

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Ежемесячный журнал

основан в 1965 году

Москва

Том 22 • № 4

апрель • 1986

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Абрикосов Н. Х., Андриевский Р. А., Бережной А. С., Буслаев Ю. А.,
Гельд П. В., Глазов В. М., Глушкова В. Б., Губская Г. Ф., Каминский А. А.,
Лазарев В. Б., Легасов В. А., Лопато Л. М., Майер А. А., Орловский В. П.,
Розанов И. А., Тананаев И. В., Третьяков Ю. Д., Чудинова Н. Н.

Главный редактор Тананаев И. В.

Заместители главного редактора Бережной А. С.,

Буслаев Ю. А., Чудинова Н. Н.

Ответственный секретарь Губская Г. Ф.

СОДЕРЖАНИЕ

Видалко Е. Н., Гайдар Г. П., Гирий В. А. Подвижность носителей тока в γ -облученных кристаллах кремния	533
Балчайтис Г. А., Корец Н. С., Янушкявичюс Э. В. Легирование кристаллов дифосфида кадмия	536
Балагурова Е. А., Греков Ю. Б., Прудникова И. А., Семиколенова Н. А., Шляхов А. Т. Природа фазового перехода в арсениде галлия, легированном элементами VI группы	540
Якушева Н. А., Созинов В. Н. Легирование GaAs теллуром в процессе жидкофазной эпитаксии из расплава висмута	544
Краснов А. А., Усков В. А. Влияние состава газовой фазы на кинетику эпитаксиального роста в системе $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 - \text{AsH}_3 - \text{H}_2$	548
Матвеев Б. А., Петров В. И., Прохоров В. А., Стусь Н. М., Талалакин Г. Н. Особенности роста и люминесцентные свойства эпитаксиальных гетероструктур на основе твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ и $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x < 0,2$)	552
Балагуров А. Я., Батура В. П., Гогохия В. Г., Пискарева Т. Ю., Козин Н. В. Получение волноводных гетероструктур GaInPAs/InP	557
Раухман М. Р., Корнеев Е. В., Хавжу Д. М. Особенности распределения теллура по длине кристаллов антимонида индия с эффектом грани	562
Ковалев Б. А., Валухов Д. С., Чапайкин С. П. Элементный состав поверхностного сульфида меди в электролюминофорах переменного тока	566
Зайцев Л. М., Красилов Ю. И., Поспелова Л. А., Сенашенко М. В. Люминофор для регистрации излучения в ближнем ИК диапазоне	570
Алиев Ф. И., Исмаилов Д. И., Иванова И. В., Шафизаде Р. Б. Фазообразование в тонких пленках системы Ti-S	574
Алиева О. А., Алиев О. М. Разрез $\text{SmS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ тройной системы $\text{Sm}-\text{Ga}-\text{S}$. Зайчук Т. В., Хариф Я. Л., Ковтуненко П. В. Растворимость селена в селениде свинца	577
Тетерис Я. А., Рейнфельде М. Я. Объем грамм-атома и фотоиндуцированные изменения оптических свойств образцов системы $\text{As}-\text{Se}$	584
Гуршумов А. П., Гадилов Б. Ш., Мургузов М. И. Системы $\text{SnSe}-\text{Nd}_2\text{Se}_3(\text{Pr}_2\text{Se}_3)$ Дубровин И. В., Буденная Л. Д., Мизецкая И. Б., Шаркина Э. В. Фазовая диаграмма разреза $\text{SnTe}-\text{CdSe}$ тройной взаимной системы $\text{SnTe} + \text{CdSe} \rightleftharpoons \text{SnSe} + \text{CdTe}$	587
Глазов В. М., Ятманов Ю. В., Иванова А. Б. Структурные особенности сплавов системы Bi-Te , полученных при сверхбыстрой закалке жидкой фазы	590
	596

УДК 621.315.592

Балчайтис Г. А., Корец Н. С., Янушкявичюс З. В.

ЛЕГИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДИФОСФИДА КАДМИЯ

Влияние примесей на электрические и оптические свойства кристаллов дифосфида кадмия исследовано в ряде работ [1—5], однако эффективность процесса легирования в них не рассматривалась. В опубликованных работах по исследованию CdP_2 практически не уделено внимания определению примесей и об их наличии судят лишь по объему легирующей добавки, имеющейся в исходном материале перед выращиванием кристаллов. Количество примеси, вносимой с исходными компонентами, в большинстве случаев равно 0,5—1,0 масс.%, и трудно ожидать такой же ее концентрации в выращенных кристаллах при легировании различными элементами, в частности неизовалентными. В то же время установление закономерностей поведения примесей позволяет целенаправленно изменять свойства кристаллов дифосфида кадмия методом легирования, что должно обеспечить получение материала с заданными параметрами.

Цель настоящей работы — определение основных закономерностей легирования кристаллов CdP_2 элементами разных групп Периодической системы. Для этого осуществлен количественный анализ примесного состава исходных и специально легированных кристаллов и установлены концентрация и тип носителей заряда.

Исследования проводили на монокристаллах дифосфида кадмия, выращенных из паровой фазы. Используемые в качестве легирующей примеси элементы помещали в ампулу совместно с исходными компонентами в количестве 0,5—1,0 масс.%, которого достаточно для получения давления насыщенных паров в условиях температурных режимов роста кристаллов. Тип проводимости и концентрацию носителей заряда в исследуемых образцах устанавливали по измерениям эффекта Холла, проводимым (для исключения влияния неомичности контактов) пятizonдовым методом при одновременном измерении тока через образец, э. д. с. Холла и продольного напряжения в образце [6]. Содержание примеси определяли методом масс-спектрометрии вторичных ионов на установке LAS-600 фирмы Ribet. Количественный анализ концентрации примесей проводили по формуле [7]

$$C_x/C_m = \frac{I_x}{I_m} \frac{\alpha_m}{\alpha_x} \exp \frac{E_m - E_x}{kT_i}$$

где индексы x и m соответствуют искомой примеси и известному элементу (например, одному из компонентов соединения) соответственно, C — концентрация, I — ток вторичных ионов, α — изотопный коэффициент, E — энергия ионизации, k — константа Больцмана, T_i — параметр, имеющий размерность температуры.

Параметр T_i зависит от типа кристаллической структуры [8, 9], вследствие чего имеет разные значения для различных материалов. Для кристаллов дифосфида кадмия «температуру» T_i устанавливали как по компонентам соединения (Cd и P), так и (для уменьшения погрешности определения T_i) по введенной примеси галлия, концентрацию которой определяли на приборе атомно-абсорбционного анализа M403 фирмы Perkin — Elmer. Из проведенных экспериментов получили, что для дифосфида кадмия $T_i = 6700$ К.

В качестве легирующей добавки использовали элементы Cu, Zn, Ga, Sn и As, Sb, Bi. Три элемента из пятой группы выбрали для исследования влияния ковалентного радиуса внедряемого атома на вероятность его

Элемент	$r_k, \text{Å}$	$C_0, \text{масс. \%}$	$C, \text{масс. \%}$	Тип пр.	$p, n, \text{см}^{-3}$
Cd	1,48	—	—	p	$5 \cdot 10^9$
P	1,10	—	—		
Cu	1,35	0,5	0,016		
		1,0	0,026	p	$3 \cdot 10^{15}$
Zn	1,31	0,5	0,073		
		1,0	0,164	p	$6 \cdot 10^{12}$
Ga	1,26	1,0	0,012	n	$2 \cdot 10^{11}$
Sn	1,40	1,0	0,0015	p	$2 \cdot 10^9$
As	1,18	1,0	0,0004	p	$4 \cdot 10^{16}$
Bi	1,46	0,5	0,0006		
		1,0	0,0011	n	$4 \cdot 10^{11}$
Sb	1,36	1,0	$\leq 0,0001$	p	$3 \cdot 10^8$

вхождения в кристаллическую решетку дифосфида кадмия. При этом определяли концентрации неконтролируемых примесей в специально нелегированных образцах, что способствовало созданию более полной картины о примесях в кристаллах CdP₂. Результаты получены на нескольких аналогичных образцах с последующим усреднением.

В исходных нелегированных монокристаллах дифосфида кадмия обнаружили присутствие многих элементов (Cu, Pb, Al, Mg, Ga и т. д.), концентрация которых, за исключением кислорода и цинка, не превышает $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Концентрация примесей кислорода и цинка существенно больше по сравнению с другими неконтролируемыми примесями и достигает 10^{18} см^{-3} . Все эти элементы были найдены и в исходных компонентах, т. е. в кадмии и фосфоре.

Цинк изовалентен кадмию и, как показал анализ кадмия разной чистоты, концентрация примеси цинка всегда существенно выше концентрации других неконтролируемых элементов. Ковалентный радиус у Zn меньше, чем у Cd, поэтому при выращивании кристаллов дифосфида кадмия цинк может эффективно замещать кадмий.

Наличие в кристаллах столь значительной концентрации неконтролируемого кислорода обусловлено многими причинами, например, кислород имеется в остаточной атмосфере ампулы; красный фосфор обладает высокой гигроскопичностью; в Cd присутствует оксид кадмия; кварц, используемый при изготовлении ампул для выращивания кристаллов, при нагревании до 1070 К и более также может повышать концентрацию кислорода, и т. д. Измерения электрических свойств кристаллов CdP₂, обладающих различной концентрацией кислорода, показали, что увеличение концентрации O вызывает компенсацию дырочной проводимости.

Рассмотрим легированные кристаллы дифосфида кадмия. Химические элементы, использованные в качестве легирующей примеси, ковалентные радиусы их атомов [10] r_k , концентрация вводимой примеси C_0 , концентрация примеси в выращенных монокристаллах C , а также тип проводимости и концентрация носителей заряда в них (p, n) представлены в таблице.

В большинстве случаев концентрации вводимой и введенной примесей существенно различаются. Самый высокий уровень легирования достигнут при введении примеси цинка, который изовалентен кадмию и имеет близкий к нему ковалентный радиус. По-видимому, эти два обстоятельства являются главной причиной незначительного расхождения в концентрациях цинка в исходном материале и в выращенных кристаллах. Вероятность вхождения примесей из разных групп Периодической системы в кристаллическую решетку дифосфида кадмия не зависит (или зависит очень незначительно) от давления паров легирующей примеси в ампуле выращивания, так как, например, давление паров меди и цинка при температуре выращивания 940 К отличается на 11 порядков, в то время как их концентрация в выращенных кристаллах отличается только на 1 поря-

док. В случае легирования висмутом и медью имеется даже противоположный результат, т. е., несмотря на то что давление паров висмута в ампуле больше на 8 порядков по сравнению с давлением паров меди, концентрация Cu в кристаллах более чем на порядок превышает концентрацию примеси Bi .

Увеличение концентрации вводимой примеси в исходных компонентах повышает и концентрацию легирующего элемента в выращенных кристаллах, что экспериментально обнаружено при легировании медью, цинком и висмутом. Однако точной связи между соотношениями концентраций вводимых и введенных примесей не установлено.

В случае легирования кристаллов изовалентной примесью (Zn) концентрация основных носителей заряда — дырок — увеличивается. Это обусловлено тем, что легкие замещающие атомы благодаря меньшему атомному числу имеют большее сродство к электрону, чем атомы, которые они замещают, и поэтому могут связывать электроны, образуя изоэлектронные акцепторы [11].

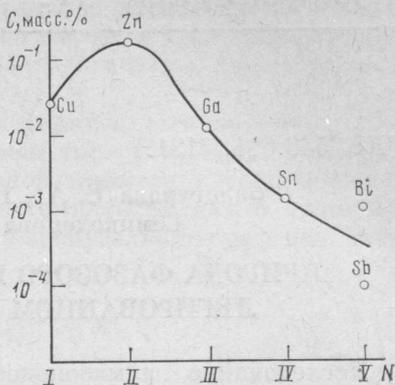
Концентрация примесей меди и галлия в кристаллах CdP_2 отличается примерно на порядок от концентрации цинка, хотя ковалентные радиусы отличаются незначительно. Это не может быть следствием лишь разной растворимости исследуемых примесей, так как, например, увеличение концентрации Cu в исходном веществе примерно в столько же раз увеличивает ее концентрацию и в выращенных кристаллах. Полученные результаты указывают, что увеличение разности между валентностями легирующей примеси и ею замещаемым элементом в кристаллической решетке дифосфида кадмия уменьшает вероятность внедрения примеси в кристалл во время его выращивания. Как следует из представленных данных по типу проводимости и концентрации носителей заряда, медь и галлий при легировании образуют дефекты акцепторного и донорного типа соответственно при замещении кадмия в узлах решетке.

Еще более низкая концентрация примеси в выращенных монокристаллах обнаружена при легировании дифосфида кадмия оловом. Можно предположить, что эта примесь может замещать либо Cd , либо P . С одной стороны, валентность Sn ближе к валентности P и тем самым замещение оловом фосфора более предпочтительно. С другой стороны, согласно их ковалентным радиусам, гораздо более вероятно замещение оловом атомов кадмия. В первом случае это привело бы к образованию акцепторных центров, а во втором — донорных. Видимо, эти два противоположные обстоятельства и обуславливают незначительное изменение электрических параметров легированных оловом кристаллов.

Рассмотрим легирование кристаллов дифосфида кадмия As , Bi , Sb , изовалентными фосфору и тем самым имеющими все предпосылки для его замещения. Концентрации примесей в кристаллах незначительны (таблица). В случае легирования висмутом происходит инверсия типа проводимости с дырочного на электронный, а в случае внедрения мышьяка существенно возрастает концентрация дырок. Эти результаты можно объяснить лишь при условии, что висмут замещает кадмий, а мышьяк занимает вакансии фосфора. Такое противоположное поведение разных элементов из одной и той же группы обусловлено, по-видимому, различием в их ковалентных радиусах. Из сравнения радиусов Bi , As , P и Cd следует, что радиус висмута гораздо больше радиуса фосфора и соразмерим с радиусом кадмия, вследствие чего существует малая вероятность замещения висмутом атомов P и большая — атомов Cd . Ковалентный радиус атомов мышьяка незначительно превышает радиус фосфора и тем самым атомы As с большей вероятностью могут замещать изовалентные атомы P . Можно предположить, что имеющееся некоторое несоответствие между радиусами атомов мышьяка и фосфора является причиной столь заметного расхождения в концентрациях примеси в исходном веществе и в выращенных кристаллах, так как, согласно ранее приведенным результатам по легированию изовалентной примесью II группы, в случае меньшего ковалентного радиуса атомов легирующего элемента различие между этими двумя концентрациями гораздо менее существенное.

По тем же причинам атомы сурьмы предпочтительнее будут замещать кадмий. Это подтверждается изменением электрических свойств легируванных кристаллов — концентрация дырок уменьшается. Различие в давлениях паров примесей висмута и сурьмы при температуре выращивания кристаллов составляет четыре порядка, и это, возможно, необходимо учитывать при внедрении элементов из одной и той же группы с близкими ковалентными радиусами.

Таким образом, при одинаковых концентрациях легирующего элемента в исходном веществе с увеличением разности валентностей легирующего элемента и замещаемого концентрация внедряемой примеси уменьшается (рисунок).



Зависимость концентрации примесей, замещающих кадмий в монокристаллах CdP₂ от их группы в Периодической системе (N)

ВЫВОДЫ

Показано, что легирование CdP₂ тем эффективнее, чем ближе валентность легирующего элемента к замещаемому, а вероятность замещения примесным атомом с большим ковалентным радиусом атома с меньшим незначительна.

Литература

1. Коваль В. С., Крелевец П. М., Любченко А. В., Потыкевич И. В., Федоров А. И. Примесная фотолюминесценция CdP₂.— Физика и техника полупроводников, 1972, т. 6, № 6, с. 1142.
2. Коваль В. С., Любченко А. В., Потыкевич И. В., Федоров А. И. Межпримесная рекомбинация носителей тока в дифосфиде кадмия, легированного медью.— Физика и техника полупроводников, 1976, т. 10, № 1, с. 41.
3. Lyubchenko A., Potykevich I., Fedorov A., Sheinkman M. On the mechanism of photoluminescence of cadmium diphosphide doped by Bi and Zn.— Phys. status solidi (a), 1977, v. 44, № 2, p. 747.
4. Радауцан С. И., Сырбу Н. Н., Киосев В. К., Уманец А. Г., Буга Л. Ф. Легирование монокристаллов CdP₂ ртутью и исследование фотодиодов на их основе.— Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1980, № 2, с. 57.
5. Горбань И. С., Коваль В. С., Корец Н. С., Теннакун М., Чукичев М. В. Катодолюминесценция легированных кристаллов дифосфида кадмия.— Физика и техника полупроводников, 1981, т. 15, № 6, с. 1213.
6. Жилинскас П.-Ю. П., Сакалас А. П. Измерение эффекта Холла в высокоомных образцах.— ПТЭ, 1972, № 3, с. 238.
7. Wittmack K. Aspects of quantitative secondary ion mass spectrometry.— Nucl. Instrum. and Meth., 1980, v. 168, № 1—3, p. 343.
8. Morgan A. E., Werner H. W. Test of a quantitative approach to SIMS on glass and silicate standards.— Anal. Chem., 1977, v. 49, № 7, p. 927.
9. Morgan A. E., Clegg J. B. Prediction of secondary ion currents for trace elements in gallium arsenide in secondary ion mass spectrometry.— Spectrochim. acta, 1980, v. 35, № 2, p. 281.
10. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979.
11. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел. М.: Мир, 1981.

Вильнюсский государственный университет
им. В. Капсукаса

Поступила в редакцию
9.VII.1984