

锑化铟单晶的小平面生长及孪晶*

俞振中 金 刚 陈新强 马可军

提 要

采用切克劳斯基技术, 观察了按不同晶向从熔态生长 InSb 单晶时固液界面的形貌. 实验表明, 结晶面上 {111} 小平面的发展和性质与单晶体的外形及孪晶的形成有着密切的关系, 采用一个闪锌矿结构的 {111} 面八面体及双八面体模型能成功地解释各种实验现象.

InSb 是大家所熟知的一种 III-V 族化合物半导体, 自五十年代以来, 已对它的各种性质进行了大量的研究. 它的单晶制备工艺也已日趋成熟. 然而, 总的看来, 对 InSb 晶体结晶学方面的研究还是不充分的, 很多问题有待深入. 本文试图通过 InSb 单晶结晶面形貌, 晶体外形、孪晶现象的观察, 对 InSb 单晶的小平面生长机理与孪晶机构作进一步的研究.

一、InSb 单晶的小平面生长

1. 固液界面形貌的实验观察

从熔体生长 InSb 单晶时, 如将晶体迅速提出液面, 此时将在单晶底部呈现出结晶面的形貌. 图 1 显示了 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[2\bar{1}\bar{1}]$, $[100]$ 单晶的结晶面照片. 实验表明, 对于 $[111]$ 或 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 单晶, 在固液界面中心有一称为主小平面的平台, 在界面边缘出现三个相对于 $[111]$ 晶轴成三度对称的边缘小平面, 主小平面与边缘小平面向轴之间的夹角均为 70.5° . 图 1 中 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 单晶的主小平面偏离中心, 表明生长轴偏离了 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 晶向. 对于 $[2\bar{1}\bar{1}]$ 单晶, 主小平面的法线与生长轴的夹角为 19.5° , 两个边缘小平面以 (110) 面成镜象对称, 生长轴与它们的法向轴夹角为 61.9° . 对于 $[100]$ 单晶, 未观察到主小平面, 而在边缘处出现四个与生长轴呈四度对称的边缘小平面, 其中一对的面积要大于另一对, 它们的法线与生长轴的夹角均为 54.7° .

激光定向, X 射线劳厄相及腐蚀晶相图案表明, 所有小平面均为 $\{111\}$ 晶面. 虽曾报道了出现 $\{100\}$ 小平面的可能性^[1], 然而, 我们的实验未能证实这一点. 根据闪锌矿结构的原子模型, 桑斯脱指出^[2], 对于 $[100]$ 的表面, 不存在大的核化势垒. III 族和 V 族两种原子在任何时刻几乎以相等的几率沉积到 $\{100\}$ 表面上去, 因此不可能存在一个实际的几何平面.

实验证明, 单晶锭条的外貌与边缘小平面的形状及发展存在着密切的联系. 在边缘

* 1978 年 11 月 13 日收到.

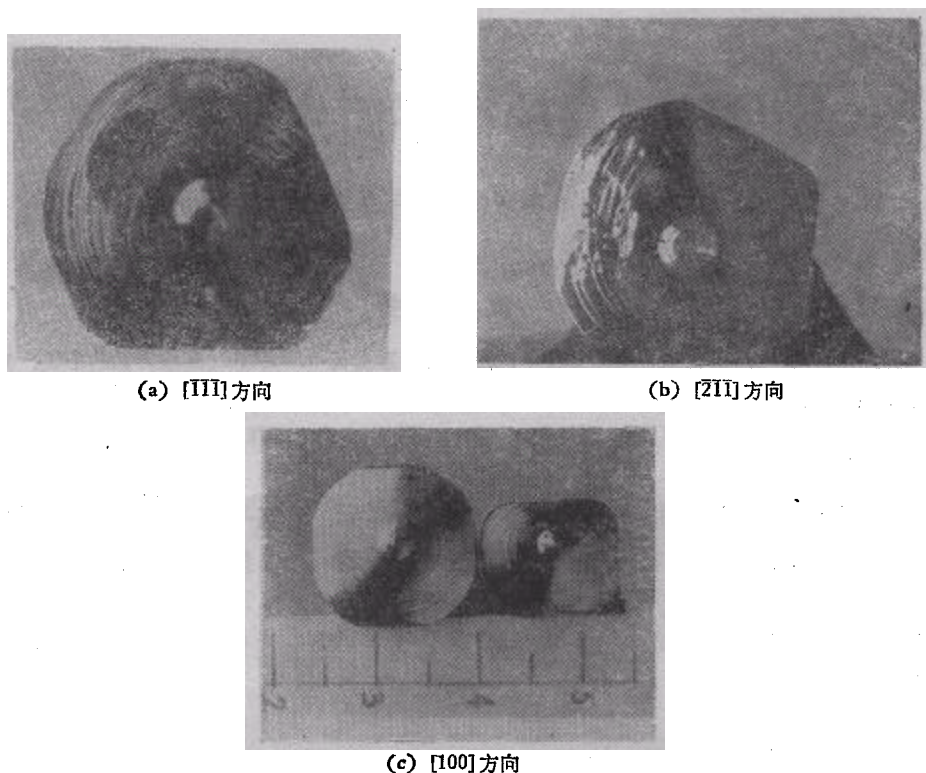


图1 InSb 单晶的结晶界面

小平面的位置,晶体表面常呈现一条连续的宽稜. 对于 $[111]$ 单晶,当头部放肩的坡度足够大时,晶锭常呈六边形. 其中三个面与 In 边缘小平面对应,另外三个面与 Sb 小平面对应,在等径生长后,与 In 小平面对应的三根宽稜继续发展,有时,由于热场径向温度梯度的增大,及小平面处过冷度的减小,可能使与 In 小平面对应的稜变窄,甚至消失. 而与 Sb 小平面对应的三根宽稜,在等径生长后,将演变成三根鼓凸的细稜(如图2所示). $[100]$ 单晶表面出现四根稜,使晶体横截面呈矩形状,其中有一对稜较宽,晶相观察表明与 Sb 边缘小平面的位置相对应;另一对稜较细,与 In 边缘小平面的位置相对应. 莫利^[3]用 Tc 同位素照相技术也观察到了类似的情况,发现 Sb 边缘小平面发展得很好,而 In 边缘小平面的面积很小,或者根本不出现. 莫利对此现象未作任何解释. 实验指出^[4],对

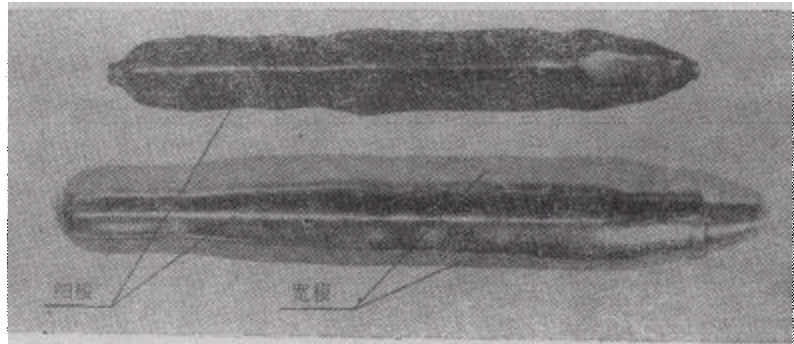


图2 InSb 单晶的细稜和宽稜

于相同的拉晶速度, In 小平面要比 Sb 小平面具有更大的过冷度。由此看来, 似乎 In 边缘小平面应比 Sb 边缘小平面具有更大的面积。然而, 正如上述, 实验结果恰好与此推测相反。作者认为, 这可能是由于在 In 面上成核比在 Sb 面上成核需要克服更大的势垒; 亦即只有具有较大能量的那些分子才能克服这个势垒在小平面上成核, 并且在核化后将释放出较多的热量, 致使 In 小平面附近的局部区域温度升高, 温度梯度增大, 因而使小平面的面积缩小。单晶宽棱表面上的锯齿状结构正是潜热影响小平面生长的直接证明。

2. 实验现象的讨论——{111}八面体生长模型

InSb 晶体属闪锌矿结构, 其{111}晶面构成一个正八面体。图 3 为该八面体的示意图及其在[111], [112], [100]及[110]晶向上的投影。与图 1 相比较, 充分表明 InSb 晶体结晶界面上的小平面正是有关的{111}面显露的结果。

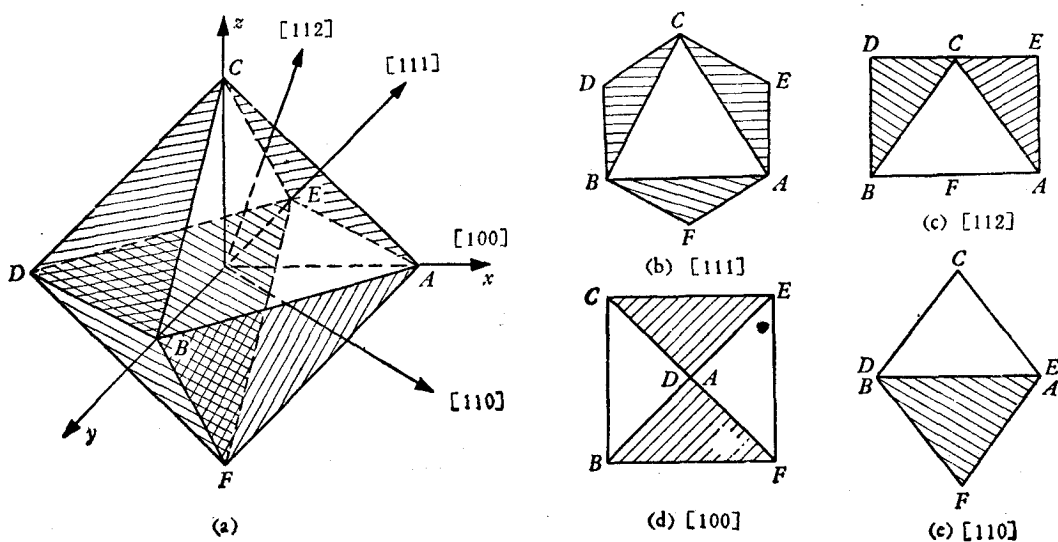


图 3 {111}面八面体模型及其在各个方向上的投影

根据八面体生长模型能成功地解释上述的各种取向单晶锭条的外形特征。对于 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 取向的单晶如图 4 所示, 当晶体放肩坡度大于 Sb 面坡度时, 由于三个 Sb 小平面与三个 In 小平面均能同时显现, 因此使晶体横截面呈六边形。当晶锭的坡度变小以至等径生长后, 三个 In 小平面继续存在, 因此与它们对应的三根宽棱继续发展。但三个 Sb 小平面将收缩为一点, 在晶锭上形成一根鼓凸的细棱。对于[100]取向的单晶锭条, 显然, 由于两个 In 小平面与两个 Sb 小平面在整个拉晶过程中始终存在, 因此将形成四根宽棱。

根据晶体生长理论, 存在着两种长晶机构, 即螺旋位错阶梯源及二维成核阶梯源。基米雅诺夫认为, 对于 InSb 晶体, 二维成核是晶体生长的主要机构^[4]。一系列实验表明, InSb 单晶的生长正是一个在{111}小平面中心处成核, 并紧接着以单原子层快速横向生长的过程。图 5 表明, 由于结晶面上的孪晶改变了晶体的取向, 从而使 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 小平面 A 被阻挡在孪晶线 B 前面不能继续发展。

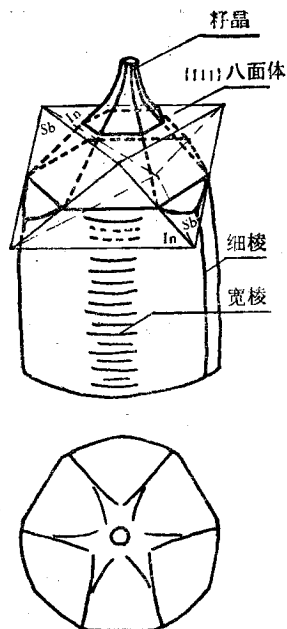
图4 $\{111\}$ 单晶表面上宽棱与细棱的形成

图5 孪晶对小平面生长的影响

二、InSb 的孪晶机构

1. 孪晶现象的实验观察

用切克劳斯基技术从熔体生长 InSb 单晶时,经常能观察到在结晶面的某一个小平面上形成孪晶(如图 6 所示)。激光定向表明,所有的孪晶面均垂直于 $[111]$ 方向。

如沿与孪晶面成某一小角度切下片子,经研磨并用 CP_4 腐蚀后,在孪晶面两边的主晶体与孪晶体的晶面上显示相同的晶相图案。这表明,孪晶形成后,在垂直于孪晶面的法线方向晶体仍以原来的晶面生长。哈森曾指出^[9],孪晶可认为是由晶体绕孪晶面的法线轴旋转 60° 而成。我们用激光定向技术可以很方便地证实这一点。如图 7 所示,将孪晶面两边的晶体用粗金刚砂研磨后,安装在测量架上,让激光束沿孪晶面的法线方向射到经研磨过的主晶体上,将在反射屏上得到三个与激光束成三度旋转对称的 $[111]$ 晶向的特征光斑。随后,平移测量架,使激光束射向孪晶体,此时反射光斑如图 7(b) 中打阴影的小圈表示。显然,二次光斑可以认为是相互旋转了 60° 。InSb 晶体属闪锌矿结构,旋转 60° 与旋转 180° 相互等价。

图 6(a)为此提供了一个更为直接的证明,这一晶体采用 $\{111\}$ 籽晶拉得,合适的条件导致在主小平面上反复出现孪晶。由图可见,每形成一次孪晶,三个晶棱就转过 60° ,而再次的孪晶,晶棱又回到了原来的位置。图 8 表示了孪晶面前后晶体横截面的形状,清楚地显示了晶棱的转动情况。

图 6(b)指出一个发生在 $\{111\}$ 晶体的某个边缘小平面上的孪晶。实验证实,孪晶面

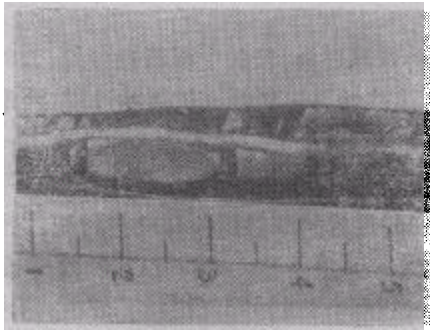
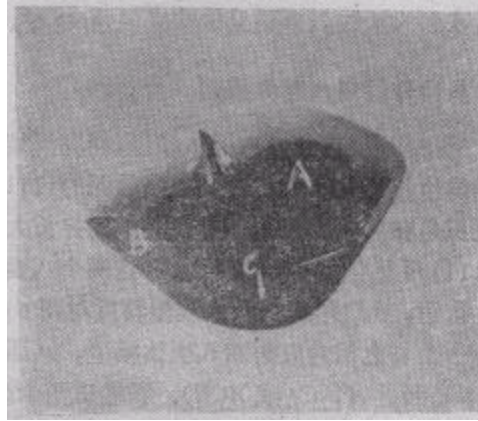
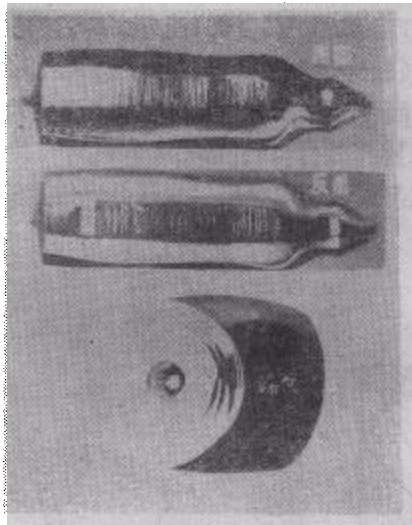
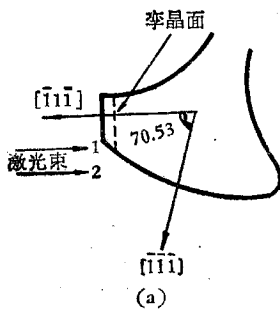
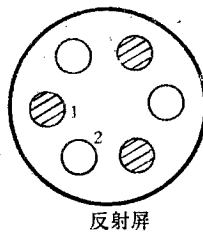
(a) $[111]$ 晶体主小平面上的孪晶照片(b) $[111]$ 晶体边缘小平面上的孪晶照片 A 为主小平面; B 为边缘小平面; C 为孪晶线(c) $[100]$ 晶体的孪晶照片

图 6 InSb 中的孪晶



(a)



(b)



孪晶前



第一次孪晶



第二次孪晶

图 8 孪晶前后 InSb 单晶体的横截面形状

图 7 激光定向验证孪晶的旋转

C 与边缘小平面 B 平行, 主小平面 A 与 B 面的法线夹角为 70.5° 。腐蚀后晶相观察表明, A 为 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Sb 面, B 为 (111) In 面。图 6 (c) 是发生在 $[100]$ 晶体上的孪晶照片。腐蚀晶相表明, 孪晶发生在 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Sb 边缘小平面上, 在孪晶体的底部端面出现一个 $\{111\}$ In 小平面,

测得该面的法线与孪晶晶轴的夹角为 15.8° 。

2. 孪晶操作的双八面体模型

采用前述的 $\{111\}$ 八面体模型,能完满地解释各种孪晶现象.正如上面所提到的,InSb 单晶的生长可以认为是一个在结晶面的 $\{111\}$ 小平面上成核并不断横向扩展的过程,而孪晶也正是在其中的某一小平面上形成并长大.因此我们可以把孪晶体看作为两个在某一个 $\{111\}$ 面上空间结合的八面体,这两个八面体绕孪晶面的法向轴相互扭转了 60° 。

这里,我们用双八面体模型着重对图 6(c) 中 $[100]$ 晶体的孪晶现象作一些讨论.图 9 为一个与之相对应的双八面体模型,八面体 $ABCDEF$ 为主晶体, $A'B'C'D'E'F'$ 为孪晶体,孪晶面是 $A'B'C'$ (或 ACE)。显然这两个晶体绕孪晶面的法向轴相互扭转了 60° 。为求得孪晶体的生长轴方向,将图 9 中的双八面体在垂直于孪晶面的某个 (110) 面上进行投影.如图 10 所示, $\angle BCA$ 为主晶体中 (111) 面 ACE 与 (100) 面 $BCDE$ 的夹角,为 54.73° 。 $\angle A'C'E'$ 为孪晶体中 (111) 面 $A'B'C'$ 与 (100) 面 $B'C'E'D'$ 的夹角,也为 54.73° 。如在孪晶体中作一个与主晶体中的 (100) 面 $BCDE$ 平行的平面 X ,那么 $\angle OA'C'$ 也必为 54.73° 。所以得 $\angle A'OC'$ 为 70.54° 。而在 InSb 单晶中,与 $\{100\}$ 面夹角为 70.54° ,同时又与 $\{111\}$ 面夹角为 54.73° 的面为 $\{221\}$ 面.因此,当 $[100]$ InSb 单晶的某个边缘小平面上形成孪晶后,生长方向将变为 $[221]$,这与由莫利等提出的矩阵公式的计算结果完全一致^[6]。

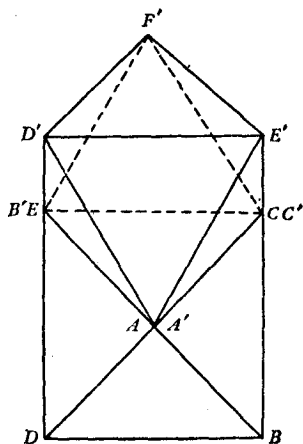


图 9 $[100]$ 晶体孪晶的双八面体模型

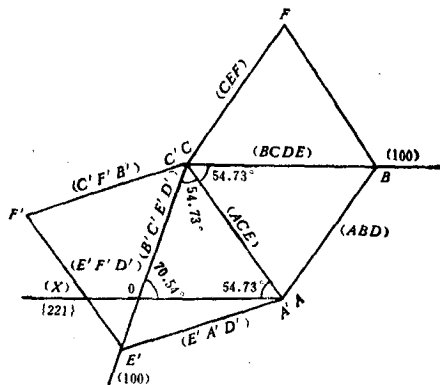


图 10 图 9 中的双八面体在 (110) 面上的投影

晶体的外形特征进一步证实了上面的分析,见图 6(c)。主晶体与孪晶体的横截面形状(如图 11 所示)。与图 9 的双八面体模型相比较,可找到它们之间的一一对应关系.主晶体中的两根宽稜 M, N 分别由 Sb 小平面 ABD 及 ACE 引致,两根较小的稜 P, K 分别由 In 小平面 ABC 和 ADE 引致.由于 ACE 为孪晶面,因此在孪晶体中具有一条与 M 紧密联结的宽稜 M' 。然而由于孪晶体相对于主晶体绕垂直于孪晶面的法线旋转了 180° 。因此,相应于主晶体中小平面 ADE, ABC, ABD 的三根宽稜 K, P, N 在孪晶体中消失了,代之于在孪晶体的底部端面上出现了与 $A'D'E'$ In 面相对应的小平面 W ,以及与 Sb 边缘小平面 $D'A'B', E'A'C'$ 相对应的两根宽稜 Q, R 。

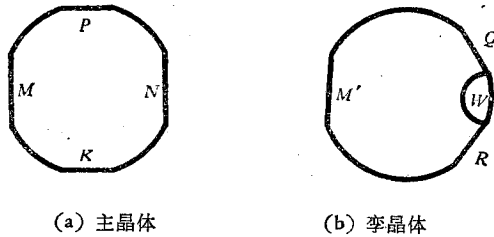


图 11 [100] 晶体发生孪晶后, 主晶体与孪晶体的横截面形状

3. 孪晶形成机理的讨论

由前面的分析, 不难证明 InSb 的孪晶为绕[111]晶轴的 180° 旋转孪晶, 而不是{111}面反射孪晶, 这与哈森由能量估计得到的结论相符^[5]. 按照双八面体模型, 可以认为, 孪晶是由于在{111}生长小平面上形成一个孪晶晶核而产生的. 图 12 为闪锌矿结构的原子模型在{111}面上的投影. 假设, 晶核在 Sb 面上形成, 当 In 原子从法线方向联到 Sb 原子上以后, 那么紧接着三个 Sb 原子的配置将决定生长的晶体是正常单晶还是孪晶. 如相对于某一个 In 原子, Sb 原子落入 II 的位置属于正常晶核, 那么落入 III 的位置将形成孪晶. 显然, 按此模型, 正好相当于孪晶体绕[111]晶向旋转了 60° .

根据基米雅诺夫的计算^[7], 对于较小的过冷度, InSb 孪晶晶核的形成比正常晶核要高出一个数量级. 随着过冷度的增加, 这种差异逐渐变小; 也即形成孪晶的几率增加.

拉晶过程中的各种偶然因素是孪晶形成的关键. 显然, 温度扰动、组分偏离、杂质集聚及熔液表面处的氧化物浮渣均能增加孪晶出现的几率. 实验表明, 孪晶通常出现在边缘小平面上, 而在主小平面上形成的几率较小, 这正是由于在熔体表面, 容易受到外界干扰, 温度起伏较为显著, 以及容易遇到浮渣之故.

正如上节所指出的, In 面上两维晶核的形成要比 Sb 面大, 对于两维孪晶晶核显然存在着相似的关系. 因此, 在生长 InSb 晶体时, 将优先在 Sb 面上发生孪晶. 利用[111]晶向的籽晶生长 InSb 单晶, 很难生长出完美的单晶, 这是众所周知的事实. 图 13 给出了一张

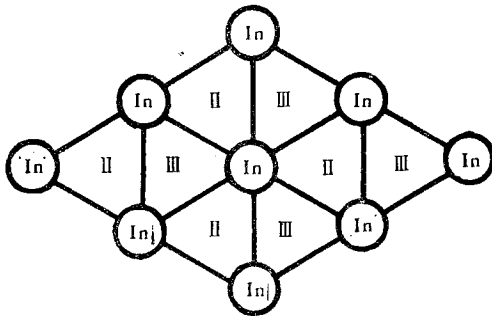


图 12 闪锌矿结构的原子模型在{111}面上投影

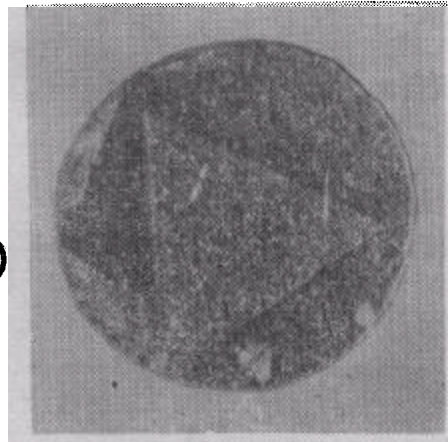


图 13 [111] InSb 晶体横截面的腐蚀晶相 (三个 Sb 边缘小平面上同时形成孪晶)

同时在三个 Sb 边缘小平面上形成孪晶的 $[111]$ InSb 晶体横截面的照片。一般来说,边缘小平面的法线与生长轴的夹角越大时,越容易发生孪晶。这是由于夹角越大,在边缘小平面上形成二维晶核的过程中越容易受到外界环境的影响。从此观点出发,在用切克劳斯基技术从熔体生长 InSb 单晶时,孪晶发生的几率依 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{3}\bar{1}\bar{1}]$, $[100]$ 和 $[111]$ 的次序递增,这正与莫利按排的顺序基本一致^[6]。

参 考 文 献

- [1] A. J. Strauss, *Solid State Electronics*, 5. (1962), 97.
- [2] R. C. Sangster, *Compound Semiconductors*, Volume 1, Preparation of III-V Compounds, p. 241.
- [3] J. B. Mullin *Compound Semiconductors*, Volume 1. Preparation of III-V Compounds. p. 365.
- [4] Э. А. Демьянов, *Кристаллография*, 15 (1970), 808.
- [5] P. Haasen, *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.*, 209 (1957), 30.
- [6] K. F. Hulme and J. B. Mullin, *Solid State Electronics*, 5 (1962), 211.
- [7] Э. А. Демьянов, Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, Часть вторая (1975), p. 26.

ON THE FACETS AND TWIN FORMATION IN THE GROWTH OF InSb SINGLE CRYSTALS

YU ZHEN-ZHONG JIN GANG CHEN XIN-JIANG MA KE-JUN

ABSTRACT

The observations of solid-liquid interface morphology of InSb single crystals pulled by using various oriented seeds is described. Experimental results indicate that the external forms of crystals as well as the formation of growth twin are closely related to the development and properties of $\{111\}$ facets on the solid growth surface. The various experimental phenomena can all be interpreted successfully according to a $\{111\}$ plane octahedron or two-octahedron model of the zinc-blende structure.