

垂直布里奇曼法 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体生长过程的数值模拟与实验研究

张 頔, 栾丽君, 李 龙, 杨禄丰, 俞鹏飞, 段 理

(长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061)

摘 要: 为经济高效获得 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体垂直布里奇曼法 (vertical Bridgman method, VBM) 生长条件, 基于有限元软件建立二维有限体积数值模型, 模拟了 VBM 生长 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的晶体过程; 探究坩埚内部熔体的传热、流动以及生长界面变化情况, 分析 5、10 和 15 K/cm 3 种不同温度梯度条件对固液界面的影响。结果表明, 晶体生长初期, 固液界面径向流速差较大, 从而使生长界面略凹向晶体; 随着晶体生长的进行, 固液界面逐渐平缓, 开始有利于良好晶体的生长; 在生长中后期, 固液界面变为凸面, 随着温度梯度的增大, 可以更好地抑制对流, 有利于获得高质量晶体。在模拟结果的基础上, 调整不同阶段坩埚下降速度, 进行 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体的制备, 成功地生长出质量良好的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体。

关键词: 垂直布里奇曼法; $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体; 有限体积; 温度梯度; 熔体流动

中图分类号: O782

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)07-2540-09

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 是 II-VI 族三元化合物半导体, 简称为 CMT 晶体, 具有优异的光电性质, 特别是由于磁性 Mn^{2+} 的存在, 使 CMT 晶体在磁光领域展现出了独特的优势。更重要的是, CMT 晶体在半导体激光器和室温 X/γ 射线探测器领域具有广阔的应用前景, 是开发新一代 X/γ 射线探测器的优良材料, CMT 单晶体的制备一直受到人们的广泛关注。获得大尺寸、高质量的单晶体是实现 CMT 晶体广泛应用的前提条件。

垂直布里奇曼法 (vertical Bridgman method, VBM) 是 II-VI 族化合物半导体单晶制备的主要方法之一。20 世纪 70 年代, 人们用解析法对 BM 晶体生长过程中的传热现象进行了一定的研究^[1-6]。这一时期的晶体生长模型不考虑液相对流及传质现象, 重点研究导热现象对生长界面的影响。20 世纪 80 年代中期, BM 晶体生长数值模型开始出现, 一般为二维轴对称模型, 模型只关注坩埚内部空间的温度场, 不考虑对流及传质对生长界面弯曲程度的影响。刘夷平等^[7]通过模拟指出 BM 晶体生长最大热应力出现在晶体外表面, 特别是温度梯度发生突变的地方。Capper^[8]和 Xu^[9]等利用二维有限元模型模拟了 CdTe 晶体生长中不同条件对界面效应的减弱作用。20 世纪 80 年代末, BM 晶体生长数值模型

开始考虑对流及传质现象, Kuppura 等^[10]对 VBM 法生长 CdZnTe 晶体过程中准稳态和非稳态界面的演化形态进行分析, 从导热对流和辐射等方面研究了热交换过程。刘俊成等^[11]采用热弹性模型计算了 VBM 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热应力的影响。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。以上 II-VI 族化合物半导体单晶体的 VBM 生长方法研究, 为制备 CMT 晶体提供了理论和实验依据。

采用 VBM 生长 CMT 晶体过程中, 不同的等温面以及不同的固液界面形状下获得的晶体质量存在较大差异, 因此有必要对固液界面的形状及稳定性展开研究, 其中最经济高效的方法是数值模拟计算法^[12-14], 数值模拟计算结果可以为选择合适的晶体生长工艺提供依据。CMT 材料计算在该材料的研究中发展相对较缓, 为获得大尺寸、高质量的单晶体, 本工作利用有限元分析软件, 建立二维有限体积数值模型, 模拟 VBM 生长 CMT 晶体的过程, 描述坩埚内部温度场、熔体的传热现象以及它们对生长界面的影响, 分析它们之间的联系和规律, 进一步将模拟得到的优化方案应用到实际的晶体生长工艺中, 为大尺寸、高质量的单晶体生长研究提供借鉴。

收稿日期: 2022-07-11

基金项目: 陕西省国际科技合作计划重点项目 (2020KWZ-008); 中央高校基本科研业务费专项资金 (300102312401)

作者简介: 张 頔, 女, 1996 年生, 硕士生, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061, E-mail: 1104649200@qq.com

1 物理模型及控制方程

1.1 VBM 生长系统参数设定

VBM 生长系统中, 坩埚总高度为 236 mm, 外径为 36 mm, 内径为 30 mm; 设置坩埚内填物料高度为 100 mm, 半径为 15 mm。坩埚以 0.1 mm/h 的速率在炉膛里匀速向下移动, 依次经过高温恒温区(1353 K)、温度梯度区和低温恒温区(1183 K)。坩埚的二维物理模型如图 1 所示, 图中水平方向表示坩埚径向方向, 垂直方向表示温度变化方向, 坩埚尖端角度为 53° 。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 及坩埚相关材料的物性参数如表 1 所示。

1.2 有限体积法计算网格

有限体积法是流体力学中常用的一种数值算法, 用计算网格定义控制体, 每个控制体都对应于有限体积中某种物理量的一个离散方程, 最后用积分守恒方程进行计算。本研究利用 Fluent 软件进行数值模拟, 将计算区域划分为一系列不重复的控制体, 对坩埚熔体采用二维轴对称柱坐标进行建模, 使用二维轴对称模型。计算网格划分以四边形网格为主, 三角形网格以填充的方式补充四边形网格。优化网格时, 对于坩埚壁面等边界层, 选择加密边界层网格; 而对于某些不影响计算的夹角选择简化, 以达到提高计算精度的效果。最终计算网格包含四边形网格和三角形网格共 9867 个, 以及 10 398 个节点, 生成的网格示意图如图 2 所示。

1.3 模型描述

结合 VBM 晶体生长实际过程, 为了便于理论分析和数值计算, 对该生长系统的物理模型作如下简化和假设:

- (1) 生长系统呈轴对称分布。(2) 坩埚内壁无滑移。
- (3) 不考虑固液界面表面张力的影响。(4) 简化石英坩

埚结构, 模型去除支架, 忽略坩埚壁与其下方陶瓷支撑杆之间的接触热阻。(5) 在晶体生长传热现象中, 对流传热对晶体的生长影响最大, 所以传热方式只考虑 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 熔体、晶体与坩埚之间的对流传热, 其余部分的辐射传热不作考虑。(6) 圆形管内流体流动的雷诺数 Re 定义为:

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (1)$$

其中, d 为管道直径, v 为平均流速, μ 为动力粘性系数, ρ 为流体密度。经计算, 本研究生长系统中流体流动的雷诺数 $Re < 2000$, 故采用层流流动。(7) 由于采用 VBM 生长晶体时, 坩埚下降速度很慢 (0.1 mm/h), 因此可采用准稳态分析来研究晶体生长过程。进行准稳态分析时, 假设坩埚不动, 坩埚边界的温度以 0.01 mm/h 的速度向上平移。(8) 忽略粘性耗散, 流体密度符合 Boussinesq 假设, 即流体密度的变化对惯性力项、压力项、粘性力项的影响忽略不计, 仅仅考虑流体密度变化对浮升力的影响, 密度差与温度差成正比。

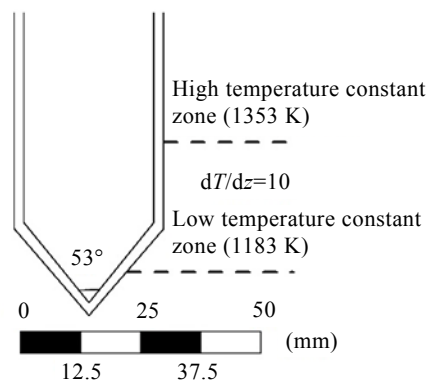


图 1 坩埚的二维物理模型

Fig.1 The two-dimensional physical model of the crucible

表 1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 及坩埚相关材料的物性参数

Table 1 Physical property parameters of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and crucible related materials

Parameter	Symbol	Numerical value	Unit
Thermal conductivity of crystals	k_s	0.97	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
Thermal conductivity of melt	k_m	1.09	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
Crystal density	ρ_s	5680	kg/m^3
Melt density	ρ_m	5680	kg/m^3
Crystal specific heat capacity	$C_{p,s}$	159.0	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
Melt specific heat capacity	$C_{p,m}$	187.0	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
Latent heat	ΔH	209 000	J/kg
Kinematic viscosity coefficient of melt	ν	4.16×10^{-3}	cm^2/s
Melting temperature	T_m	1323	K
Coefficient of thermal expansion of melt	β	0.0005	$1/\text{K}$
Crucible thermal conductivity	k_c	17	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
Crucible density	ρ_c	2200	kg/m^3
Crucible specific heat capacity	$C_{p,c}$	770.0	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
Thermal conductivity of carbon film	k_C	120	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
Carbon film density	ρ_C	1900	kg/m^3
Carbon film specific heat capacity	$C_{p,C}$	712	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
Carbon film thickness	d	100	nm

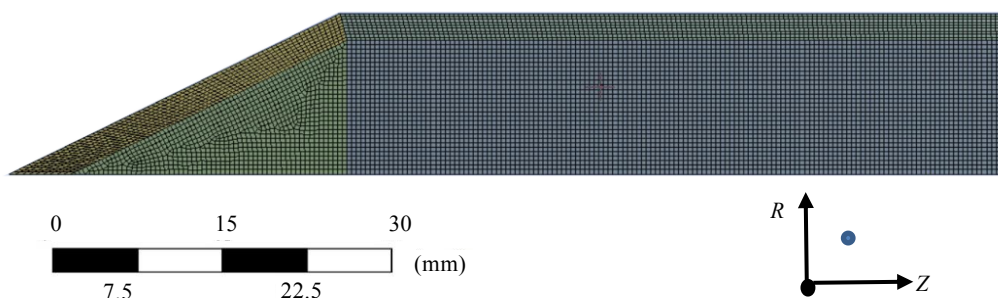


图 2 坩埚熔体计算区域网格示意图

Fig.2 Grid diagram of crucible melt calculation area (crucible is placed vertically in the real growth system)

1.4 控制方程

本系统采用压力基求解器, 根据边界条件和初始值对其中一个方程进行求解, 求解后得到相应物理量, 将这些物理量代入另一个方程, 求解得出的物理量再代入前一个方程进行修正, 以此不断迭代, 直到所求物理量的误差达到所要求的精度为止。本研究流体速度收敛的标准是不大于 10^{-3} , 能量方程收敛的标准是不大于 10^{-6} 。本系统涉及的物理量有温度场、流体场、动量、能量和压力场等。

根据上文假设, 得到 VBM $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 单晶体生长系统中的质量守恒方程, 采用二维轴对称柱坐标的连续性方程可以简化为:

$$\frac{v}{r} + \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad (2)$$

式中, z 为轴向, r 为径向, v 为熔体径向流动的速度分量, u 为熔体轴向流动的速度分量。

根据 Boussinesq 假设 CdMnTe 晶体和熔体的密度不会随时间和流动而改变, 为一个固定的常数, 无源项, 在准稳态模型下, 对于二维轴对称几何外形, 轴向和径向的动量守恒方程分别为^[15-16]:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} (r \rho_m u u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} (r \rho_m v u) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{v}) \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right] \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} (r \rho_m u v) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho_m v v) = & -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} \left[r \mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + \\ & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{v}) \right) \right] - 2 \mu \frac{v}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r} (\nabla \cdot \vec{v}) \end{aligned} \quad (4)$$

根据假设和推导, 晶体中的能量守恒方程为:

$$k_s \nabla^2 T = 0 \quad (5)$$

坩埚中的能量守恒方程为:

$$k_c \nabla^2 T = 0 \quad (6)$$

式中, k_s 、 k_c 分别为晶体的有效导热系数和坩埚的导热系数, ∇^2 为二阶梯度算子。

边界温度变化和流速变化的设定对于 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体生长中的数值计算尤为重要, 其设定的准确性会直接影响模拟结果。基于晶体生长的经验参数, 温度边界条件的设定为: 坩埚高温恒温区温度为定值 $T_{\max}=1353 \text{ K}$, 坩埚低温恒温区温度为定值 $T_{\min}=1183 \text{ K}$, 坩埚侧壁的温度梯度: $\partial T / \partial z = 10 \text{ K/cm}$, $r=0$ 处绝热边界条件: $\partial T / \partial r = 0$, 生长界面处的边界条件:

$$k_s \nabla T - k_m \nabla T = v_c \rho_m \Delta H \quad (7)$$

式中: ∇ 为梯度算子; T 为温度, ΔH 为结晶潜热, v_c 为坩埚下降速度; k_s 、 k_m 分别为晶体和熔体的导热系数, ρ_m 为熔体密度。

流体场边界条件设定为:

生长界面处:

$$v = 0, \frac{\partial u}{\partial z} = 0, \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

$r=0$ 处:

$$v = 0, \frac{\partial u}{\partial r} = 0, \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (9)$$

熔体对流体场的坩埚内壁处:

$$v = 0, u = 0, \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

2 数值模拟结果及分析

2.1 界面形状与流场分布

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体生长过程可以分为生长初期、生长中期及生长末期 3 个阶段。图 3 为晶体生长初期 (200 h) 不同温度梯度下的流体流速分布和生长界面的情况。当温度梯度为 5 K/cm 时, 熔体温度下降到结晶温度所需要的时间变长, 即坩埚下降位置对应的温度高于晶体的结

晶温度,因而未观察到生长界面。当温度梯度为 10 K/cm 时生长界面呈现为平缓的凹面;当温度梯度为 15 K/cm 时,生长界面在坩埚中的位置相对上移,较 10 K/cm 时的凹陷度有所增加。另一方面,从图 3 中可以看出,固液界面径向的各部位流速差较大,结晶过程释放的结晶潜热不能顺利地散失到晶体外,会导致界面前沿的温度上升,从而使生长界面凹向晶体。

图 4 为晶体生长中期(600 h)时不同温度梯度下的流体流速分布和生长界面的形状。与生长初期相比,随着晶体生长的进行,熔体流速下降,对流强度减弱。随着温度梯度的增大,熔体流速减小的幅度也增大,固液界面逐渐平缓,此时变得有利于良好晶体的生长。

图 5 为晶体生长后期(1000 h)不同温度梯度下的流体流速分布和生长界面的形状。晶体生长到后期,液体组分持续减少,流胞的中心位置随之不断向上移动,大流胞流动区域变小变窄,小流胞则直接被压缩消失。此生长阶段温度梯度为 5 和 10 K/cm 的生长界面为凸面,15 K/cm 的生长界面已经完全消失。

综合图 3~图 5 来看,晶体生长过程中固液界面的形状随温度梯度的变化比较明显:在生长中期,随着温度梯度的增大,固液界面逐渐平缓;在生长中后期,随着温度梯度的增大,生长界面变为凸面。微凸的固液界面可以更好地抑制对流,对获得高质量的晶体有利。

2.2 生长过程中的熔体比例与流速

图 6 显示出不同温度梯度下生长 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体过程中熔体含量和最大流速的变化情况。从图 6a1 和 6a2 可以看出,当温度梯度为 5 K/cm,晶体生长初期阶段(0~200 h),熔体含量基本保持不变,流速呈现微弱的下降趋势;晶体生长中期前半段(200~400 h),熔体含量变化不显著,而后半段(400~600 h),熔体

含量表现出明显的下降趋势,而整个生长中期阶段,流速呈现线性下降趋势。在晶体生长末期阶段,熔体含量大幅度减少,但生长结束时熔体残留接近 50%,表明仍有大部分晶体未生长,而流速在 600~900 h 呈现微弱波动,而后在 900~1000 h 大幅度下降,最终降至 0.0005 m/s。当温度梯度为 10 K/cm,如图 6b1 和 6b2 所示,晶体生长初期阶段(0~200 h),熔体含量呈现微弱的下降趋势,而流速呈现出上升趋势,在生长初期末端,出现流速峰值,为 0.0035 m/s;晶体生长中期阶段(200~600 h),熔体含量呈现线性的减少趋势,而流速呈现单调下降趋势,在生长中期末端流速为 0.0012 m/s。当温度梯度为 15 K/cm,如图 6c1 和 6c2 所示,晶体生长整个阶段,熔体含量变化曲线呈现大幅线性下降趋势,表明随着时间的增长,熔体凝固速度基本稳定,流速也在生长末期(600~1000 h)逐渐降低到接近于 0.000 85 m/s,然后趋于稳定,晶体生长速度和坩埚下降速度基本一致。

从不同温度梯度下的晶体生长过程可以看出,当温度梯度为 5 K/cm,流速波动较大,晶体生长呈现不稳定趋势;当温度梯度为 10 和 15 K/cm 时,熔体含量减少速度稳定,流速在生长末期也趋于稳定值,晶体生长速度和坩埚下降速度基本一致。综合上述分析,坩埚下降速度为 0.1 mm/h,温度梯度为 10~15 K/cm 时进行 VBM 晶体生长,有利于获得高质量的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体。

2.3 温度场对晶体生长过程的影响

温度场是通过耦合流体场的变化,伴随着流体场的运动而产生的。图 7 为不同温度梯度下,不同生长阶段坩埚和熔体的温度分布情况。当温度梯度为 5 K/cm,如图 7a 所示,在 200 h 时坩埚和熔体交界处

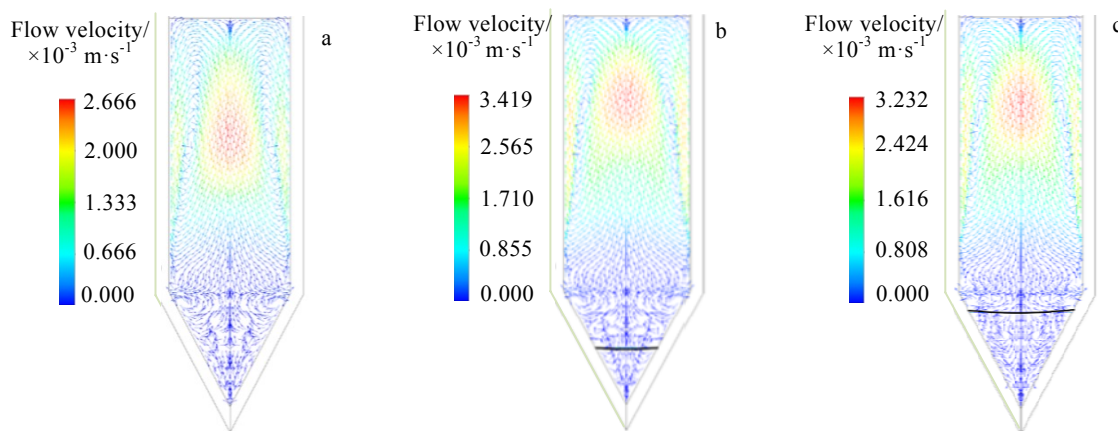


图 3 不同温度梯度下, 200 h 时坩埚中流体流速分布和生长界面的形状

Fig.3 Fluid flow velocity distributions and shapes of growth interface in crucible at different temperature gradients for 200 h: (a) 5 K/cm, (b) 10 K/cm, and (c) 15 K/cm

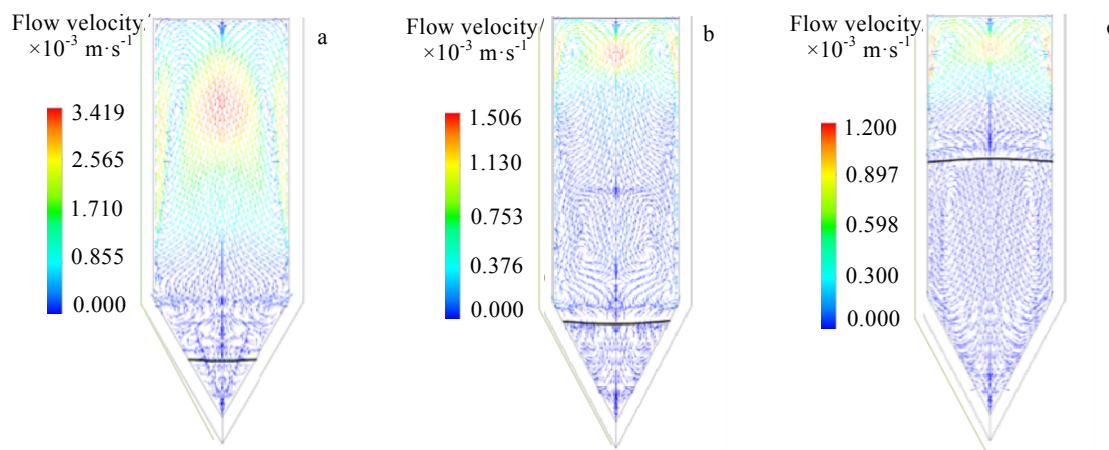


图 4 不同温度梯度下, 600 h 时坩埚中流体流速分布和生长界面的形状

Fig.4 Fluid flow velocity distributions and shapes of growth interface in crucible at different temperature gradients for 600 h: (a) 5 K/cm, (b) 10 K/cm, and (c) 15 K/cm

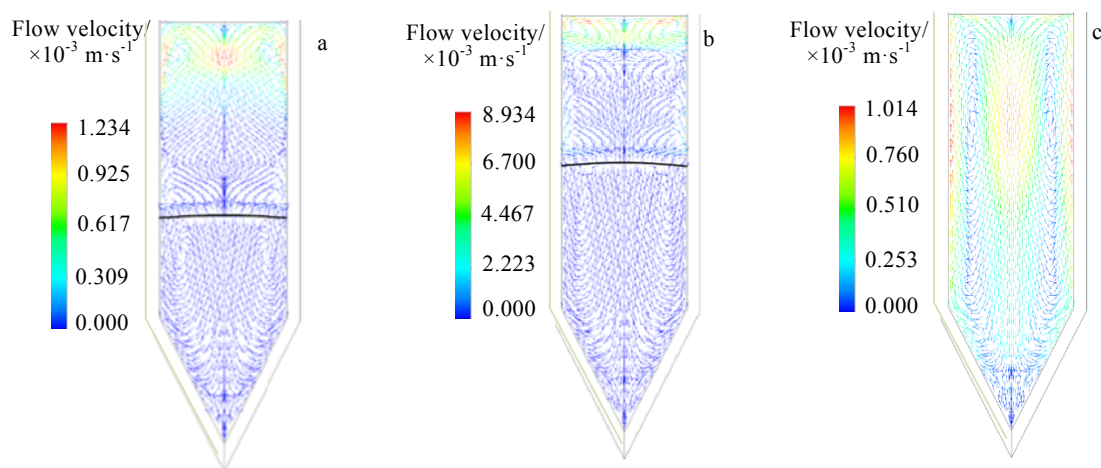


图 5 不同温度梯度下, 1000 h 时坩埚中流体流速分布和生长界面的形状

Fig.5 Fluid flow velocity distributions and shapes of growth interface in crucible at different temperature gradients for 1000 h: (a) 5 K/cm, (b) 10 K/cm, and (c) 15 K/cm

的温度变化比较大, 因为坩埚壁处流速低, 以热传导为主, 而在生长初期, 热传导难以充分进行。在 600 和 1000 h 处, 温度梯度区上部熔体的温度变化比较缓和, 这是由于生长中后期热传导得以充分进行, 使坩埚和熔体温度趋于一致, 径向等温线变得平直。但在此温度梯度下, 晶体生长所需时间较长, 与实际生长温度不匹配, 且太过缓慢的生长速度也不利于实际生产。当温度梯度为 10 和 15 K/cm 时, 如图 7b 和图 7c 图所示, 坩埚和熔体交界处的温度变化较 5 K/cm 时的更加缓和。生长末期阶段, 熔体变为晶体, 坩埚内导

热系数的变化趋于稳定, 结晶潜热顺利释放, 固液界面由前期的凹状变得平直或者微凸, 温度场变化逐渐平缓。另外, 由于自然对流对热量传输的影响减弱, 热传导占据主导地位。生长界面附近的径向温度梯度较小, 有利于晶体的生长。

对比 3 种温度梯度下的温度场分布可以得出, 在坩埚径向方向, 坩埚外壁的温度普遍高于中心轴线的温度, 原因在于坩埚与晶体的交界处存在边缘效应, 熔体流速几乎为零, 温度会发生急剧的变化。越靠近中心轴线, 径向温度梯度的变化越小, 热应力越小, 由此可以

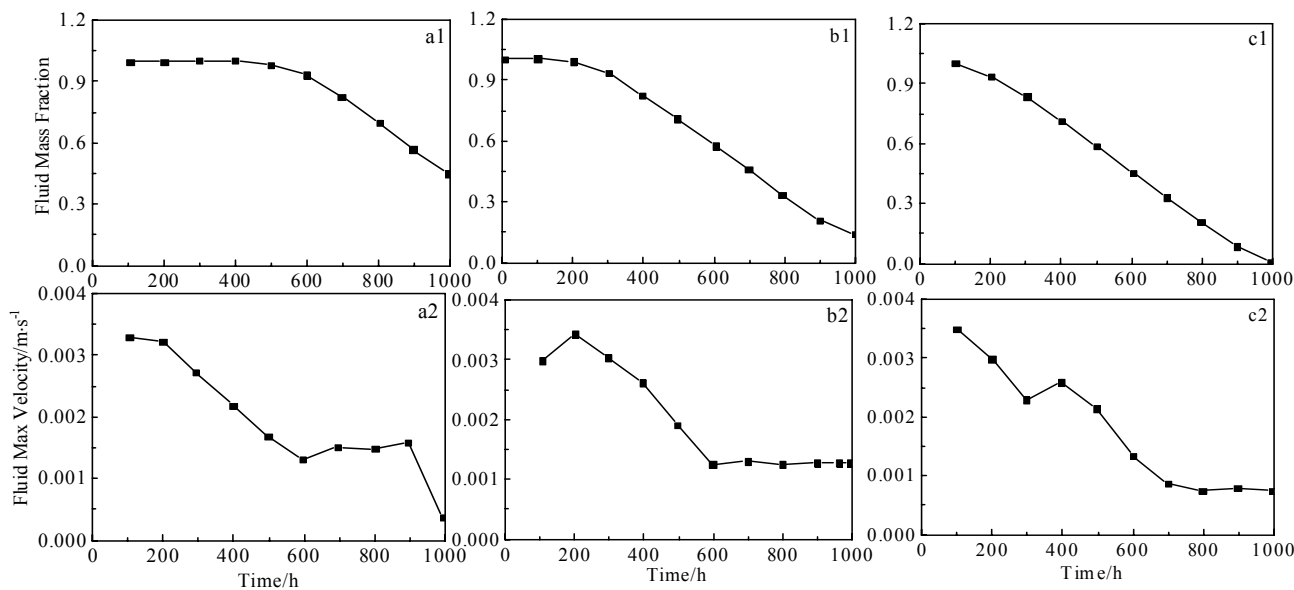


图 6 不同温度梯度下 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ VBM 生长过程中熔体含量和最大流速的变化曲线

Fig.6 Variation curves of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ melt content (a1-c1) and maximum melt flow velocity (a2-c2) at different temperature gradients: (a1, a2) 5 K/cm, (b1, b2) 10 K/cm, and (c1, c2) 15 K/cm

推断出晶体的中心部位质量要高于晶体表面。为获得高质量的晶体, 温度场应具有一定的稳定性, 且固液界面附近的等温线应尽可能保持水平。从图 7 中固液界面所处的位置来看, 设置的初始值和边界条件基本合理, 固液界面处于径向等温线的平直区域内。

3 实验方法

3.1 实验条件

综合各方面因素, 本研究晶体 VBM 生长实验设置: 坩埚高度为 236 mm, 坩埚外径为 36 mm; 坩埚内填物料高度为 100 mm, 半径为 15 mm; 温度梯度为 10 和 15 K/cm; 晶体生长开始时先以 0.08 mm/h 的速率向低温区运动, 下降至坩埚变径处后再增加至 0.1 mm/h。

从模拟结果来看, 增大温度梯度, 可以使固液界面向好的趋势发展, 但是生长初期的固液界面凹向晶体, 原因在于生长初期, 系统温度过高, 使结晶界面向下移动进入冷区, 进而形成凹界面。因此, 实验条件中改变坩埚下降速度, 当固液界面发生在温度梯度区, 可得到平直界面。希望通过降低坩埚下降速率使生长初期固液界面为平直界面或者稍凸向熔体, 最终得到良好质量的晶体。

3.2 实验过程

基于数值模拟结果, 对坩埚下降速度进行改进后, 采用 VBM 在温度梯度为 10 和 15 K/cm 下分别生长 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体。合料和生长过程中均采用自主设计

的高纯 (6N) 石英坩埚, 依次经丙酮、王水浸泡, 去除坩埚内外表面粘附的有机和无机杂质, 再用去离子水反复清洗干净。使用浓度为 10% 的氢氟酸浸泡 10 min 后, 用去离子水冲洗干净, 用氮气吹干内外表面后, 在坩埚内壁镀厚度适宜的碳膜。按一定化学计量比装入高纯原料 Te、Cd、Mn, 在封管机上抽真空至真空度小于 5×10^{-5} Pa 时进行真空封管, 封管结束后, 进行多晶料合成。合料完成后将石英坩埚放入单晶体生长炉, 首先将石英坩埚置于高温区过热, 使多晶料融化保温一段时间后, 再将石英坩埚快速下降到温度梯度区, 并在晶体生长温度处保温 3 h, 晶体生长开始时先以 0.08 mm/h 速率使坩埚向低温区运动, 下降至坩埚变径处后再增加至 0.1 mm/h。晶体生长结束后, 将上下炉同时降至退火温度, 进行原位退火, 以消除晶体生长过程中产生的残余应力。

4 实验结果及分析

按上述 VBM 生长工艺参数获得的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 晶锭如图 8 所示。温度梯度为 10 K/cm 时的晶锭外观照片如图 8a 所示, 晶锭外表面光滑, 包裹着一层有亮白色金属光泽的 Te 层。由图 8b 可以看出, 温度梯度为 15 K/cm 时, 晶锭外表面粗糙, 有缺陷, 原因在于温度梯度过大, 有较大的热应力产生。

对温度梯度为 10 K/cm 下得到的晶锭在头部、中部、尾部径向切片, 在红外透过显微镜下观察到的晶锭 3 个位置晶片的 Te 夹杂/沉淀相的形貌如图 9 所示。

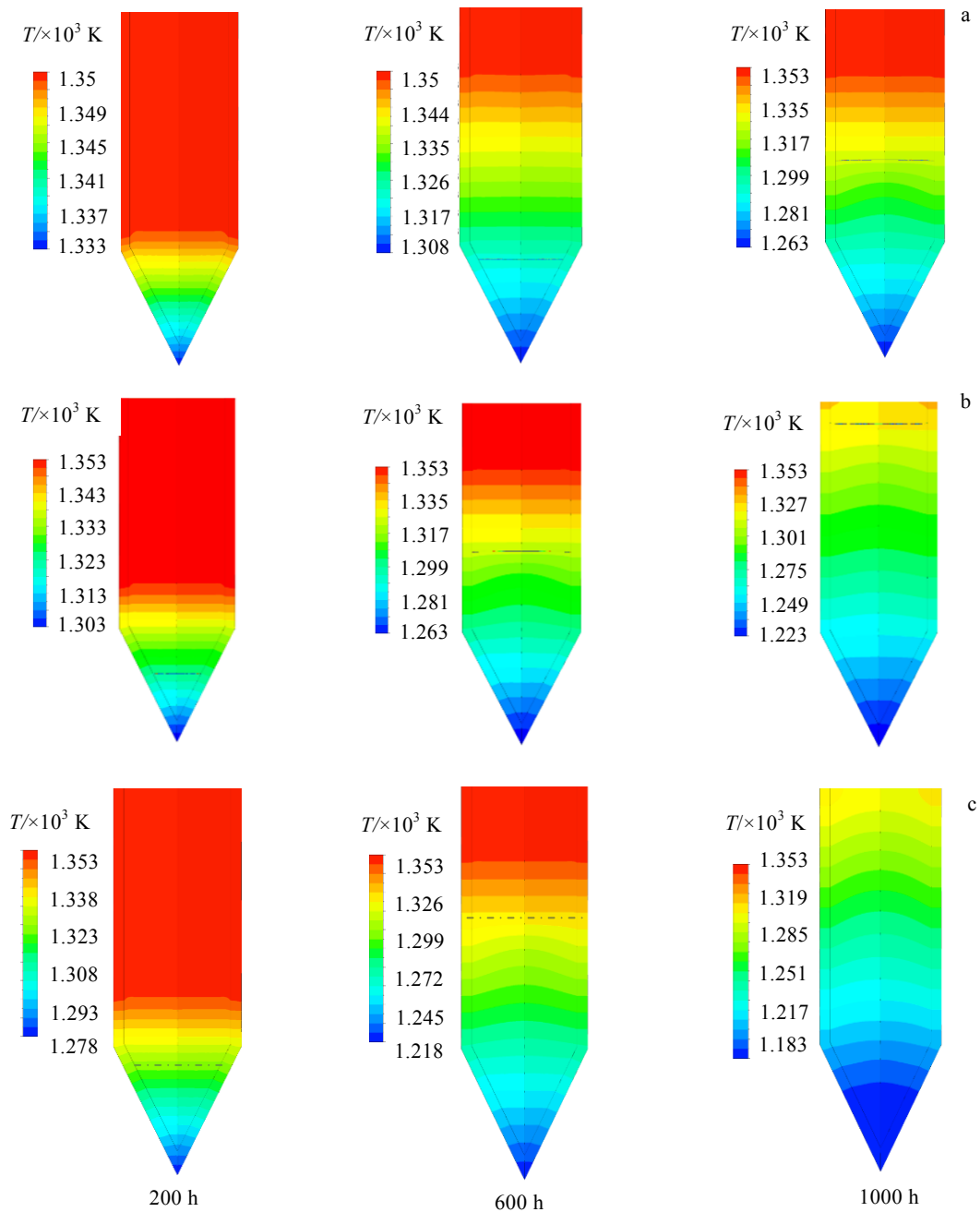


图 7 不同温度梯度下 VBM 生长 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的不同生长阶段的温度场分布

Fig.7 Distributions of temperature field at different growth stages for $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystal by VBM with different temperature gradients: (a) 5 K/cm, (b) 10 K/cm, and (c) 15 K/cm

通过计算得出晶锭头部、中部以及尾部晶体的 Te 夹杂相的体积密度分别为 4.75×10^4 、 1.83×10^4 和 $8.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 。从计算结果可以看出, 晶锭中部 Te 夹杂物的密度最小, 晶锭头部较尾部的 Te 夹杂/沉淀含量明显较少。生长初期对坩埚下降速度的改变可以明显减少 Te 夹杂物, 因此更有利于获得大尺寸的单晶体^[17-19]。

以上模拟计算与实验结果表明, 在 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体 VBM 生长初期降低坩埚下降速度可以明显改善固液界面形貌, 平直界面是晶体生长中的理想界面, 因此需要把固液界面控制在温度场的平直区。在实验室制备过程中, 温度梯度的选择应使熔体含量的变化率趋于定值, 使晶体生长速度减慢到与坩埚下降速度一致。

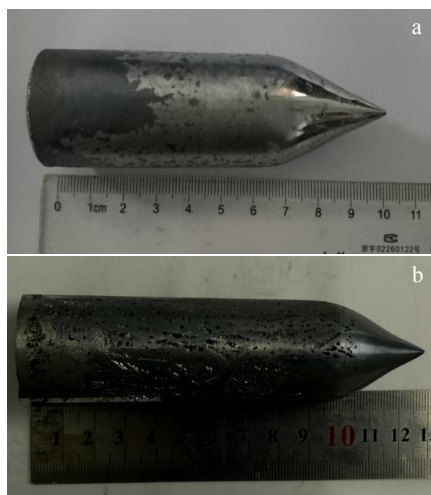


图8 实验室采用不同温度梯度获得的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 晶锭

Fig.8 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ crystal obtained by VBM at temperature gradient of 10 K/cm (a) and 15 K/cm (b)

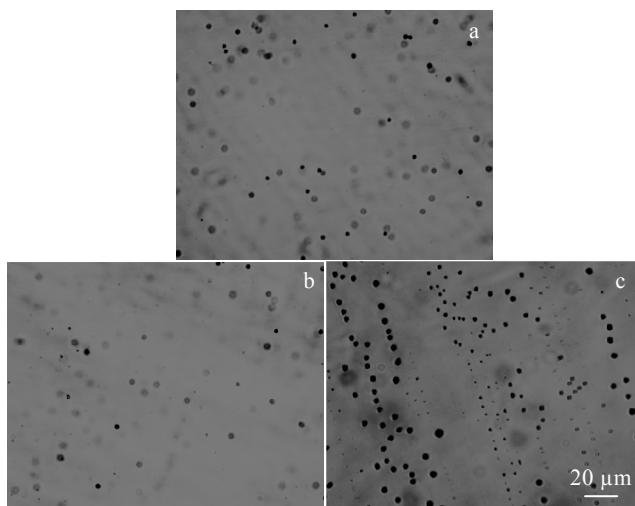


图9 温度梯度 10 K/cm 下 VBM 生长的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体不同位置切片试样的 Te 夹杂的红外显微镜形貌

Fig.9 Morphologies of Te inclusion in different slices from $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ crystals obtained by VBM with a temperature gradient of 10 K/cm under infrared microscopy: (a) tip, (b) middle part, (c) tail

5 结 论

1) 晶体生长过程中固液界面的形状随温度梯度的变化比较明显, 在生长中期, 随着温度梯度的增大, 固液界面由早期的凹面逐渐变得平缓; 在生长中后期, 随着温度梯度的增大, 生长界面变为凸面。微凸的固

液界面可以更好地抑制对流, 对获得高质量的晶体是有利的条件。

2) 生长初期晶体生长速度明显落后于坩埚下降速度, 生长中后期, 晶体生长速度与坩埚下降速度趋于一致。

3) 随着生长过程的进行, 熔体比例不断减小, 热量输运由自然对流主导逐渐变为由热传导主导。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体导热系数较低, 结晶潜热的释放较慢, 从而出现弯曲的生长界面。结合流体场与温度场的变化规律, 得出有利于 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体生长的温度梯度为 10~15 K/cm。

4) 在数值模拟的基础上, 进行实际晶体生长时分析认为, 温度梯度为 10 K/cm 时更有利于获得高质量的晶体。

参考文献 References

- [1] Tang K W, Huang K L, Jian-Min Y I *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(6): 1455
- [2] Lan C W. *Chemical Engineering Science*[J], 2004, 59(7): 1437
- [3] Du Y Y, Jie W Q, Wang T *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2011, 318(1): 1062
- [4] Du Y Y, Jie W Q, Wang T *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2012, 355(1): 33
- [5] Du Y Y, Jie W Q, Zheng X *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(S1): s143
- [6] Zhang J J, Jie W Q, Wang L J *et al.* *Crystal Research and Technology*[J], 2010, 45(1): 7
- [7] Liu Yiping(刘夷平), Huang Weimin(黄为民), Wang Jing(王经). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2006(03): 225
- [8] Capper P, Maxey C, Butler C *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2005, 275(1-2): 259
- [9] Xu Y D, Jie W Q, Sellin P J *et al.* *IEEE Transactions on Nuclear Science*[J], 2009, 56(5): 2808
- [10] Kuppurao S, Brandon S, Derby J J. *Journal of Crystal Growth*[J], 1995, 155(1-2): 103
- [11] Liu Juncheng(刘俊成), Gu Zhi(谷 智), Jie Wanqi(介万奇). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2003, 17(6): 654
- [12] Wang Yan(王 焱), Min Jiahua(闵嘉华), Liang Xiaoyan(梁小燕) *et al.* *Journal of Functional Materials and Devices*(功能材料与器件学报)[J], 2011, 17(5): 513
- [13] Liu Hongtao(刘洪涛), Sang Wenbin(桑文斌), Yuan Zhen(袁铮) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属

- 材料与工程)[J], 2007, 36(6): 1016
- [14] Yin L Y, Jie W Q, Wang T *et al.* *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*[J], 2017, 32(2): 349
- [15] Ma Yanbing(马雁冰), Liu Tao(刘滔), Zou Pengcheng(邹鹏程) *et al.* *Infrared Technology(红外技术)*[J], 2009, 31(4): 240
- [16] Hong B Z, Huang X Q, Zhang S *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2021, 570: 126 232
- [17] Yao Jing(姚静). *Numerical Simulation of Large Size CaF₂ Crystal Growth Process and Its Experiment(大尺寸 CaF₂ 晶体生长过程的数值分析及实验研究)*[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014
- [18] Luan L J, Zheng D, Liu Z W *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2019, 513: 43
- [19] Shen Ping(沈萍), Zhang Jijun(张继军), Wang Linjun(王林军) *et al.* *Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*[J], 2014, 43(1): 13

Numerical Simulation and Experimental Study on the Growth Process of Cd_{1-x}Mn_xTe Crystal by Vertical Bridgman Method

Zhang Di, Luan Lijun, Li Long, Yang Lufeng, Yu Pengfei, Duan Li
(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: The growth process of Cd_{1-x}Mn_xTe crystal by vertical Bridgman method (VBM) was simulated in detail by Fluent software. A two-dimensional finite volume numerical model was established to discuss the heat transfer, flow and growth interface of the melt in the crucible. The effects of temperature gradient conditions (5, 10 and 15 K/cm) on the solid-liquid interface were analyzed. The results show that in the early stage of crystal growing, the radial flow velocity difference at solid-liquid interface is large, so that the interface is slightly concave to the crystal. As the crystal growing proceeds, the solid-liquid interface gradually flattens and begins to favor the growing of good crystals. In the middle and late stages, the solid-liquid interface becomes convex, and with the increase in temperature gradient, convection can be better suppressed, which is the favorable condition for obtaining high-quality crystals. The experimental conditions were optimized according to the simulation results, by adjusting the movement speed of the crucible at different growing stages, Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te crystals with good quality were finally grown.

Key words: vertical Bridgman method; Cd_{1-x}Mn_xTe crystal; finite volume; temperature gradient; melt flow

Corresponding author: Luan Lijun, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, P. R. China, E-mail: nmlj050@chd.edu.cn