

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 33, номер 12, 1997

Правила для авторов	1413
Критерии образования фторидных стекол <i>П. П. Федоров</i>	1415
Теплоемкость высокочистого кремния <i>Г. Г. Девярых, А. В. Гусев, А. М. Гибин, О. В. Тимофеев</i>	1425
Анодное окисление ионно-легированного кремния и свойства структуры кремний-диоксид кремния <i>А. С. Сафаров</i>	1429
Легирование монокристаллов полупроводниковых фосфидов фосфидами переходных металлов <i>Н. С. Корец, И. И. Тычина, В. Б. Черногоренко</i>	1432
Оценка склонности к аморфизации сплавов системы цинк-мышьяк <i>О. В. Петрушова, Т. Н. Мельниченко, И. Д. Туряница, О. С. Мартынов</i>	1435
Особенности выращивания монокристаллов CdAs <sub>2</sub> по методу Бриджмена <i>С. Ф. Маренкин, А. М. Раухман, А. Б. Маймасов, В. А. Попов</i>	1439
Термическое окисление арсенида галлия во влажном оксиде азота(I) <i>И. Я. Миттова, С. С. Лаврушина, В. Р. Пшестанчик, О. Ю. Новикова</i>	1448
Полирующее травление полупроводниковых соединений типа A <sup>III</sup> B <sup>VI</sup> <i>В. Н. Томашик, З. Ф. Томашик</i>	1451
Определение константы сверхтонкого взаимодействия Mn <sup>2+</sup> в монокристаллах ZnS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> (Mn) по ЭПР-спектрам <i>М. Ф. Буланый, И. Н. Гейфман, Т. А. Прокофьев, А. Н. Хачануридзе</i>	1456
Влияние отжига на электрические свойства экструдированных образцов твёрдого раствора Bi <sub>0,85</sub> Sb <sub>0,15</sub> <i>Ф. С. Самедов, М. М. Тагиев, Д. Ш. Абдинов</i>	1460
Дисперсноупрочненные материалы системы Fe-TiB <sub>2</sub> -TiC, полученные высокоскоростным затвердеванием расплавов <i>Б. С. Митин, М. М. Серов, А. П. Петров, Н. В. Еднерал</i>	1463
Влияние условий синтеза на процесс формирования диоксида циркония, стабилизированного иттрием <i>А. Г. Белоус, Е. В. Пашкова, А. Н. Макаренко, Б. С. Хоменко, И. Я. Пищай</i>	1469
Изменение структуры гидрата пентаоксида сурьмы при ионном обмене и термоллиз его замещенных Ag <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O-форм <i>В. А. Бурмистров, Н. Е. Адрианова, В. Ю. Рябьшев, Ю. М. Рябьшев</i>	1475
Электрофизические и оптические свойства диэлектрических пленок системы HfO <sub>2</sub> -Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>Ю. Г. Сухарев, И. Л. Акулюшин, В. В. Жеревчук, А. А. Савельев, А. В. Андриянов, В. С. Миронов, О. В. Поляруш</i>	1478
Фоточувствительные диэлектрические материалы на основе TiO <sub>2</sub> и смеси SiO <sub>2</sub> с TiO <sub>2</sub> <i>Я. С. Мазуркевич, И. М. Кобаса</i>	1482
Расчет энтальпий образования оксидных координационных соединений <i>Л. А. Резницкий</i>	1485
Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе CaF <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO. I. Экспериментальное определение термодинамических свойств расплавов системы CaF <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO <i>А. И. Зайцев, А. Д. Литвина, Б. М. Могутнов</i>	1489

## ЛЕГИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОСФИДОВ ФОСФИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 1997 г. Н. С. Корец\*, И. И. Тычина\*, В. Б. Черногоренко\*\*

\*Украинский государственный педагогический университет им. М. Драгоманова, Киев

\*\*Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 29.04.96 г.

Исследование легирования  $CdP_2$ ,  $ZnP_2$ ,  $ZnGeP_2$  тугоплавкими металлами (Mn, Fe, Co) показало, что для введения гарантированного количества переходного металла, равномерного его распределения в объем монокристаллов и уменьшения концентрации структурных дефектов легирующую добавку следует вводить в виде фосфида переходного металла. Качество легированных монокристаллов оценивалось по оптическому пропусканию, концентрации свободных носителей, плотности дислокаций в различных участках образцов, содержание легирующей примеси в которых определялось методом масс-спектрокопии вторичных ионов.

В современном материаловедении для изменения электрофизических, оптических и других свойств полупроводниковых монокристаллов осуществляют их целенаправленное легирование. В настоящее время наиболее распространенный способ легирования полупроводниковых фосфидов заключается в том, что в стехиометрическую навеску исходных компонентов добавляют примесь [1, 2]. Однако полученные указанным способом монокристаллы не всегда однородны и обладают повышенной концентрацией структурных дефектов. К тому же концентрация примеси в кристаллах по сравнению с вводимой существенно ниже [3].

Следует отметить трудности легирования полупроводников такими примесями, как переходные металлы, которые имеют высокие температуры плавления.

Легирующий металл может быть введен в полупроводниковые соединения в виде фосфида. При наличии общего аниона-фосфида легирующий металл должен равномерно распределяться по объему полупроводника.

Проверку этого положения проводили на полупроводниковых фосфидах типа  $A^{II}P_2$ ,  $A^{IV}P_2$ , а именно:  $CdP_2$ ;  $ZnP_2$ ,  $ZnGeP_2$ . В качестве легирующей примесей брали фосфиды марганца, железа и кобальта. Возможность использования фосфидов переходных металлов, в том числе тугоплавких, открылась после разработки метода их синтеза в режиме горения [4]. Суть его заключается в том, что смесь порошков металла и красного фосфора, взятых в необходимом соотношении, поджигается в инертной среде и в результате процесса горения за несколько секунд образуется необходимый фосфид или в виде порошка, или в ви-

де слитка в зависимости от условий проведения синтеза.

Легирующую примесь вводили в исходные компоненты в одних опытах в виде элемента, а в других – в виде фосфида. Монокристаллы выращивали как из паровой фазы, так и кристаллизацией из стехиометрического расплава. Используемые в качестве легирующей примеси элементы помещали в ампулу в одних опытах совместно с исходными компонентами, а в других – с синтезированным веществом в количестве 0,4–0,8 мас. %. По оценочным данным для реализуемых температурных режимов роста и других технологических условий при таких концентрациях легирующих компонентов создается давление насыщенного пара. Тип проводимости и концентрацию носителей заряда в исследуемых образцах устанавливали по измерениям эффекта Холла, проводимым пятизондовым методом при одновременном измерении тока через образец, э.д.с. Холла и продольного напряжения в образце [5]. Содержание примеси определяли методом масс-спектрокопии вторичных ионов на установке LAS-600 с использованием методики расчета, предложенной в [3].

Кристаллы дифосфидов кадмия и цинка выращивали из паровой фазы в вакуумированной кварцевой ампуле по методике, предложенной в [6, 7], а кристаллы дифосфида цинка-германия получали методом направленной кристаллизации в вертикальной печи, используя технологические режимы работы [8]. Легирование полупроводниковых фосфидов тугоплавкими элементами традиционным способом усложнено, так как температуры их плавления и испарения гораздо выше, чем температуры плавления и испарения полупроводниковых фосфидов (например, температу-

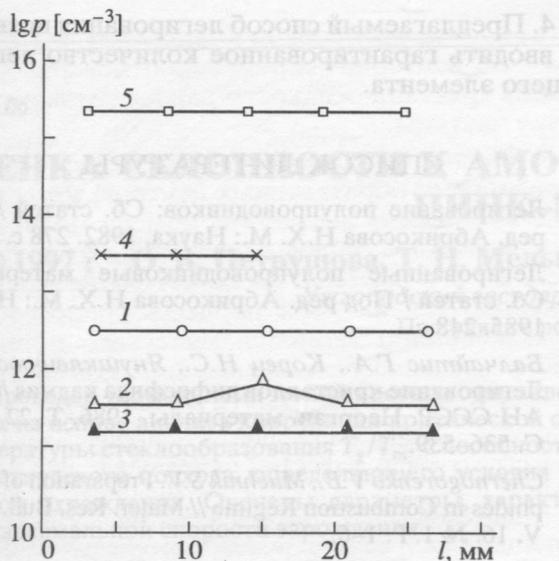


Рис 1. Изменение концентрации основных носителей заряда вдоль монокристаллов (1 – исходный  $\text{CdP}_2$ , 2 –  $\text{CdP}_2\langle\text{Mn}\rangle$ , 3 –  $\text{CdP}_2\langle\text{MnP}\rangle$ , 4 –  $\text{ZnP}_2\langle\text{FeP}\rangle$ , 5 –  $\text{ZnGeP}_2\langle\text{CoP}\rangle$ ).

ра плавления  $\text{CdP}_2$  1055 К [9], а железа – 1813 К). Степень совершенства монокристаллов оценивали по оптическому пропусканию, по концентрации свободных носителей заряда, по плотности дислокаций в различных участках образцов. В частности, однородность образцов исследовали методом оптического пропускания света на длине волны  $\lambda = 0.6329$  мкм и методом пропускания света в скрещенных поляризаторах. Для этого из средней части монокристалла цилиндрической формы вырезали в направлении оси роста пластины, которые затем полировали. Нарушенный слой, возникший в процессе шлифовки и полировки образцов, снимали путем полирующего травления. Для этого были разработаны полирующие травители. Ниже приведены составы полирующих травителей для кристаллов  $\text{CdP}_2$ :

1. пероксид водорода : азотная кислота = 1 : 1 – активный;
2. пероксид водорода : соляная кислота = 1 : 1 – очень активный;
3. азотная кислота : вода = 1 : 1 – активный;
4. азотная кислота : уксусная кислота : вода = 1 : 1 : 1 – медленный.

Для дифосфида кадмия использовали селективные травители следующих составов:

1. 10%-ный раствор брома в этиловом спирте, время травления 3–5 мин;
2. смесь соляной и азотной кислот (1 : 1), скорость травления составляла 12–13 мкм/мин.

Микроструктурный анализ проводили на металлографическом микроскопе МИМ-7 как на

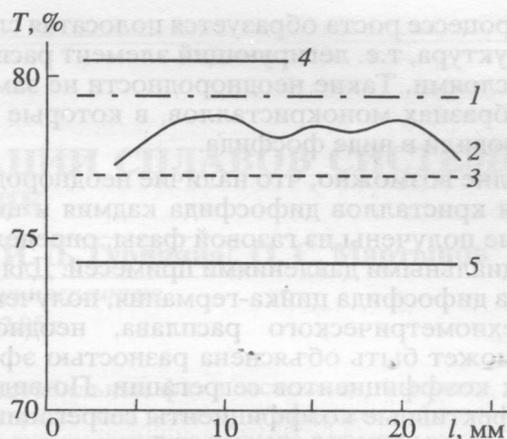


Рис 2. Оптическое пропускание света на длине волны  $\lambda = 0.6329$  мкм вдоль монокристаллов (1 – исходный  $\text{CdP}_2$ , 2 –  $\text{CdP}_2\langle\text{Mn}\rangle$ , 3 –  $\text{CdP}_2\langle\text{MnP}\rangle$ , 4 –  $\text{ZnP}_2\langle\text{FeP}\rangle$ , 5 –  $\text{ZnGeP}_2\langle\text{CoP}\rangle$ ).

свежесколотых поверхностях, так и на естественных гранях.

В таблице представлены основные характеристики полупроводниковых монокристаллов  $\text{CdP}_2$ ,  $\text{ZnP}_2$ ,  $\text{ZnGeP}_2$ , легированных как Mn, Fe, Co, так и их фосфидами. На рис. 1 приведены результаты по определению концентраций носителей заряда на нелегированных и легированных образцах полупроводниковых фосфидов, измеренных в различных участках монокристаллов.

Исследования распределения концентрации дырок по длине образца и его сечению показали, что их легирование традиционным способом (рис. 1, кривая 2) приводит к наличию неоднородностей. Оптическое пропускание образца  $\text{CdP}_2\langle\text{Mn}\rangle$  (рис. 2, кривая 2) свидетельствует о том,

Результаты исследования легированных полупроводниковых фосфидов переходными металлами и их фосфидами

Тип кристалла	$C_{\text{исх}}^*$ , мас. %	$C_{\text{м}}$ , мас. %	$P$ , $\text{см}^{-3}$	$N_d$ , $\text{см}^{-2}$
$\text{CdP}_2$ исходный	–	–	$5 \times 10^{13}$	$2 \times 10^5$
$\text{CdP}_2\langle\text{Mn}\rangle$	0.4	0.09	$4 \times 10^{11}$	$6 \times 10^7$
$\text{CdP}_2\langle\text{MnP}\rangle$	0.72	0.46	$2 \times 10^{11}$	$6 \times 10^5$
$\text{ZnP}_2\langle\text{Fe}\rangle$	0.70	0.12	$9 \times 10^{13}$	$7 \times 10^7$
$\text{ZnP}_2\langle\text{FeP}\rangle$	0.40	0.34	$7 \times 10^{14}$	$3 \times 10^5$
$\text{ZnGeP}_2\langle\text{Co}\rangle$	0.60	0.10	$2 \times 10^{15}$	$3 \times 10^7$
$\text{ZnGeP}_2\langle\text{CoP}\rangle$	0.66	0.43	$8.5 \times 10^{15}$	$3 \times 10^5$

Примечание.  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{м}}$  – концентрация легирующей примеси в шихте и в монокристалле соответственно;  $N_d$  – концентрация дислокаций.

\* Для фосфидов переходных металлов приведена в пересчете на мас. % переходного металла.

что в процессе роста образуется полосатая слоистая структура, т.е. легирующий элемент располагается слоями. Такие неоднородности не замечены в образцах монокристаллов, в которые примесь вводили в виде фосфида.

Вполне возможно, что наличие неоднородностей для кристаллов дифосфида кадмия и цинка, которые получены из газовой фазы, определяется парциальными давлениями примесей. Для кристаллов дифосфида цинка-германия, полученных из стехиометрического расплава, неоднородность может быть объяснена разностью эффективных коэффициентов сегрегации. По-видимому, эффективные коэффициенты сегрегации фосфидов легирующих элементов ближе к единице, чем эффективные коэффициенты сегрегации соответствующих чистых металлов.

Заметно, что в кристаллах, легированных фосфидами, плотность дислокаций ниже на ~2 порядка. Сравнивая концентрацию примеси в шихте и в монокристалле, видно, что в кристаллах, легированных фосфидами, эти параметры более контролируемы.

На основании анализа результатов исследования полученных монокристаллов можно заключить следующее.

1. Для легирования полупроводниковых фосфидов тугоплавкими элементами целесообразно использовать фосфиды соответствующего элемента.

2. При таком способе легирования получают образцы с равномерно распределенной примесью по всему объему.

3. Концентрация дислокаций в таких образцах на ~2 порядка ниже, чем в случае легирования элементами.

4. Предлагаемый способ легирования позволяет вводить гарантированное количество легирующего элемента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Легирование полупроводников: Сб. статей / Под ред. Абрикосова Н.Х. М.: Наука, 1982. 278 с.
2. Легированные полупроводниковые материалы: Сб. статей / Под ред. Абрикосова Н.Х. М.: Наука, 1985. 248 с.
3. Балчайтис Г.А., Корец Н.С., Янушкавичюс З.В. Легирование кристаллов дифосфида кадмия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 4. С. 536–539.
4. Chernogorenko V.B., Muchnik S.V. Preparation of Phosphides in Combustion Regime // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 1. P. 1–6.
5. Жилинская П.Ю.-П., Сакалас А.П. Измерение эффекта Холла в высокоомных образцах // ПТЭ. 1972. № 3. С. 238–241.
6. Корец Н.С., Коваль В.С., Чернявский В.П. Особенности получения кристаллов  $CdP_2$  // Физика конденсированного состояния. Киев: КГПИ, 1978. С. 68–71.
7. Кудин А.П. Радиационные дефекты в GaP и ZnP<sub>2</sub>: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кишинев, 1986. 17 с.
8. Трегуб И.Г. Получение, исследование электронных и колебательных энергетических состояний кристаллов дифосфида цинка-германия: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черновцы, 1982. 16 с.
9. Коваль В.С., Корец Н.С., Потыкевич И.В., Чернявский В.П. Рост и форма кристаллов  $CdP_2$  // Тез. докл. VI Всесоюз. координационное совещание по полупроводниковыми соединениям  $A^{IV}V$ . М., 1978. С. 39–40.