

- иснок-Бурмакина, В. Б. Емельянов, С. К. Рубаник.—Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 3, с. 826—829.
3. Шевчук Л. Г., Высоцкая Н. А. Сравнение скоростей реакции окисления органических веществ гидроксильными радикалами разного происхождения.—Докл. АН СССР, 1970, 191, № 6, с. 1099—1101.
 4. Dogliotti L., Hayon E. Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions.—J. Phys. Chem., 1967, 71, N 8, p. 2511—2516.
 5. Ross A. B., Neta P. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution.—U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Ref. Data Ser., 1979, 65, N 1, p. 1—55.
 6. Pulse radiolysis and electron spin resonance studies concerning the reaction of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ alcohols and ethers in aqueous solution/H. Eibenberger, S. Steenken, P. O'Neill, D. Schulte-Frolinde.—J. Phys. Chem., 1978, 82, N 6, p. 749—750.

Киевский
медицинский институт

Поступила
9 ноября 1982 г.

УДК 621.315.592.3:669.87'669.779

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ФОСФИДА ГАЛЛИЯ

А. А. Лобанов

Состояние поверхности кристаллов полупроводников чувствительно к режимам термической обработки и условиям ее проведения, поскольку поверхность кристалла является областью с максимальным содержанием дефектов кристаллографической структуры. Различия в строении кристаллической решетки поверхности и внутренних областей кристалла, а также термически активируемые процессы на границе раздела твердой и газовой фаз определяют характер воздействия термообработки на состояние поверхности кристаллов фосфида галлия.

Изменение состояния поверхности кристаллов при термической обработке прежде всего связано с неконгруэнтным испарением компонентов в широком интервале температур. Вследствие интенсивного испарения фосфора происходит диссоциация соединения, сопровождающаяся появлением жидкого галлия на поверхности кристалла [1—4]. Создавая избыточное давление паров летучего компонента по отношению к равновесному, определяемому диаграммой состояния системы галлий—фосфор, можно регулировать или полностью предотвратить испарение фосфора. Испарение фосфора в значительной степени зависит от химического состава окружающей среды. Так, скорость испарения фосфора с поверхности кристаллов фосфида галлия в атмосфере аргона близка к скорости испарения фосфора в вакууме. При тех же условиях скорость испарения фосфора в атмосфере водорода значительно ниже [4]. Поскольку поверхность кристалла неоднородна, испарение фосфора происходит неравномерно по площади кристалла. В результате после термической обработки образуются микродефекты, которые в соединениях $\text{Al}^{\text{III}}\text{V}$ и фосфиде галлия, в частности, изучены недостаточно.

Нами исследованы природа и закономерности образования при термической обработке микродефектов на поверхности кристаллов фосфида галлия, легированного серой, теллуром и цинком.

Состояние поверхности образцов после термообработки оценивали по данным измерений концентрации носителей заряда, плотности дислокаций, изучения распределения, формы и химического состава микродефектов. Форму и распределение микродефектов изучали с помощью микроскопа отраженного света типа «Niofot-2» и растрового электронного микроскопа типа «Стереоскан». Химический состав поверхностных

дефектов исследовали методом локального рентгеноспектрального микроанализа (см., например, [3]) на установке типа ХА-3М при ускоряющем напряжении 25 кВ, токе электронного пучка 0,5 мкА и диаметре пучка 1 мкм.

Интенсивность характеристического рентгеновского излучения исследуемых элементов дефекта регистрировали на спектрометрах по линиям Ga(K_{α_1}), P(K_{α_1}), S(K_{α_1}), Te(K_{α_1}) и Zn(K_{α_1}). Однако вследствие образования после термообработки на поверхности образцов бугорков и пирамид роста с большой плотностью их распределения часть лучей,

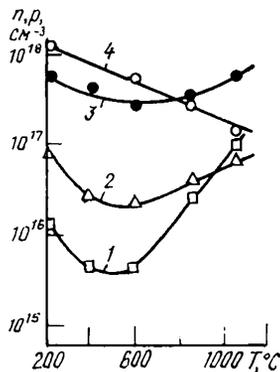
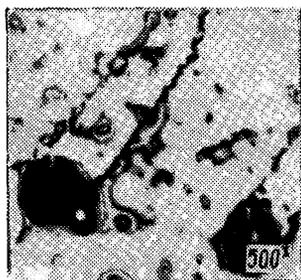


Рис. 1. Морфология поверхности образца, подвергнутого отжигу при 1050° в атмосфере проточного водорода.

Рис. 2. Изменения поверхностной концентрации носителей заряда образцов легированного фосфида галлия *n*-типа (1, 2, 3) и *p*-типа проводимости (4), подвергнутых отжигу при 400—1050° в течение 1 ч в атмосфере проточного водорода.

отраженных от исследуемого дефекта под углом $\sim 2^\circ$, многократно поглощается соседними дефектами. Это затруднило применение локального рентгеноспектрального анализа для количественной оценки содержания химических элементов в исследуемых дефектах.

Для выявления дислокационных ямок на плоскостях {111} образцы подвергали кипячению в течение 30 с в растворе 3 ч. $\text{HNO}_3 + 1$ ч. $\text{HCl} + 2$ ч. $\text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$ (кристаллики), а на плоскостях {100} — кипячению в течение 40 с в растворе 1 ч. $\text{HCl} + 1$ ч. HNO_3 . Изменения рельефа поверхности кристаллов легированного фосфида галлия при нагревании их в вакууме подтвердили результаты, полученные ранее для кристаллов нелегированного фосфида галлия [4]. При 800—850° на поверхности появляются ямки травления, заполненные жидким галлием, размеры которых быстро растут с увеличением температуры и длительности отжига. В то же время на поверхности образцов, подвергнутых отжигу при избыточном давлении паров фосфора, подобная морфология поверхности не наблюдалась даже после нагревания до 1000°.

Отжиг образцов в атмосфере водорода позволил более подробно исследовать изменение состояния поверхности образцов при высоких температурах, поскольку в этом случае скорость испарения фосфора снижается. На рис. 1 показана морфология поверхности, а на рис. 2 — изменение поверхностной концентрации носителей для образцов, подвергнутых термообработке в течение 1 ч в интервале от 400 до 1050°. При 1050° на поверхности появляются микродефекты сложной формы, состоящие из двух элементов — «головы», имеющей правильную конфигурацию, и «хвоста». Размер «головы» колеблется от 7 до 14 мкм, в то время как длина «хвоста» достигает 50—90 мкм. Распределение дефектов по площади образцов неравномерное и приблизительно соответствует распределению дислокационных ямок травления. Плотность дефектов у края пластин составляет от $4 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^6$ см⁻², в центре пластин — от $8 \cdot 10^2$ до $5 \cdot 10^3$ см⁻², имеются области скопления дефектов. «Головы» дефектов имеют сходную конфигурацию с дислокационными ямками травления для соответствующих поверхностей пластины. В от-

личие от «голов», одинаково ориентированных по отношению друг к другу, «хвосты» дефектов наряду с произвольной формой не имеют преимущественной ориентации. Во многих случаях наблюдается слияние «хвостов». Такое же явление наблюдается и для «голов», но значительно реже.

При изменении режима термообработки, например, медленном (5 град/мин) охлаждении образцов от 1050 до 600°, выдержке при этой температуре в течение 6 ч, а затем быстром (50 град/мин) охлаждении до комнатной температуры, размер «голов» увеличивается до 15—

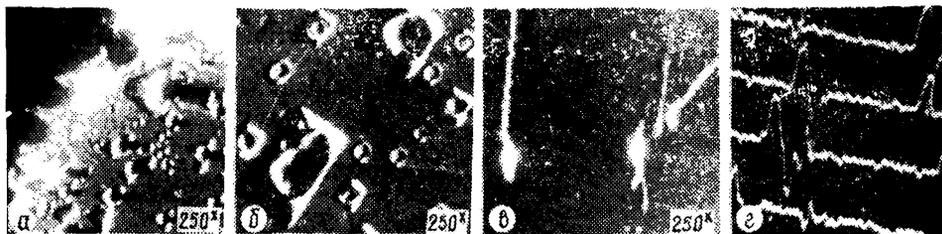


Рис. 3. Изображения микродефектов, полученные с помощью растрового электронного микроскопа: а — плоскость {111}; б — плоскость {110}; в, з — катодоллюминесцентное излучение микродефектов.

30 мкм, «хвосты» укорачиваются, расширяются или исчезают. Как следует из рис. 2, для всех отрезков *n*-типа характерно наличие минимума, соответствующего температуре отжига 600°, для образца *p*-типа — линейное уменьшение с температурой отжига. По-видимому, с изменением температуры меняется баланс заряженных точечных дефектов, связанных с отклонением от стехиометрии и образованием комплексов с атомами примесей.

Изучение дефектов с помощью катодоллюминесценции при 77 К показало, что дефекты в целом (как «голова», так и «хвосты») не только не являются центрами гашения люминесценции, но и характеризуются более высокой интенсивностью излучения по сравнению с поверхностью образцов (рис. 3), и потому не могут быть скоплениями галлия. Качественный локальный рентгеноспектральный микроанализ показал, что дефекты имеют сложный химический состав и состоят из элементов тройной системы Ga—P—S для образцов, легированных серой. При легировании теллуром наблюдаются элементы системы Ga—P—Te, а при легировании цинком — элементы системы Ga—P—Zn.

Таким образом, изменение состояния поверхности кристаллов фосфида галлия не может быть сведено только к ее травлению и образованию ямок, как это следует из работы [4]. Образование микродефектов на поверхности легированных кристаллов фосфида галлия, по-видимому, включает следующие взаимосвязанные этапы:

— более интенсивное испарение фосфора и, возможно, легирующей примеси в области локализации упругих напряжений и краевых дислокаций;

— скопление жидкого галлия преимущественно в местах с нарушенным поверхностным слоем;

— растворение в жидком галлии твердого раствора, легирующей примеси и адсорбированных атомов пара;

— кристаллизацию твердой фазы из расплава в системе фосфид галлия — легирующая примесь, завершающуюся образованием на поверхности кристалла бугорков и пирамид роста.

1. Foxon C. T., Harvey J. A., Joyce B. A. The evaporation of GaAs under equilibrium and non-equilibrium conditions using a modulated beam technique.— *J. Phys. Chem. Sol.*, 1973, 34, N 10, p. 1693—1701.
2. Lou C. T., Somorjai G. A. Studies of the vaporization mechanism of gallium arsenide single crystals.— *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, N 9, p. 4554—4565.

3. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Фистуль В. И. Микрокатодолюминесцентный анализ полупроводников.— В кн.: Седьмая международная конференция по оптике рентгеновских лучей и микроанализу. М.: Наука, 1974, с. 58—59.

4. Kocsis S., Lendvay E. The thermal etching of GaP. — Krist. und Techn., 1974, N 9 / 10, p. 1131—1140.

Московский институт
тонкой химической технологии

Поступила
16 февраля 1983 г.

УДК 541.13:541.14

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОАНОДОВ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО TiO_2 ПОСРЕДСТВОМ КАТИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

С. К. Ковач, А. Т. Васько, Ю. С. Краснов

С помощью полупроводникового электрода из TiO_2 при облучении солнечным светом можно разложить воду на водород и кислород [1]. Хотя этот материал и обладает высокой стабильностью, его недостатком является слишком широкая запрещенная зона (порядка 3 эВ), не позволяющая эффективно преобразовывать солнечный свет. Смещение края фоточувствительности TiO_2 в видимую область спектра способствовало бы более полному использованию солнечного света и увеличению к. п. д. преобразования. Эта задача решается путем сенсibilизации широкозонного полупроводника.

Известно [1], что легируя TiO_2 катионами *d*-элементов, можно смещать край фоточувствительности

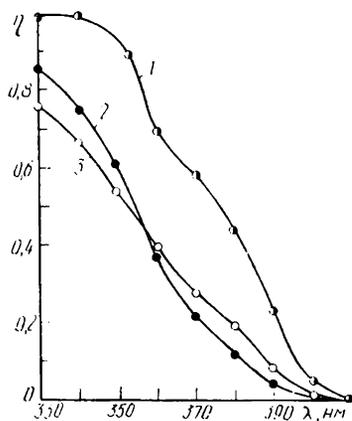


Рис. 1. Зависимость квантового выхода фототока от длины волны падающего света для электродов из TiO_2 , легированных Mn (1), Cr (2) и Ga (3).

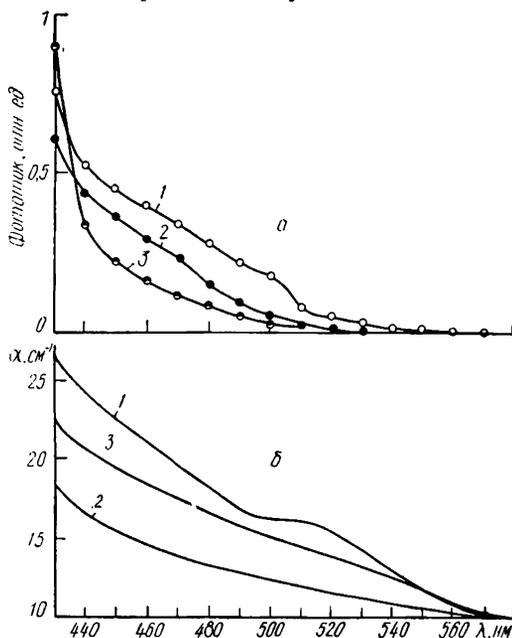


Рис. 2. Зависимость фототока (а) и коэффициента поглощения (б) от длины волны падающего света для TiO_2 , легированного Cr (1), Mn (2) и Ga (3).

этого материала в длинноволновую область солнечного спектра. Большинство исследований в этом направлении выполнены на поликристаллических образцах TiO_2 . Поликристаллические электроды имеют преимущество перед монокристаллическими в практическом фотоэлектролизе, однако результаты экспериментов на них менее воспроизводимы. О механизме действия *d*-элементов на спектральную чувствительность