

F207

垂直温度勾配凝固法を用いた CdTe 結晶作製実験とその数値解析 Experimental and numerical study of CdTe crystal growth by VGF

○正 岡野 泰則 (静岡大)、近藤 宏樹 (静岡大)、Sadik Dost (カナダ、ビクトリア大)
Yasunori OKANO and Hiroki KONDO, Shizuoka University, Johoku 3-5-1, Hamamatsu
Sadik DOST, University of Victoria, Victoria, BC, Canada

Cadmium Telluride crystals of 26 mm in diameter and 5-6 cm in length were grown by the Vertical Gradient Freezing method. Analyses of grown crystals showed that the average etch pit density was $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$. The range of measured carrier concentrations and carrier mobility were from 10^{11} to 10^{15} cm^{-3} and 10^2 to $10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, respectively. In order to understand the effect of growth parameters on the crystal/melt interface shape, a numerical simulation study was carried out. Numerical results show that the growth interface was convex toward the melt during growth. The effects of crucible rotation and crucible material on the growth interface were discussed.

Key Words: Crystal Growth, VGF, CdTe, Numerical simulation

1. 緒言

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ は $x=0.03$ の時、赤外線検出器用 $\text{Hg}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Te}$ との良好な格子整合性を示すため、 $\text{Hg}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Te}$ エピタキシャル膜成長用の基板として広く研究が行われてきた。しかし近年、 $x=0.1$ 程度まで Zn の比率を増大させることにより、極めて放射線阻止能が向上し、かつ高抵抗化することにより、半導体放射線検出器用材料としての期待が高まっている。これは一旦放射線を光に変換し、その光の強度より放射線強度を測定する従来のシンチレーター方式に比べ、高効率かつ小型で軽量の装置が実現しうることを意味する。しかし最大の問題点は高品質結晶を作製することが困難な点である。 CdTe あるいは CdZnTe は通常、垂直温度勾配凝固(VGF)法や垂直ブリッジマン(VB)法で作製されているが、その際の問題点としては、固液界面が下凸となりやすいため、多結晶化が生じやすく、臨界剪断応力が小さいため、転移が発生しやすい点が知られている。また積層欠陥エネルギーが小さいため、双晶が発生し易いという問題点もある。これに加え、Zn の偏析によるマクロな濃度不均一も解決すべき問題である。そこで著者らはまず CdTe 結晶を作製し、これを種結晶として用い THM 法で、あるいは基板として用い LPEE 法で、バルクの $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ を作製することを考えている。これらの方法は VGF 法に比べ成長速度は低下するものの、Zn 濃度の制御性に優れている。本研究はその第一段階として VGF 法で CdTe 結晶を作製し、最適操作条件や装置構造を決定するための数値解析を行った。

2. 結晶成長実験

2.1 実験装置及び結晶作製条件

CdTe は融点が 1092°C と比較的低く、しかも解離圧が常圧であるため、石英のつぼに原料を真空封入することにより、大気圧で結晶成長が可能である。本研究では内径 26mm、肉厚 2mm の石英のつぼを用いた。原料には水平ブリッジマン法を用い低温で Cd と Te を合成した多結晶を用いた。Fig.1 に本研究で用いた VGF 炉の写真(a)とその構造の模式図(b)を示す。炉は 3 つの独立に温度制御可能なヒーターにより構成されており、結晶育成中の固液界面近傍の温度勾配が $2.3^\circ\text{C}/\text{cm}$ 程度になるよう調節した。また Cd のリザーバーは 800°C 程度になるようにした。結

晶育成のための温度降下速度は $0.6^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。

2.2 作製結晶及びその評価

作製した結晶の一例とそのエッチ・ピット写真を Fig.2 に示す。EPD は $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 、キャリア濃度およびキャリア移動度はそれぞれ、 $10^{11} \sim 10^{15}/\text{cm}^3$ 、 $10^2 \sim 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ となった。これらの値は従来の他者の結果⁽¹⁾と比べ遜

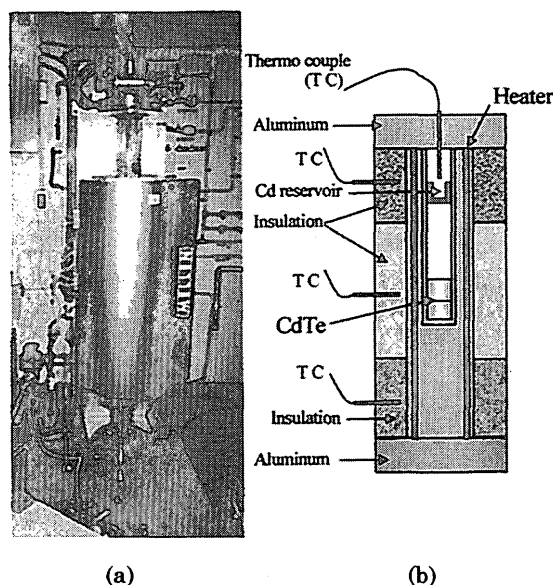


Fig.1 VGF furnace

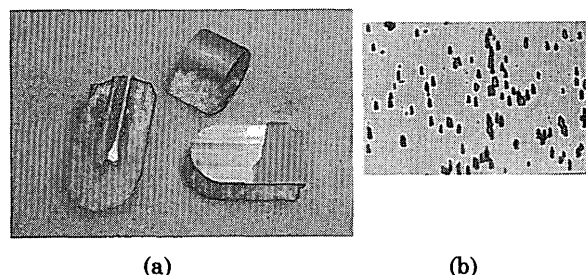


Fig.2 Grown crystals (a) and Etch pits (b) on the surface near-parallel $\{100\}$ planes

色無いものではあるが、結晶を 6 cm 以上に長尺化させると多結晶化が見られた。これは固液界面が下凸になるためであることが推察されるが、結晶作製中の融液内対流が穏やかなため、作製結晶には成長縞は見られず、固液界面形状は不明であった。そこで、数値解析を用い結晶作製中の固液界面形状を明らかにすると共に、るつぼ回転やるつぼ材の変更等で固液界面形状の制御が可能かどうかを確かめることとした。

3. 数値解析

3.1 解析方法

本実験装置は炉内に温度測定用の熱電対を設置することができないため、るつぼ側面の温度分布を測定することが不可能である。そこで、これを知るためにヒーター温度を入力条件とし、炉内の温度分布を算出した。なお炉内は減圧であるため気相内対流伝熱の影響を無視し、炉材内の熱伝導のみを二次元軸対称の仮定の下解析した。こうして算出したるつぼ壁上の温度分布を境界条件として、るつぼ内の熱および流動解析を行った。融液は非圧縮性流体とし、ブジネスク近似が成立するものとした。融液内基礎式は二次元軸対称の連続式、ナビエ・ストークス式、エネルギー方程式である。また結晶およびるつぼ内の基礎式はエネルギー方程式である。Gas 対流は無視し、融液上部の空間には熱輻射のみを考慮した。これらの基礎式を境界固定法⁽²⁾により座標変換し、有限差分法で離散化した。計算には半径方向に 40、縦方向に 41 (結晶部) と 81 (融液部) の等間隔格子を用い、SOR 法で完全に陰的に解析した⁽³⁾。

3.2 結果および考察

Fig. 3 に結晶育成開始時の炉内温度分布を示す。ヒーターの温度を一時間に 0.6℃づつ降下させ、各時間における炉内温度分布を求めた。その時の温度条件を用いて求めた炉内の温度分布 (カラー図) と流線を Fig. 4 に示す。またこれに対応する固液界面形状を Fig. 5 に示す。成長が進行しても固液界面形状は下凸のままであり、InP において見られる固液界面形状の反転現象⁽³⁾は見られない。これは CdTe の低熱伝導率に起因するものである。その結果として、転移や欠陥が固体内に集積し、多結晶化が発生しやすくなるという実験結果を裏付けるものである。固液界面を上凸にし、多結晶化を防ぐには縦方向温度勾配を急にして固液界面近傍の熱を除去する方法が一般的である。しかし CdTe は臨界剪断応力が小さいため急温度勾配は転移の発生を促進してしまうため望ましくない。そこで、他の方法法としてるつぼ回転や pBN るつぼの使用に関して数値解析を用い検討した。Fig. 6 にるつぼの定常回転の影響について示す。InP 結晶育成においてはるつぼ回転は固液界面形状の平坦化に有効であった⁽⁴⁾が、CdTe においてはほとんど効果が無いことが判った。また pBN るつぼの使用においても同様な結果が得られた。

引用文献

- (1) Asahi, T. et al., J. Crystal Growth, Okayama, T. et al., 149 (1995), 23.
- (2) Saitoh, T., Trans. ASME, J. Heat Transfer, 100 (1978), 294.
- (3) Okano, Y. et al., Int. J. Numer. Method for Heat & Fluid Flow, 8, (1998), 956.
- (4) Okano, Y. et al., submitted to J. Crystal Growth (ICCG-13, 04a-K32-14).

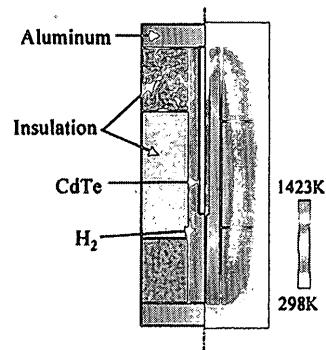


Fig. 3 Initial temperature distribution in the furnace

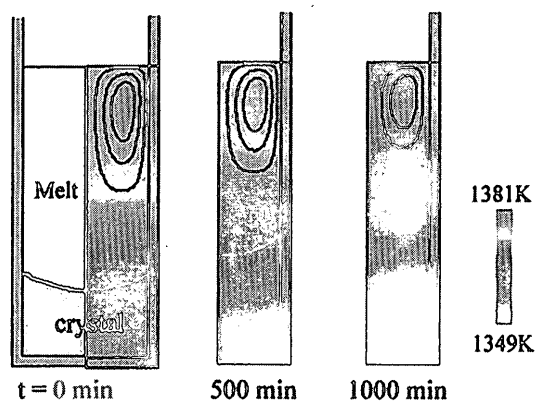


Fig. 4 Temperature distribution, stream function and melt/crystal interface shape at every 500 min.

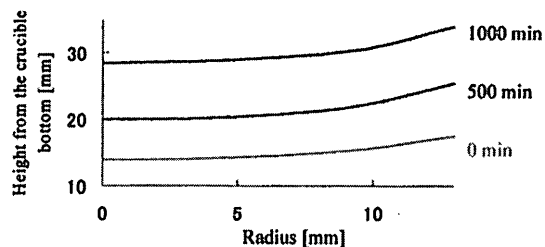


Fig. 5 Melt/crystal interface shape

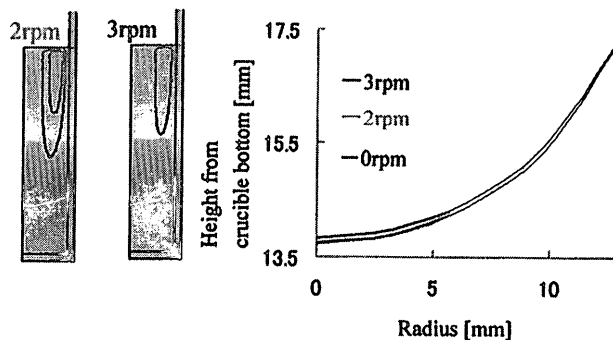


Fig. 6 Effect of crucible rotation