

Pb_{1-x}Sn_xTe 闭管汽相输运过程的研究

袁诗鑫 谢钦熙 司承才 于梅芳

(中国科学院上海技术物理研究所)

1980年12月29日收到, 1981年11月10日修改定稿

提 要

用称量法可以迅速地测出 Pb_{1-x}Sn_xTe 闭管系统中水平汽相输运速度。研究了残余气体, 例如过量的碲、铅及氧与氮的剩余气体对输运速度的影响。表明升华型材料的输运过程在温差小于 30℃ 时, 输运速度没有出现饱和情况。我们建立了升华型物质的输运速度的关系式。充入已知量的氮气, 根据输运速度的数据可以算出氮与 Pb_{1-x}Sn_xTe 的互扩散系数为 0.013 cm²/sec。

一、引言

Pb_{1-x}Sn_xTe 三元半导体化合物是窄禁带半导体重要材料之一, 是红外探测器与红外可调激光器的良好材料。闭管汽相生长技术已成为 Pb_{1-x}Sn_xTe^[1,2,3]、Pb_{1-x}Sn_xSe^[4]、Pb_{1-x}Ge_xTe^[5] 与 PbS^[6] 等 IV-VI 族长晶的主要方法。

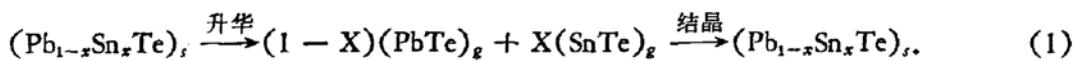
在汽相生长过程中经常发现不同长晶管的长晶速度有很大差异。大小之差可超过一个数量级。Zautendyk^[7] 与 Pandey^[8] 采用 φ18 长晶管, 其输运速度为 2g/天。Parker^[2] 则用 φ26 的长晶管, 最大的输运速度为 3.3 g/天, 一般长晶速度为 0.7mm/天。1979 年 Tamari 与 Shtrikman^[3] 得到不同的长晶管的输运速度与长晶管二端源及晶体之间温差成正比。生长速度比前者大得多。

Tamari 与 Shtrikman^[3] 认为生长速度受表面结晶动力学的限制。过量碲成为中毒杂质, 使生长台阶移动速度减慢。而表面上过量金属原子可能会增强捕获碰撞分子的能力与产生更多的螺旋位错。但不能解释各家输运速度相差如此悬殊。本文测量了同一个闭管系统中的输运速度, 并用扩散模型建立了闭管汽相输运方程。

二、闭管汽相输运方程

根据 Northrop 的泻流测定数据^[9], 当源温为 860℃, 温差为 10℃ 时, 两端泻流差约 5×10^{-5} Mole/cm²·sec。而按照粘滞模型的 Poiseuille 公式计算^[10], 估计输运速度为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Mole/cm²·sec。这与通常的实验数据相比大 2~4 个数量级。Fakter, Hellinghton, Garratt 等人对闭管 CdS 系统的输运速度进行了理论计算^[11]。在 CdS 系统中, CdS 汽化后分解成 Cd 与 S₂ 的蒸汽, 输运到晶体表面再合成为固体 CdS。而在 PbTe-SnTe 系统中, 固

体源升华后分解很少。Sokolov 等人用质谱仪测量高温下离子相对强度,结果表明单质的离子谱很弱^[12]。从 $PbTe$ 的 $P-T$ 相图^[13]看出(图 1),除了在富碲情况下, $PbTe$ 的蒸汽压为系统中主要蒸汽压。在计算输运过程中把等同汽化线的蒸汽压可以附加在 $PbTe$ 的蒸汽压上,输运到晶体表面同样可以沉积。在富铅情况下,铅蒸汽压虽然低于 $PbTe$ 蒸汽压,但输运到晶体表面形成金属过量的铅珠。在富碲情况下,碲蒸汽输运到晶体表面后并不沉积在晶体上,而仍然保持气体状态。我们把碲看成非沉积性气体, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 与 Pb 看成是沉积性气体。在闭管系统中还会存在其他的非沉积性的残余气体,它对输运速度影响很大。我们可以把 $PbTe$ 与 $SnTe$ 分子输运过程写作:



非沉积性气体与 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 气体一起流向结晶面而在晶面附近堆积起来,形成浓度梯度,向源区进行反扩散。这种反扩散实际上成为影响输运速度的主要原因。

假如在稀薄气体的闭管系统中忽略了热对流,我们可以写出每种气体组分的扩散流方程

$$J_{D_i} = -D_i \frac{dn_i}{dy} - \frac{D_i P_i}{2RT^2} \frac{dT}{dy}. \quad (2)$$

这里 n_i 为第 i 种组分的克分子浓度, P_i 为第 i 种组分的分压力, D_i 为第 i 种组分的互扩散系数, R 为气体常数。上式中前项是浓度梯度所引起的扩散流,后项为热速差所引起的扩散流。

由于高温处蒸汽压较高,为了平衡整个管内的压力,而产生漂移气流。可写作:

$$J_{v_i} = U n_i. \quad (3)$$

这里 U 为管内气体的漂移速度,因为管内气体粘滞系数很小,即是管内的压差远远小于总压力。从统计物理的观点来看,在气体系统中组分之间的互扩散系数是相等的,我们用 D 来表示。那末根据 Fakter-Heching-botton、Gerratt 的理论^[14],可写出 $PbTe$ 流, $SnTe$ 流与残余气体流:

$$\begin{aligned} J_{PbTe} &= \frac{UP_{PbTe}}{RT} - \frac{D}{RT} \frac{dP_{PbTe}}{dy} \\ &= (1-X)J, \end{aligned} \quad (4)$$

$$J_{SnTe} = \frac{UP_{SnTe}}{RT} - \frac{D}{RT} \frac{dP_{SnTe}}{dy} = XJ, \quad (5)$$

$$J_r = \frac{UP_r}{RT} - \frac{D}{RT} \frac{dP_r}{dy} = 0. \quad (6)$$

把(4)、(5)、(6)加起来则得:

$$J = \frac{UP_r}{RT}; \quad (7)$$

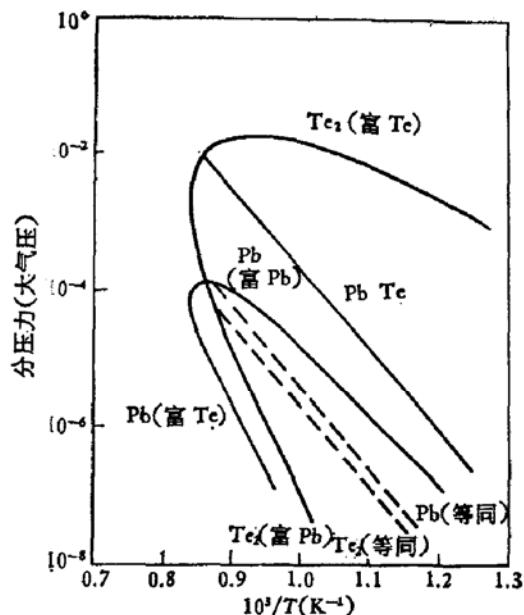


图 1 $PbTe$ 的 $P-T$ 相图

把(4)、(5)加起来则得:

$$J = \frac{UP}{RT} - \frac{D}{RT} \frac{dP}{dy}. \quad (8)$$

上式 $P = P_{\text{PbTe}} + P_{\text{SnTe}}$, P_T 为总压力, P_r 为残余气体的压力。 y 轴方向为源向晶体的方向。把公式(7)中 U 代入(8), 并利用 Shafer^[14] 的关系式

$$D = \frac{D_0}{P_T} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.8}, \quad (9)$$

如果温度场是线性变化的, 则(8)式可以积分得:

$$\ln \frac{P_T - P_y}{P_T - P_l} = \frac{1.214 \times 10^5 R l (T_y^{0.2} - T_l^{0.2}) J}{D_0 (T_l - T_0)}. \quad (10)$$

结晶位置为 0, 源的位置为 l , 即空腔长度为 l 。若上式 y 为零时, 则可写为:

$$J = \frac{D_0 (T_l - T_0)}{1.214 \times 10^5 R l (T_0^{0.2} - T_l^{0.2})} \ln \left(\frac{P_T - P_0}{P_T - P_l} \right). \quad (11)$$

这里 P_y 为 y 处的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 蒸汽压, T_y 为 y 处的温度, T_0 为晶体表面温度。从(10)式可以算出 P_r 的分布

$$P_r = (P_T - P_y) = (P_T - P_l) \exp \left[\frac{1.214 \times 10^5 R J l (T_y^{0.2} - T_l^{0.2})}{D_0 (T_l - T_0)} \right]. \quad (12)$$

我们可以从上式算出输运管中总的残余气体含量为

$$N = \iiint_V \frac{P_r}{R T_y} dV = S \int_0^l \frac{P_T - P_l}{R T_y} \exp \left[\frac{1.214 \times 10^5 R J l (T_y^{0.2} - T_l^{0.2})}{D_0 (T_l - T_0)} \right] dy \\ = \frac{5V(P_l - P_0) \int_{T_0^{0.2}}^{T_l^{0.2}} \frac{\exp(Qt)}{t} dt}{R(T_l - T_0)[\exp(QT_0^{0.2}) - \exp(QT_l^{0.2})]}. \quad (13)$$

上式中

$$Q = \frac{1.214 \times 10^5 R J l}{D_0 (T_l - T_0)},$$

把积分(13)积出得

$$N = 5V(P_l - P_0) \left[0.2 \ln T_l + Q T_l^{0.2} + \frac{(Q T_l^{0.2})^2}{2.2!} + \frac{(Q T_l^{0.2})^3}{3.3!} + \dots - \right. \\ \left. - 0.2 \ln T_0 - Q T_0^{0.2} - \frac{(Q T_0^{0.2})^2}{2 \cdot 2!} - \frac{(Q T_0^{0.2})^3}{3 \cdot 3!} \dots \right] / \\ R(T_l - T_0)[\exp(QT_0^{0.2}) - \exp(QT_l^{0.2})]. \quad (14)$$

从(14)式中很难算出输运速度 J 与其他物理量的关系。当源温 T_l 与晶体温度 T_0 相差小于 30°C 时, $T_l^{0.2}$ 与 $T_0^{0.2}$ 只相差 0.539% , 因此(13)中整个积分区间内 t 可看成常数而括到积分外面来, 这样(13)式可以简化为:

$$N = \frac{V D_0 (P_0 - P_l)}{1.214 \times 10^4 R^2 l (T_l^{0.2} + T_0^{0.2}) J}. \quad (15)$$

最后我们可以得到简明的公式:

$$J = \frac{V D_0 (P_0 - P_l)}{1.214 \times 10^4 R^2 l (T_l^{0.2} + T_0^{0.2}) N}. \quad (16)$$

从(16)式可以看出输运速度与压差成正比,与长晶管长度成反比,这与粘滞流体输运速度模型相似。但与长晶管中残余气体含量成反比,这与粘滞流体模型截然不同。显然在相同的温差下提高输运速度关键是减少残余气体。同时也能解释长晶管中输运速度可以相差一个数量级的实验事实。

公式(16)还适用于任何升华型物质的闭管汽相输运速度,但要满足粘滞系数小的条件。在输运速度不大时,我们可以不考虑蒸发热与沉积潜热所引起的温差缩小。

三、闭管汽相输运速度的测定

Tamari 等^[3]所获得的输运速度指的是一根长晶管的平均输运速度,即是晶体生长长度除以长晶天数。并要求整个长晶过程中温差保持不变,而且要求各长晶管中残余气体量相等,才能测到输运速度与温差成正比。这实际上是很困难的。

我们设计了称量法测量输运速度的装置,解决了同一长晶管中测量温度场与输运速度的关系。

测量方法如下:取10克左右合成过或长晶过的PbTe源或者 $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ 源,封在直径为13—16mm,长为10~11cm的石英管内,封管时真空度为 10^{-6} 托。这样的长晶管我们称为输运管。

将输运管放在水平管型炉的石英架一端,炉口安装宝石刀口,与石英支架中段的宝石平板接触。在石英支架另一端加一个重锤,使石英支杆钩在电光天平的一端,调节天平的砝码,使其平衡。当输运管中有5mg的源从一端输运到另一端时,天平就不平衡。调节天平的砝码使重新平衡。从砝码的调节量即可算出输运管内输运的重量

$$\Delta W = \Delta F \frac{l}{L} \quad (17)$$

上式 ΔW 为输运重量, ΔF 为天平砝码的调节量, l 为输运管的空腔长度, L 为宝石刀口的支点到天平钩的距离。

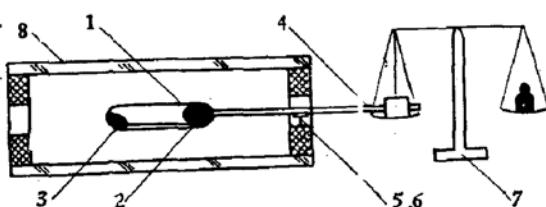


图2 输运速度测量装置的简图

1 输运管, 2 晶体, 3 源, 4 平衡支杆, 5 宝石刀口, 6 宝石平板, 7 电光分析天平, 8 管形炉

为了测定化学比及残余气体对输运速度的影响,在不同的输运管里与源一起放入一个小石英泡,其中放入一定量的铅和碲,也可以充入一定量的纯 O_2 或纯 N_2 。先测完输运速度,然后把石英小泡击碎,让碲、铅、 O_2 或 N_2 放出,改变输运管内的化学比与残余气体含量,再测量其输运速度,这样就可以测量出不同的残余气体对输运速度的影响。

石英泡在充气前先经过高温真空除气。充气后用测比重的方法求得石英泡内的体

积。石英泡充入的氧气与氮气的压力为 100—600 托。当测量过输运速度以后，击碎石英小泡，根据运输管的体积即可算出已知充入气体的压力。

图 3 表示击碎石英泡所放出 1.9 托氮气前后对输运速度的影响。假定氮气没有被 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 源所吸收，那末可以根据公式 (16) 即可算出 D_0 为 $0.013\text{cm}^2/\text{sec}$ 。图 3 中的曲线为输运方程的理论曲线。温差小于 30°C 时，输运速度与温差近乎线性关系。实验点与理论曲线基本一致。

图 4 表明充入 79 托氧气以后对输运速度影响不大，这说明氧充入后形成低挥发性的氧化物，起到沉积性气体的作用。在石英管壁上残留下来的白色氧化物就证明了这一点。但并没有在源的表面形成难挥发的氧化物而阻止源的顺利蒸发。当然这不是说氧对输运速度不会有影响。我们发现在同一炉子中，熏炭石英管比不熏炭的石英管的输运速度低 39 倍，并发现在熏炭石英管长单晶以后炭膜有所消失，可能与原材料中的氧形成 CO，而 CO 属于非沉积性气体，它严重地降低输运速度。

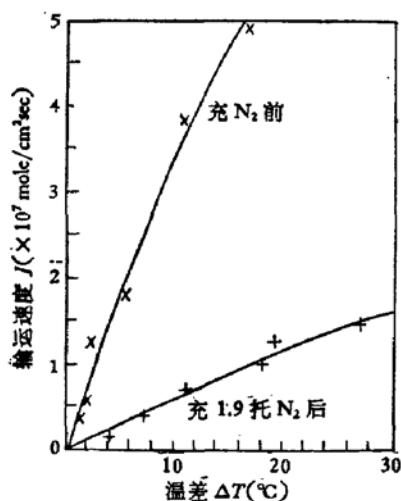


图 3 充 1.9 托 N_2 前后对输运速度影响

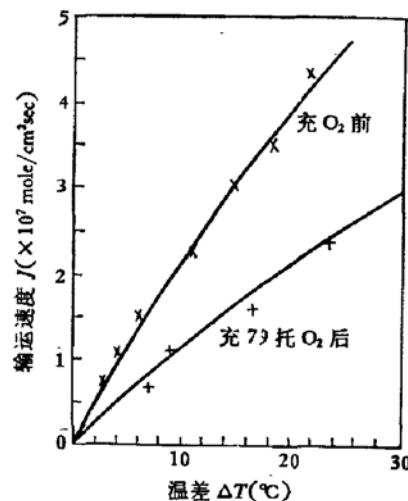


图 4 充 79 托 O_2 前后对输运速度影响

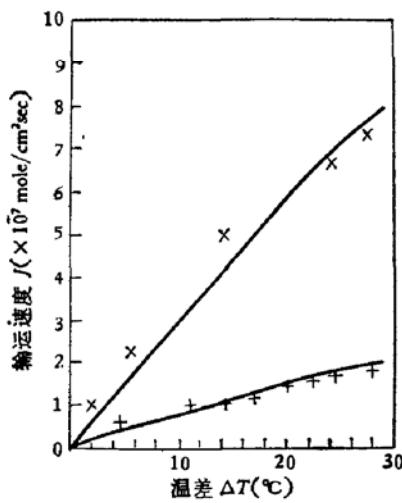


图 5 充 Te 前后对输运速度的影响

× 充 Te 前输运速度实验点 + 充入源的 1% Te 的原子百分比后输运速度实验点 — 理论曲线

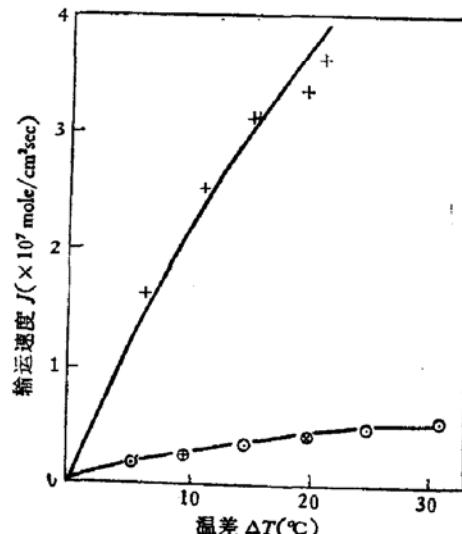


图 6 充 Pb 前后对输运速度的影响

○ 充 Pb 前输运速度实验点 + 充入源的 3% Pb 的原子百分比后输运速度实验点 — 理论曲线

图5表示充入源的原子百分比1%的碲时,由于输运管中碲的蒸汽压增加使输运速度显著下降。这说明碲蒸汽具有非沉积性气体的性质。相反地加入源的原子百分比3%的铅时,输运速度大有提高(图6)。这说明过量的铅可以使碲的蒸汽压下降。由于碲的分压力没有测定,所以碲与碲锡铅之间的气相互扩散系数就无法确定。从铅过量3%的情况来看,输运速度比 Tamari^[3] 的高40—50%。如果把长过单晶的没有铅过量料作源,在封输运管之前作充分的烘烤,使非沉积性气体尽量减少,这样可以使输运速度进一步提高。在同样的温差情况下,我们得到的输运速度比 Tamari^[3] 的数据快五倍左右(图7)。这说明减少管内的残余气体对提高输运速度有显著效果。显然生长速度不是受表面结晶动力学的限制。从晶体生长面来看,除了一小部分的小平面以外,大部分表面是圆滑的晶面。这种圆滑晶面在微观上是一种粗糙表面,上面已经存在大量的扭折(kink),因此没有必要用增加螺位错来解释生长速度的提高。晶面的形状取决于生长晶面的稳定性条件^[15]。在非沉积性气体多的情况下,生长速率低容易造成不稳定界面条件,晶体界面显示宏观的粗糙表面,它是由很多小平面组成。在非沉积性气体少的情况下,输运速度高,晶面往往满足稳定界面条件,晶面显示圆滑界面。在圆滑界面上小平面的过冷度估计小于0.2°C,而大部分的圆滑表面过冷度接近于零。在我们计算输运速度时也就忽略了表面过冷度。

公式(16)式表明,输运速度与残余气体含量成反比。但输运速度不会因残余气体减少而无穷地增加,它受到蒸发速率的限制。可是目前我们所获得的输运速度还没有受到这种限制。

四、结 论

用扩散模型推导出闭管汽相输运方程,解释了输运速度相差很大的原因是残余气体所引起的。其输运方程同样适合于其他升华型材料,包括液态蒸发。用称量法可以测量不同温差对输运速度的影响。实验表明充入碲、氩、氮都会使输运速度降低,氮与碲影响更为严重;而加入过量的铅却反而会加快输运速度。根据已知的充氮量,测量出氮与 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 之间的标准状态下的互扩散系数为 $0.013 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

在实验工作中得到游荣根,乐洪发同志的帮助,特此感谢。

参 考 文 献

- [1] A. Bradford, and E. Wentworth, *Infrared Phys.*, 15, 303 (1975).

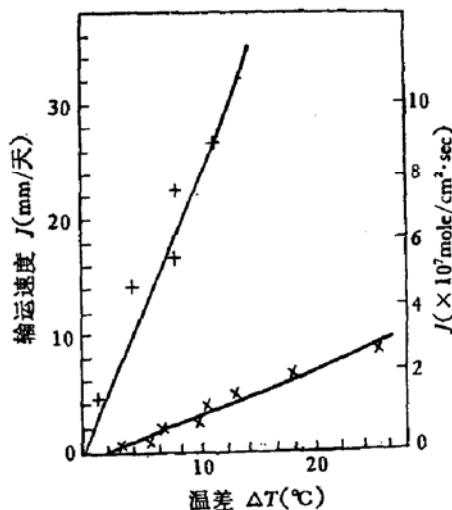


图7 严格去除残余后的输运速度与 Tamari 的输运速度比较

+ 本实验的输运速度, × Tamari 的输运速度

- [2] S. G. Parker, *J. Electron. Mater.*, **5**, 497 (1976).
- [3] N. Tamari, and V. Shtrikman, *J. Elec. Mater.*, **8**, 269 (1979).
- [4] J. Kasai, D. R. Daniel, H. Maier and H. D. Wurzinger, *J. Cryst Growth*, **23**, 201 (1974).
- [5] S. G. Parker, J. E. Pinnell and R. E. Johnson, *J. Elec Mater*, **3**, 731 (1974).
- [6] J. Hesse, *Jpn. J. Appl. Phys. Supplement*, **16**, 297 (1977).
- [7] J. A. Zoutendyk, *A.D.* **762**, 344 (1973).
- [8] R. K. Pandey, *Solid State Communication*, **15**, 449 (1974).
- [9] D. A. Northrop, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1365 (1971).
- [10] M. M. Fakter, R. Heckingbottom and I. Garrett, *J. Chem. Soc., A*, 2657 (1970).
- [11] M. M. Fakter, R. Heckingbottom and I. Garrett, *J. Chem. Soc., A1* (1971).
- [12] V. V. Sokolov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **40**, 885 (1966).
- [13] L. L. Chang and R. L. Ludeke, *J. Vac. Sci. Tech.*, **10**, 655 (1973).
- [14] H. Schäfar, *Chemical Transport Reaction*. (1964).
- [15] 司承才, 于梅芳, 乐洪发, 袁诗鑫, 红外研究, 82年待发表.

Horizontal Vapour Transport Process of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ in a Closed Tube

Yuan Shixin, Xie Qinxi, Si Chengcai and Yu Meifang

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

Abstract

The horizontal vapour transport rate in a closed tube loaded with $Pb_{1-x}Sn_xTe$ can be rapidly measured by balance method. The effects of the residual gases such as, oxygen, nitrogen, excessive tellurium and lead on the transport rate are studied. It is shown that in the transport process of sublimate type materials, no saturation appears when the temperature difference is lower than 30°C . The transport equation of the sublimate type is established, the calculated results are compared with the experimental data. According to the data of the transport rate, calculation can be made showing that the interdiffusion coefficient between N_2 and $Pb_{1-x}Sn_xTe$ is $0.013\text{ cm}^2/\text{sec}$.