertical Gradient Freezing Method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, **229**(1–4): 74–78.
- [7] Roy U N, Gueorguiev A, Weiller S, et al. Growth of Spectroscopic Grade Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te: In by THM Technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **312**(1): 33–36.
- [8] Liang X Y, Min J H, Yang L Q, et al. Study on Te Inclusions Distributions of Different Solid-Liquid Interface Shapes within CdZnTe Crystals [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **40**: 939–942.
- [9] Cerny R, Kalbac A, Prikryl P. Computational Modeling of CdZnTe Crystal Growth from the Melt [J]. *Computational Materials Science*, 2000, **17**(1): 34–60.
- [10] Gault W A, Monberg E M, Clemans J E. A Novel Application of the Vertical Gradient Freeze Method to the Growth of High Quality III–V Crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1986, **74**(3): 491–506.
- [11] Peterson J H, Derby J J. An Axial Temperature Profile Curvature Criterion for the Engineering of Convex Crystal Growth Interfaces in Bridgman Systems [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **468**: 899–904.
- [12] 潘佩聪, 卢志英, 颜声辉, 等. 静态温梯法中纵向温度分布对固液界面形状的影响 [J]. *人工晶体学报*, 1992, **21**(1): 45–52.
- [13] Dost S, Liu Y C. Controlling the Growth Interface Shape in the Growth of CdTe Single Crystals by the Traveling Heater Method [J]. *Comptes Rendus Mecanique*, 2007, **335**(5): 323–329.
- [14] Derby J J, Zhang N, Yeckel A. Modeling Insights on the Melt Growth of Cadmium Zinc Telluride [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **379**: 28–33.
- [15] Neugebauer G T, Shetty R, Chris K A, et al. Vertical Bridgman Growth of Large-diameter (Cd,Zn)Te Crystals [C]. *SPIE*, 1994, **2228**: 17–21.
- [16] Reed M D, Szeles C, Cameron S E. Computational Modeling of Heat Transport in a Multi-zone High-pressure Vertical Electro-dynamic Gradient CdZnTe Furnace [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **289**(2): 494–501.
- [17] Muller G, Birkmann B. Optimization of VGF-growth of GaAs Crystals by the Aid of Numerical Modeling [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **237–239**: 1745–1751.
- [18] 涂凡, 苏小平, 张峰焱, 等. 6 英寸砷化镓单晶 VGF 法生长中坩埚-坩托间隙对晶体生长过程影响 [J]. *稀有金属*, 2011, **35**(4): 617–622.
- [19] Crocco J, Black A, Bensalah H, et al. Investigation of Crystal Growth of 50 mm CZT Using SiC Pedestal and pBN Crucible [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **355**(1): 46–51.

(下转第 48 页)

Sources, 2014, **269**: 789–794.

- [8] Muhammed G S, Abdullah M M, Alial-Sammarraie A M. Efficiency enhancement of flexible dye sensitized solar cell using TiO₂ nanotube/ZnS nanoparticles photoanode [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2018, **30**(6): 1374–1382.
- [9] Xu Y M, Li X S, Xiao M, et al. Growth of hierarchical TiO₂ flower-like microspheres/oriented nanos-

heet arrays on titanium mesh for flexible dye-sensitized solar cells [J]. *Crystengcomm*, 2018, **20**(40): 6280–6290.

- [10] Xiao B C, Lin L Y. Substrate diameter-dependent photovoltaic performance of flexible fiber-type dye-sensitized solar cells with TiO₂ nanoparticle/TiO₂ nanotube array photoanodes [J]. *Nanomaterials*, 2020, **10**(1): 13.

(上接第 34 页)

- [20] Carcelen V, Vijayan N, Rodriguez-Fernandez J, et al. Influence of Thermal Environments on the Growth of Bulk Cadmium Zinc Telluride (CZT) Single Crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**(5): 1264–1267.
- [21] Kuppurao S, Derby J J. Designing Thermal Environments to Promote Convex Interface Shapes during the Vertical Bridgman Growth of Cadmium Zinc Telluride [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **172**(3–4): 350–360.
- [22] 詹琳, 苏小平, 张峰翊, 等. 运用数值模拟技术改进 VGF 法生长 GaAs 晶体 [J]. *人工晶体学报*, 2008, **37**(5): 1056–1059.
- [23] Amon J, Dumke F, Müller G. Influence of the Crucible Shape on the Formation of Facets and Twins in the Growth of GaAs by the Vertical Gradient Freeze Technique [J]. *Journal of Cr-*

ystal Growth, 1998, **187**(1): 1–8.

- [24] 徐亚东, 介万奇, 王涛, 等. 籽晶垂直布里奇曼法生长大尺寸 CdZnTe 单晶体 [J]. *人工晶体学报*, 2006, **35**(6): 1180–1184.
- [25] Dharmasena K P, Haydn N G, Eddy W. Current Sensing of Vertical Bridgman Growth of Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **172**(3): 337–349.
- [26] Gault W A, Monberg E M, Clemans J E. A Novel Application of the Vertical Gradient Freeze Method to the Growth of High Quality III–V Crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1986, **74**(3): 491–506.
- [27] Swain S K. Large Volume Single Crystal Growth of Cadmium Zinc Telluride with Minimal Secondary Phases for Room Temperature Radiation Detector Application [D]. America: Washington State University, 2011.

(上接第 42 页)

- [16] 王晓鹏, 王忠义, 许玉龙, 等. 四维光场数据中基于极平面图的深度估计方法 [J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2018, **40** (2): 35–38.
- [17] Chen L, Tang W, Wan T R, et al. Self-supervised monocular image depth learning and confidence estimation [J]. *Neurocomputing*, 2020, **381**: 272–281.
- [18] Lyu N F, Zuo J, Zhao Y M, et al. Terahertz

synthetic aperture imaging with a light field imaging system [J]. *Electronics*, 2020, **9**(5): 830.

- [19] Sun S Y, Kuang C F, Liu X. Three dimensional surface reconstruction based on light field imaging [J]. *Journal of Applied Optics*, 2017, **38** (2): 210–214.
- [20] 丁伟利, 陈瑜, 马鹏程, 等. 基于阵列图像的自适应光场三维重建算法研究 [J]. *仪器仪表学报*, 2016, **37** (9): 2156–2165.