

Е. И. ГИВАРГИЗОВ

ОРИЕНТИРОВАННЫЙ РОСТ НИТЕВИДНЫХ И ПЛАСТИНЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ CdSe НА ОДНОИМЕННОЙ ПОДЛОЖКЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 5 X 1972)

За последние годы появилось множество публикаций о росте одномерных (нитевидных) и двумерных (пластинчатых) кристаллов из паровой фазы (¹⁻⁸). Как правило, рост кристаллов этих двух морфологических типов рассматривают вне взаимной связи, а если и описывают их одновременно (²⁻⁵), то не устанавливают четкой связи появления тех или иных форм с условиями кристаллизации; рост таких кристаллов рассматривают обычно безотносительно к природе подложек; наконец, нет единого мнения о влиянии примесей на морфологию нитевидных и пластинчатых кристаллов: в одних работах появление различных форм связывают с действием неконтролируемых (или вводимых преднамеренно) примесей, другие авторы такую связь отрицают.

В настоящей работе описан рост нитевидных и пластинчатых кристаллов CdSe из пары на монокристаллических подложках CdSe, ориентированных по плоскостям {0001}, причем рост инициировался примесями, преднамеренно нанесенными на подложку.

Эксперимент заключался в следующем. На полярные грани (0001) и (000 $\bar{1}$) монокристаллических пластинок CdSe испарением в вакууме нанесли пленку золота толщиной ~500 Å. Грани идентифицировали по фигурам травления в жидких растворах в соответствии с известными данными (⁹). Перед нанесением золота пластинки очищали травлением в смеси кислот HCl + HNO₃, а затем прогревали 10—15 мин. в среде H₂ при ~700°С для удаления слоя селена, остающегося на подложках после кислотного травления.

Кристаллизацию проводили в кварцевой трубе, помещенной в двухзонную печь с индукционным нагревом. Через трубу пропускали поток газовой смеси H₂ + HBr (концентрацией 0,1—1%), причем подложки располагали в зоне, нагретой до 600—800°, а материал-источник (поликристаллический CdSe) — при температурах на 50—100° выше. Таким образом вещество переносилось химическим путем из более нагретой зоны в относительно холодную. За 5—10 мин. на подложках вырастали кристаллографически ориентированные нитевидные и пластинчатые кристаллы длиной до 100 м, следовательно, скорость роста достигала десятков микрон в 1 мин.

Морфология выращенных кристаллов исследовалась с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа.

Оказалось, что морфология этих кристаллов зависит от ряда факторов: 1) присутствие примесей на подложке; 2) температура кристаллизации; 3) полярность поверхности подложки; 4) концентрации транспортирующего агента (HBr) в газовой смеси.

Так, например, нитевидные и пластинчатые кристаллы росли только на тех участках подложки, которые были предварительно покрыты пленкой золота, причем на вершинах нитевидных (а иногда и пластинчатых) кристаллов обнаруживались сферообразные частицы, или глобулы (рис. 1а). Форма этих глобул (они отмечены стрелками) свидетельствует, по нашему мнению, о том, что в процессе кристаллизации они были жидкими, т. е. что

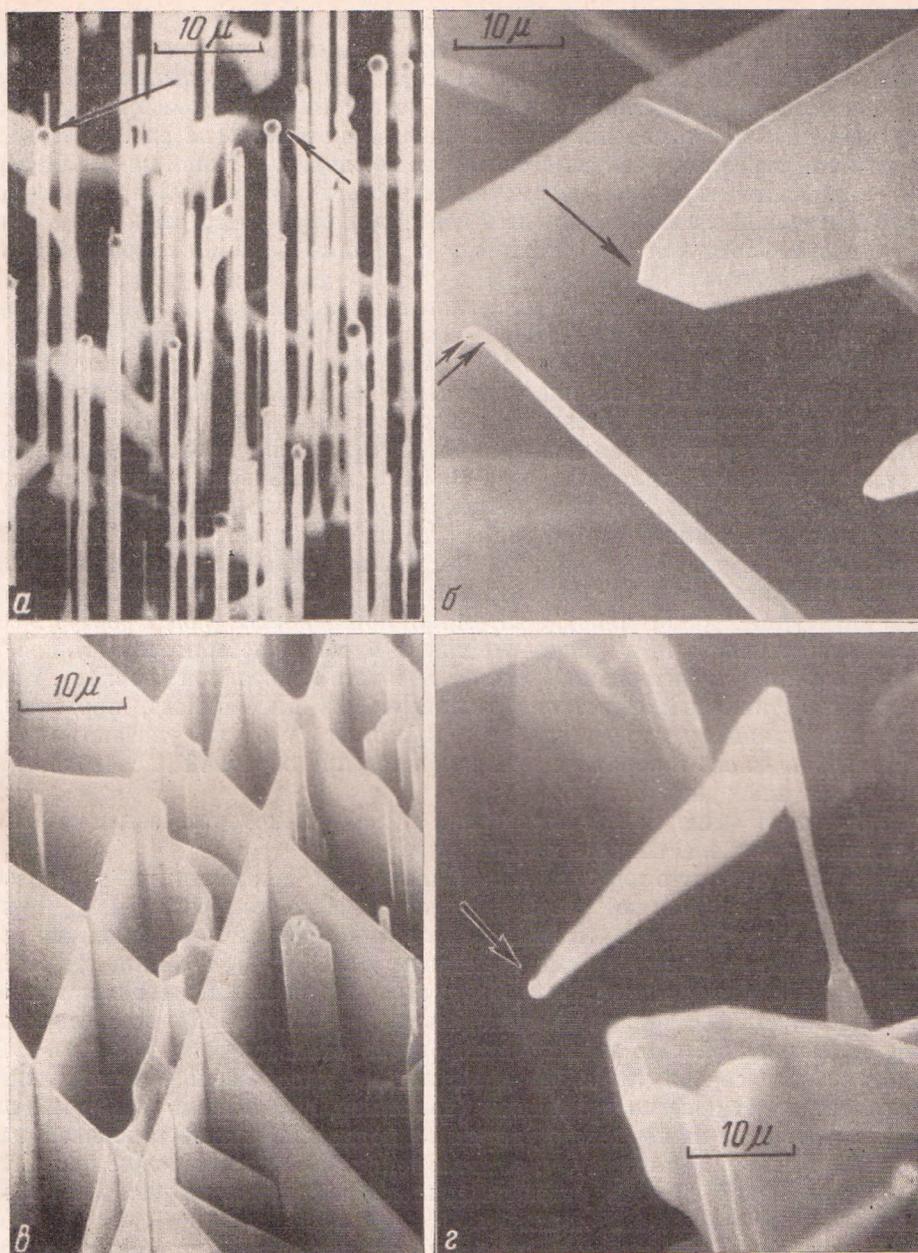


Рис. 1. Ориентированные перпендикулярно подложке нитевидные и пластинчатые кристаллы CdSe: *a* — нитевидные кристаллы, температура кристаллизации 650°; *б*, *в* — пластинчатые кристаллы, температура 750°; *г* — комбинация нитевидного и пластинчатого кристаллов, выращенных в двухстадийном процессе при различных концентрациях транспортирующего агента HBr

рост происходил по механизму пар — жидкость — кристалл (¹⁰, ¹¹), например, из раствора CdSe в золоте.

Далее, было установлено, что при относительно низких температурах (600–700°) пластинки практически не образовывались, зато интенсивно росли нитевидные кристаллы, перпендикулярные гралям {0001}. При более высоких температурах (700–800°), напротив, росли в основном пластинчатые кристаллы (рис. 1*б*, *в*). Пластинки распространялись в боковых на-

правлениях, очевидно, быстрее, чем по нормали к подложке. Боковые торцы пластинок были не прямыми, а заостренными — именно этот острый конец (на рис. 1б помечен стрелкой) служит, очевидно, активным участком роста. В ряде случаев на растущем конце обнаруживалась глобула надобие той, что и на вершине нитевидных кристаллов (на рис. 1б отмечена двойной стрелкой); это свидетельствует о росте пластинок по механизму пар — жидкость — кристалл. (Заметим, что отсутствие глобул на выращенных кристаллах не может служить доказательством отсутствия их в процессе роста: часто глобулы «слетают» с вершин в момент прекращения процесса⁽¹²⁾.)

Любопытна зависимость морфологии кристаллов от концентрации транспортирующего агента (HBr) в газовой фазе: повышение концентрации, например, в 5 раз (от 0,2 до 1%) резко увеличивало долю нитевидных кристаллов по отношению к пластинчатым. При повышенных температурах ($\geq 750^\circ$) и повышенных концентрациях HBr на грани (0001) наряду с пластинчатыми росло значительное количество нитевидных кристаллов (не перпендикулярных подложке), а на (000 $\bar{1}$) — практически только нитевидные (как на рис. 1а). Это взаимопревращение одномерных и двумерных кристаллов свидетельствует об общности их механизмов роста. На это же указывают и результаты двухстадийных опытов: если процесс сначала проводился при повышенных концентрациях HBr (способствующих образованию нитевидных кристаллов), а затем при пониженных (когда растут в основном пластинки), то выращенные таким путем кристаллы представляли собой комбинацию нитевидного и пластинчатого кристаллов (рис. 1з). Видно, что пластинчатый кристалл, развиваясь из нитевидного, продолжал расти по механизму пар — жидкость — кристалл (глобула указана стрелкой). Наблюдалось и обратное превращение (при обратной последовательности указанных двух стадий).

Описанные выше факты позволяют сделать некоторые заключения о механизме роста пластинчатых кристаллов.

Известно⁽²⁻⁴⁾, что пластинки Si, GaAs и GaP, выращенные из паровой фазы, часто представляют собой двойники, а механизм роста их авторы связывают с активностью двойниковой границы. Были описаны также несдвоенные пластинчатые кристаллы GaAs^(3, 4), а механизм роста связан с действием жидкой фазы. Структура выращенных нами пластинчатых кристаллов специально не исследовалась, однако совокупность описанных выше экспериментальных факторов свидетельствует о том, что рост кристаллов здесь обходится без двойниковых плоскостей. В самом деле: а) многие пластинчатые кристаллы (например, ответвления и перемычки на рис. 1в), будучи перпендикулярными подложке, имеют в боковом направлении изогнутую форму, т. е. явно некристаллографическую ориентацию; б) активный участок роста пластинок (заострение на рис. 1б) носит точечный, а не линейчатый характер.

В связи с тем, что действие двойникового механизма, по-видимому исключается, встает вопрос о причинах образования пластинчатых, т. е. двумерных, кристаллов. Полученные нами результаты (тенденция к превращению нитевидных кристаллов в пластинчатые при повышенных температурах роста и ослабление этой тенденции при повышении концентрации HBr) свидетельствуют, по нашему мнению, о роли отклонений состава газовой среды (и соответственно растущего кристалла) от стехиометрического. Всякое такое отклонение равносильно появлению примесей, способных блокировать рост в определенных кристаллографических направлениях. Тенденция соединений типа A^{III}B^{VI} к разложению (а тем более в среде H₂, способного восстанавливать соединение с образованием H₂Se) хорошо известна; этот процесс резко ускоряется с увеличением температуры. Роль транспортирующего агента (HBr) заключается, по-видимому, в том, что, интенсифицируя одновременный перенос компонент соединения (по реакции $\text{CdSe} + 2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{Se}$), он ослабляет нестехиометричность среды и

тем самым способствует превращению пластинчатых кристаллов в нитевидные.

Таким образом, 1) при кристаллизации CdSe из паровой фазы на одноименной монокристаллической подложке, затравленной примесью золота, образуются ориентированные одномерные (нитевидные) и двумерные (пластинчатые) кристаллы, причем рост их протекает по механизму пар — жидкость — кристалл; 2) морфология кристаллов, выращенных на противоположных базисных гранях (000 $\bar{1}$) и (0001), различается; 3) нитевидные и пластинчатые кристаллы взаимопревращаемы; 4) образованию пластинчатых кристаллов способствует, по-видимому, отклонение состава среды и соответственно растущего кристалла от стехиометрического.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. H. Mash, F. Firth, J. Appl. Phys., 34, 3636 (1963). ² R. S. Wagner, R. G. Treuting, J. Appl. Phys., 32, 2490 (1961). ³ W. C. Ellis, C. J. Frosch, R. B. Zetterstrom, J. Crystal Growth, 2, 61 (1968). ⁴ R. L. Barns, W. C. Ellis, J. Appl. Phys., 36, 2296 (1965). ⁵ H. Iwanaga, N. Shibata, Japan. J. Appl. Phys., 11, 121 (1972). ⁶ M. N. Chandrasekharaiah, P. Krishna, J. Crystal Growth, 5, 213 (1969). ⁷ S. D. Sharma, L. K. Malhotra, J. Crystal Growth, 8, 285 (1971). ⁸ J. J. Nickl, W. Just, J. Crystal Growth, 11, 11 (1971). ⁹ E. P. Warekois, M. C. Lavine et al., J. Appl. Phys., 33, 690 (1962). ¹⁰ R. S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Letters, 4, 89 (1964). ¹¹ Е. И. Гиваргизов, сборн. Рост кристаллов, 9, «Наука», 1972. ¹² E. I. Givargizov, N. N. Sheftal', Kristall und Technik, 7, 37 (1972).