

Министерство высшего и среднего специального  
образования Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет им. Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

На правах рукописи

ЛАЦИС Ивар Эдгарович

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ  
ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

01.04.07 - физика твердого тела

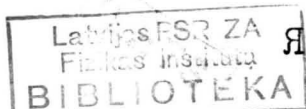
Д и с с е р т а ц и я

на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук



Научный руководитель:  
кандидат физико-математи-  
ческих наук, доцент



Я.А.ВАЛБИС

РИГА - 1980

С О Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	6
В В Е Д Е Н И Е .....	7
ГЛАВА I. ВЫРАЩИВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ .....	14
I.1. Проблемы образования совершенных монокристаллов тугоплавких окислов (обзор литературы) .....	14
I.1.1. Монокристаллы и эпитаксиальные слои $MgO$ .....	14
I.1.2. Монокристаллы $CaO$ и $SrO$ .....	22
I.2. Методика эксперимента .....	24
I.2.1. Выбор конструкции реактора и методика выращивания .....	24
I.2.2. Полирующие и селективные травители для плоскостей (001) окислов ЩЗМ .....	29
I.2.3. Определение химического состава слоев .....	31
I.3. Термохимический анализ условий химического транспорта окислов ЩЗМ .....	34
I.4. Определение скорости переноса $MgO$ и $CaO$ в малом зазоре .....	40
I.5. Образование и морфология эпитаксиальных слоев .....	51
I.5.1. Переходные слои и морфология полупроводниковых пленок (обзор литературы). .....	51

I.5.2. Рост, морфология и кристаллографическая структура гомоэпитаксиальных слоев $MgO$ .....	54
I.5.3. Рост и морфология гетероэпитаксиальных слоев $CaO$ и $SrO$ .....	57
ГЛАВА 2. ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ..	63
2.1. Применимость аппарата равновесной термодинамики для оптимизации процессов переноса легированных соединений в малом зазоре .....	64
2.2. Выращивание эпитаксиальных слоев твердых растворов окислов ШЗМ .....	70
2.3. Аномальный перенос $Ga_2O_3$ в системе $Mg-Ga-O-Br$ ; эпитаксия шпинели $MgGa_2O_4$ на $(001) MgO$ .....	72
2.4. Морфология легированных эпитаксиальных слоев $MgO$ и $CaO$ .....	75
ГЛАВА 3. ИЗОЭЛЕКТРОННЫЕ КАТИОНЫ И АНИОНЫ КАК ЦЕНТРЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В $MgO$ .....	80
3.1. Изоэлектронные центры в ШГК, в соединениях $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ (обзор литературы) .....	82
3.1.1. Механизмы захвата носителей изоэлектронными примесями в полупроводниковых соединениях .....	82
3.1.2. Зарядовые состояния и люминесцентные свойства изоэлектронных дефектов в ШГК .....	85
3.2. Объекты и методика исследований .....	87
3.3. Излучательная рекомбинация в $MgO:Be$ .....	91
3.3.1. Спектры стационарной коротковолновой КЛ .....	91

3.3.2. Термическое тушение и кинетика КЛ ..	96
3.3.3. Обсуждение модели центров захвата в $MgO:Be$ .....	99
3.4. Излучательная рекомбинация в $MgO:S$ .....	103
3.4.1. Спектры стационарной люминесценции и кинетика КЛ в $MgO:S$ .....	103
3.4.2. Модель изоэлектронного дефекта и коротковолновой излучательной рекомбинации в $MgO:S$ .....	107
3.5. Термостимулированные процессы в $MgO:Be$ и $MgO:S$ .....	109
3.6. Люминесценция монокристаллов $MgO$ легиро- ванных кальцием и стронцием	111
ГЛАВА 4. КОРОТКОВОЛНОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $CaO$ и $SrO$ .....	113
4.1. Возможность существования автолокализо- ванных электронных возбуждений в $CaO$ и $SrO$ (обзор литературы) .....	113
4.2. Методика получения монокристаллов $CaO$ с минимальной концентрацией магния .....	116
4.3. Спектры стационарной КЛ $CaO$ .....	117
4.4. Модель влияния магния и серы на излу- чательную рекомбинацию в $CaO$ .....	123
4.4.1. Коротковолновая КЛ $CaO$ .....	123
4.4.2. Катодолюминесценция $CaO:S$ .....	126
ГЛАВА 5. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $MgO$ и $CaO$ С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ГАЛЛИЯ .....	128
5.1. Механизмы люминесценции ртутеподобных центров в ЦГК и в кристаллофосфорах $A^{II}B^{VI}$ (обзор литературы) .....	128

5.2. Спектры стационарной КЛ и кинетические характеристики $MgO:Ga$ и $CaO:Ga$ .....	131
5.3. Обсуждение модели центра, ответственного за излучательную рекомбинацию в $MgO:Ga$ при 3,5 эВ .....	137
ВЫВОДЫ .....	144
ЛИТЕРАТУРА .....	147

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВУФ - вакуумно ультрафиолетовый  
КЛ - катодолюминесценция  
РЛ - рентгенолюминесценция  
ТСЛ - термостимулированная люминесценция  
ФЛ - фотолюминесценция  
ХТР - химические транспортные реакции  
ЩГК - щелочно-галогидный кристалл  
ЩЗМ - щелочноземельный металл  
ЭВМ - электронно вычислительная машина  
ЭПР - электронно парамагнитный резонанс  
[A], [AB] - концентрация элемента, соединения  
{Ae} - локализованный электрон  
{Aeh}, {Ahe} - локализованный экситон  
{Ah} - локализованная дырка  
 $a_{AB}$  - активность соединения  
 $\gamma_i$  - коэффициент активности  
 $K_p$  - константа равновесия (численное значение соответствует  
двлению компонентов в атмосферах)  
 $K_T$  - термодиффузионная константа  
 $n_i$  - молярная доля  
Me - металл  
 $P_i$  - парциальное давление  
 $P_\Sigma$  - суммарное давление  
 $T_{пл}$  - температура плавления  
 $X_2$  - галоген  
 $Ch_2$  - халькоген  
 $Q_i$  - поток газообразного компонента

## В В Е Д Е Н И Е

В последние годы наблюдается существенный прирост интереса к исследованиям физических свойств окислов щелочноземельных металлов. Установлено, что монокристаллы двухвалентных окислов ЩЗМ являются идеальной модельной матрицей для изучения свойств центров окраски [1, 2]. По отношению к окислам их номенклатура заметно расширилась, если сравнить с матрицей щелочно-галогидных кристаллов. При этом планомерный, сознательный переход от исследования свойств ЩГК к исследованиям свойств окислов ЩЗМ является необходимым процессом в развитии единой теории центров окраски в физике твердого тела.

Весьма разнообразно также практическое применение окисных материалов.  $MgO$  применяется в области магнитогидродинамики, где данная окись при высокой температуре подвергается воздействию жесткой ионизирующей радиации в окислительной среде [3].  $SrO$ ,  $BeO$  и их твердые растворы являются перспективными материалами для эмитеров вторичных электронов [4]. Недавно сообщалось об удачном осуществлении индуцированного излучения на переходах электроноколебательных уровней  $F^+$ -центров в монокристаллах  $CaO$  [5].

Разными школами как в нашей стране, так и за рубежом многие годы ведутся исследования возможностей создания на базе  $MgO$  и  $CaO$  высокотемпературных, радиационно-устойчивых когерентных и некогерентных источников света для ультрафиолетовой и вакуумно-ультрафиолетовой областей спектра [6, 7]. Однако для примесных гетеровалентных центров в окислах ЩЗМ, также как в

ЩК, наблюдается характерное для широкощелевых материалов сильное электрон-фононное взаимодействие, порождающее большие стоксовы сдвиги люминесцентного излучения относительно энергии возбуждения.

Тем не менее теоретические расчеты, а также экспериментальные исследования указывают на весьма большие ширины как валентной, так и зоны проводимости в  $MgO$  и  $CaO$  [8, 9]. Последнее дает право классифицировать окислы ЩЗМ как широкощелевые полупроводники. На сходство свойств простых окислов и полупроводниковых соединений также указывает обнаруженная в  $MgO$  краевая люминесценция [10, 11], люминесценция донорно-акцепторных пар [12] и отсутствие эффектов автолокализации (по крайней мере в  $MgO$ ) [13]. До последнего времени в окислах ЩЗМ не исследованы оптические свойства так называемых изоэлектронных дефектов. Интенсивному изучению этого вопроса в полупроводниковых соединениях пристальное внимание уделено, уже начиная с 1966 года [14, 15, 16]. Явление излучательной рекомбинации на изоэлектронных примесях находит широкое применение в полупроводниковом приборостроении [16].

В полупроводниковых соединениях  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  изоэлектронные примеси, как правило, обуславливают сравнительно мелкие уровни рекомбинации [16, 17]. Хотя с ростом доли ионности матрицы увеличивается как энергия связи носителя на изоэлектронном дефекте, так и стоксов сдвиг [17], в окислах ЩЗМ возможно появление новых каналов излучательной рекомбинации в коротковолновой области спектра. С учетом высокой излучательной эффективностью подобных систем на полупроводниковых соединениях [16] это новое явление может найти практическое применение при создании твердотельных источников УФ- и ВУФ-излучения. Поэтому представлялось целесообразным проверить наличие изоэлектронных



ловушек и в монокристаллах окислов ЩЗМ и исследовать оптические свойства этого нового (для окислов) класса дефектов.

Для систематического изучения этой проблемы встал вопрос о выпаживании необходимых монокристаллов, как образцов высокой чистоты, так и легированных изоэлектронными примесями. Наиболее распространенным методом выращивания монокристаллов окислов ЩЗМ является кристаллизация в дуговом разряде [18-21]. Монокристаллы  $MgO$  и  $CaO$ , выращенные этим методом, имеют совершенную кристаллографическую структуру и, при наличии сверхчистого исходного сырья, концентрация наиболее характерных примесных катионов в них может быть доведена до уровня  $10^{-5}$  ат. долей [20,21]. Однако этот метод дорогостоящий и неэффективен в поисках новых систем с изоэлектронными примесями, так как остаточные концентрации щелочноземельных металлов в монокристаллах трудно управляемы и составляют  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  ат. долей [21, 22, 23]. Представлялось более разумным изучить возможности применения для интересующих нас целей методик кристаллизации эпитаксиальных слоев из паровой фазы.

К началу работы над темой диссертации в литературе имелись сведения о применении метода химических транспортных реакций для выращивания монокристаллов и эпитаксиальных слоев  $MgO$  [22, 24, 25] и соединений на его основе [26]. Тем не менее отсутствовали подробные расчеты термодинамических характеристик транспортных систем, и не существовало единого мнения о механизмах роста и легирования. Неоднократно также утверждалось о невозможности выращивания монокристаллов  $CaO$  и тем более  $SrO$  методом ХТР, ввиду малых упругостей паров соответствующих галогенидов [27-29]. Необходимо отметить, что применение ХТР позволяет целенаправленно менять состав и свойства монокристаллического осадка путем изменения химического состава шихты и га-

зовой фазы непосредственно в процессе осаждения. При этом совместное использование термодинамических критериев осуществимости реакций очистки и легирования с комплексными исследованиями спектральных характеристик может дать ценную информацию и о физико-химических процессах, и о физических явлениях в интересующих нас системах [30].

С учетом выше сказанного целью настоящей диссертационной работы стало изучение применимости метода ХТР для создания эпитаксиальных монокристаллов окислов ЩЗМ как высокой чистоты, так и легированных изоэлектронными примесями и исследование механизмов излучательной рекомбинации на изоэлектронных дефектах в них.

Были определены конкретные задачи.

1. Исследовать термодинамические условия химического транспорта, а также механизм роста окислов ЩЗМ для оптимизации условий синтеза как чистых, так и легированных монокристаллов.

2. Разработать методику для осуществления ХТР окислов ЩЗМ.

3. Определить возможность создания в окислах ЩЗМ каналов излучательной рекомбинации, связанных с изоэлектронными примесями.

4. Исследовать природу изоэлектронных центров захвата в окислах.

В ходе экспериментальной работы и анализа литературных данных оказалось, что в рекомбинационную люминесценцию во всех исследованных системах  $MgO$  (наиболее чистых монокристаллах [31], монокристаллах, легированных гетеровалентными примесями [2] и серой) участвуют неидентифицированные мелкие ловушки. Для проверки универсальности этого явления изучался характер рекомбинационной люминесценции в  $MgO:Ga$ , так как в данной системе представлялось возможным реализовать автокомпенсацию зарядовых состояний вводимой примеси [32, 33], в отличие от систем

с гетеровалентными примесями, изученных раньше [12].

Исследования структуры и морфологии слоев проводились методами рентгенодифрактометрии, электронографии и оптической микроскопии. Излучательная рекомбинация исследовалась методами катодо-, рентгено- и фотолюминесценции, проводились исследования термостимулированной люминесценции и оптического поглощения.

Результатом проведенных исследований является оригинальное утверждение о существенном влиянии изоэлектронных примесей на процессы излучательной рекомбинации в окислах ЩЗМ. Получены данные об оптических свойствах, позволяющие сделать оригинальные выводы о природе изоэлектронных центров захвата в монокристаллах  $MgO$  и  $CaO$ . Теоретически определены оптимальные термодинамические условия синтеза чистых и легированных эпитаксиальных слоев окислов ЩЗМ. Впервые из паровой фазы выращены эпитаксиальные слои  $CaO$ ,  $SrO$  и твердые растворы на основе окислов ЩЗМ.

На защиту выносятся следующие положения, которые отражают основное содержание диссертационной работы.

1. Низкотемпературным галогенидным химическим транспортом в малом зазоре на  $(001) MgO$  осуществимо выращивание как отдельных эпитаксиальных слоев  $SrO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ , так и твердых растворов замещения  $Ca_x Mg_{1-x} O$  ( $x \leq 0,03$ ),  $Sr_x Ca_{1-x} O$  ( $x \leq 0,3$ ).

2. Характер эпитаксиального роста окислов ЩЗМ на  $(001) MgO$  до температур  $0,6 T_{пл}$  и давлений транспортного агента  $7 \cdot 10^3$  Па лимитируется кинетикой химических реакций. Концентрация встроенного в слои  $MgO$  лития определяется кинетическими ограничениями растворения. Перенос Ga в малом зазоре в системе  $Mg-Ga-O-Br$  осуществляется термодиффузией  $GaBr_3$ .

3. Изоэлектронные примеси в монокристаллах окислов ЩЗМ ( $S$  и  $Be$  в  $MgO$ ,  $Mg$  в  $CaO$ ) образуют эффективные каналы излу-

чательной рекомбинации. При возбуждении пучком электронов в активированных эпитаксиальных слоях наблюдается:

а) в  $MgO:Be$  - прямая излучательная аннигиляция локализованных экситонов  $\{Be^{2+}eh\}$  ( $E=6,3$  эВ,  $\tau=(2,0\pm 0,5)\cdot 10^{-7}$  с);

б) в  $MgO:S$  - рекомбинационная люминесценция, состоящая из двух спектрально неразделимых компонентов:

- излучательной аннигиляции локализованных экситонов

$\{S^{2-}he\}$  ( $E=5,75$  эВ,  $\tau=(5,0\pm 0,2)\cdot 10^{-7}$  с);

- туннельной люминесценции, возникающей между пространственно разделенными мелкими нейтральными донорными центрами и состоянием  $\{S^{2-}h\}$  ;

в) в  $CaO:Mg$  - полоса люминесценции в районе 5,6 эВ. Представляется возможным, что и в последней системе наблюдается излучательная аннигиляция локализованных экситонов  $\{Mg^{2+}eh\}$  .

4. При возбуждении пучком электронов в активированных галлием монокристаллических слоях  $MgO$  осуществляется рекомбинационная люминесценция с участием электроноколебательных переходов  ${}^3T_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$  в  $Ca^{+}$  -центрах.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов. Так как в диссертации рассматриваются две проблемы - выращивание эпитаксиальных монокристаллов и исследования излучательной рекомбинации в них, не представлялось целесообразным выделить обзор литературы в рамках единой главы.

Первая глава посвящена вопросам выращивания эпитаксиальных слоев окислов ШЗМ высокой чистоты. В ней дается краткий обзор существующих методик выращивания монокристаллов тугоплавких окислов. Изложены оригинальные результаты исследования термодинамики химического транспорта окислов ШЗМ в реакторе малого зазора. Дается анализ закономерностей зарождения и роста гомо и гетероэпитаксиальных слоев. Определены области различных лимит-

тирующих стадий процессов.

Во второй главе изложены оригинальные результаты по выращиванию легированных слоев и определению их химического состава.

В третьей главе рассматриваются литературные данные по свойствам изоэлектронных центров в ШГК и соединениях  $A^{III}B^Y$  и  $A^{II}B^{VI}$ . Даются оригинальные экспериментальные результаты и их анализ по исследованиям процессов излучательной рекомбинации в системах  $MgO:S$  и  $MgO:Be$ .

В четвертой главе сопоставлены экспериментальные данные автора с имеющимися сведениями в литературе о свойствах излучательной рекомбинации и электронно-парамагнитного резонанса  $Mg^+$ -центров в монокристаллах  $CaO$ , легированных магнием. Показано, что полоса катодолюминесценции при 5,6 эВ обусловлена изоэлектронной примесью магния.

Пятая глава содержит результаты исследований люминесцентных свойств системы  $MgO:Ga$ . Обсуждается модель внутрицентральной и рекомбинационной КЛ  $Ga^+$ -центров в  $MgO$ .

Основные результаты работы изложены в разделе "Выводы".

Материалы диссертации доложены на I Европейской конференции по росту кристаллов (тезисы - Цюрих, Швейцария, 1976 г.), на XIII Сессии по люминесценции (Кишинев, 1976 г.), У Всесоюзном совещании по росту кристаллов (Тбилиси, 1977 г.), на I Всесоюзной конференции по методам получения монокристаллов (Харьков, 1979 г.), XXVII Сессии по люминесценции (Эзерниеки, 1980 г.), на XVII, XIX и XX Прибалтийских семинарах по физике ионных кристаллов (Эзерниеки, 1978 г., Вилянде, 1979 г., Таллин, 1980 г.), XXX I, XXX II, XXX III, XXX IV научных конференциях ЛГУ им. П.Стучки (Рига, 1977, 1978, 1979, 1980 г.г.), а также опубликованы в работах [50, 51, 169-177.]

## ГЛАВА I ВЫРАЩИВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

### I.I. Проблемы образования совершенных монокристаллов тугоплавких окислов (обзор литературы)

#### I.I.I. Монокристаллы и эпитаксиальные слои $MgO$

Возможности исследования оптических и электрофизических свойств окиси магния часто ограничиваются недостаточной чистотой, структурным несовершенством и оптической неоднородностью доступных монокристаллов. Большинство монокристаллов  $MgO$  выращиваются тремя методами, имеющими ряд достоинств и недостатков соответственно: 1. из расплава в дуговом разряде; 2. из раствора в расплаве; 3. из газовой фазы.

1. Исторически первым и наиболее распространенным методом выращивания монокристаллов  $MgO$  и в настоящее время является кристаллизация из расплава в дуговом разряде [18-21]. Основным достоинством этого метода можно считать возможность выращивания монокристаллов больших размеров, с рекордным объемом, достигающим  $25 \text{ см}^3$  [20]. Однако даже лучшие образцы монокристаллов содержат значительные плотности дислокаций ( $3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ), границы блоков [22], и в них трудно избавиться от непрозрачности, обусловленной газовыми включениями. Авторами работы [20] установлено, что в монокристаллах  $MgO$  основным источником газовых включений являются высокотемпературные реакции с участием OH-групп. Последние в свою очередь ответственны за весьма низкую радиационную устойчивость монокристаллов  $MgO$ . В кристаллах,

содержащих OH-группы, даже незначительные дозы  $\gamma$ -облучения или воздействие электронных пучков создают стабильные  $V^-$  центры, которые обуславливают полосу оптического поглощения в районе 2,3 эВ [34]. Концентрация OH-групп в монокристаллах зависит от количества сорбированной воды в шихте, причем предварительное вакуумирование удаляет воду из сырья малоэффективно. При анализе исходных порошков со средним общим содержанием катионных примесей на уровне  $10^{-4}$  ат. долей установлено [20], что одновременно MgO содержит сорбированные OH-группы и углерод на уровне  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  ат. долей. При среднем размере кристаллитов в порошках MgO от 0,2 до 1,0 мкм удельная поверхность достигает величину от 0,3 до 7 м<sup>2</sup>/г. Как длительное сушение при 1500-1900К на воздухе, так и вакуумирование при 770К в течение 24 часов уменьшает содержание количества сорбированной воды лишь в 2-3 раза. Показано, что лучшие результаты по подавлению непрозрачности макрообластей монокристаллов MgO достигается при кристаллизации в атмосфере Ar, N<sub>2</sub>, на воздухе или длительным отжигом при температуре 2870К. При высокотемпературной обработке выделяющаяся вода или принудительно или диффузионным путем выносится из реакционного объема.

При кристаллизации в присутствии азота количество встроенного N достигает  $4 \cdot 10^{-5}$  ат. долей [21]. Прозрачность и оптическая однородность монокристаллов MgO, выращенных в инертной атмосфере, лучше, в них также в несколько раз уменьшается коэффициент оптического поглощения в полосе при  $329,6 \text{ см}^{-1}$  соответствующей колебаниям OH-групп, однако при этом на 0,09% уменьшается пикнометрическая плотность материала [20], указывающая на появление макропор в кристаллах, достигающих в некоторых образцах эффективную концентрацию  $10^{-3}$  ат. долей.

Отжиг же кристаллов при высокой температуре приводит к

сгоранию графитовых электродов с последующим увеличением содержания встроенного углерода в монокристаллах, которое и нормально в образцах марки 99,99 превышает  $3 \cdot 10^{-3}$  ат. долей [35]. Авторами последней работы доказано, что углерод в монокристаллах  $MgO$  в основном находится в атомарном состоянии, однако не исключается и наличие молекулярных образований  $C_2$ .

Чистота выращенных монокристаллов по остальным примесям в основном определяется чистотой исходных реактивов и графитовых электродов. Наиболее полный анализ химического состава монокристаллов  $MgO$ , выращенных методом дуговой плавки, представлен в работах [20, 21, 36]. Анализ проведен по содержанию 32-38 элементов, как в исходном реактиве, так и в выращенном кристалле методами пламенной фотометрии, нейтронно активационного анализа, атомно абсорбционной спектроскопии, атомно эмиссионной спектроскопии в дуговом разряде и масспектрометрически. Общее количество примесных атомов в сырье и в монокристаллах сохраняется на уровне  $3 \cdot 10^{-4}$  ат. долей, но при этом наблюдаются некоторые перераспределения. Выращенные монокристаллы более чем на порядок очищаются от содержания натрия и кремния, но загрязняются 9 элементами (наиболее существенно азотом, кальцием, алюминием) и, главное, содержат не имеющих в источнике  $W, Ge, Hg$  на уровне  $10^{-5}$  ат. долей, хотя не исключено, что эти примеси внесены при дроблении монокристаллов. Учитывая сложность аппаратного оформления и факт, что для получения монокристалла массой всего несколько грамм требуется загрузка сырья высокой чистоты с массой порядка десятков килограмм, понятна высокая себестоимость доступных чистых монокристаллов  $MgO$ , причем значительно уступающим по чистоте образцам монокристаллов классических полупроводников [21, 22].

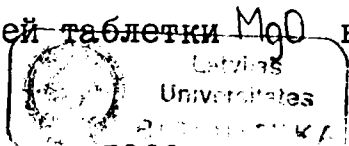
2. Аппаратурное оформление при выращивании из растворов в



расплаве значительно проще, однако классическим методом медленного охлаждения раствора выращивать монокристаллы  $MgO$  больших размеров не удается [37]. Это вызвано узостью интервала подходящих температур, с одной стороны, ограниченного точкой кипения растворителя  $PbF_2$ , с другой - формированием при температурах ниже 1425K кристаллов  $MgF_2$  [38]. Наиболее перспективным для выращивания монокристаллов  $MgO$  из растворов является метод изотермического испарения [37, 38]. Скорость испарения, тем самым скорость роста, можно контролировать взвешиванием. Монокристаллы  $MgO$ , выращенные из растворов в расплаве, а также изотермическим испарением, как правило, непрозрачны из-за микроскопических включений, отличаются высоким содержанием примесей и для оптических исследований, как правило, непригодны.

3. Третим основным методом, применяемым для выращивания монокристаллов  $MgO$  являются химические транспортные реакции. В классическом исполнении ХТР не нашли широкого применения для выращивания монокристаллов  $MgO$  с размерами, удовлетворяющими исследователей физических свойств. Это обусловлено тем, что согласно критериям о применимости ХТР, изложенных в знаменитой монографии Шефера [39], для  $MgO$  не удастся подобрать такой транспортный агент, чтобы эффективность переноса была достаточно высока в интервале температур 1250-1750K. До недавнего прошлого большинство работ посвящалось выращиванию нитевидных кристаллов, тонких пленок и монокристаллов с субмиллиметровыми размерами [40-42]. В работе [41] химическим транспортом получены нитевидные кристаллы  $MgO$  длиной до 30 мм и диаметром 50-100 мкм. Выращивались они минерализацией таблетки  $MgO$  в атмосфере  $CO$  при температурах 1670-1970K.

На международной конференции в Бостоне в 1966 году впервые сообщалось о выращивании методом ХТР гомоэпитаксиальных слоев



$MgO$ , достигающих толщину несколько сотен мкм [24]. В этой работе синтез слоев  $MgO$  проводился в реакторе из кварцевого стекла разложением галогенидов магния ( $MgCl_2$ ,  $MgBr_2$ ) водой в инертной атмосфере при 1200–1370К. Лучшие пленки имели плотность дислокаций  $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Авторами последней работы проведены также исследования структурного совершенства эпитаксиальных слоев в зависимости от условий синтеза и установлено, что: во-первых, плотность дислокаций в эпитаксиальных слоях зависит от скорости роста и управляема последней; во-вторых, в эпитаксиальных слоях  $MgO$ , выращенных на химически полированных подложках, плотность дислокаций в несколько раз меньше, чем в слоях, выращенных на необработанных сколах  $MgO$  (100); в-третьих, на переходе подложка эпитаксиальный слой исчезает 75% от границ блоков, и остающиеся границы являются не простым продолжением линий подложки, а их зеркальным изображением. Главным недостатком методики является возможность загрязнения слоя кремнием и другими примесями за счет реакций галогенидов с нагретыми стенками кварцевого реактора.

В работе [25] сообщается о выращивании эпитаксиальных слоев  $MgO$  высокой чистоты методом ХТР в атмосфере  $HCl$ . В отличие от метода, описанного в [24], перенос осуществляется по существу в платиновой ампуле, индукционно нагреваемой токами высокой частоты. Уменьшение расстояния между источником и подложкой позволяло авторами добиться скорости роста слоев до 1,5 мкм/мин при средней рабочей температуре 1270К. Весьма интересными являются результаты масспектрометрического анализа химического состава эпитаксиальных слоев и материала источника по сравнению с составом доступных образцов, выращенных различными авторами из расплава в дуговом разряде (см. табл. I.I). При переносе  $MgO$  парами  $HCl$  в платиновом тигле наблюдается загрязнение

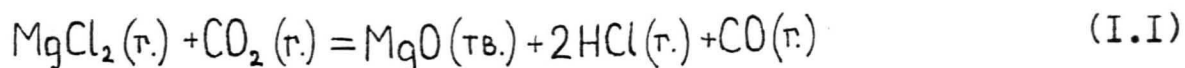
Таблица I.I

Химический состав монокристаллов и материалов источников MgO ( $\times 10^6$  ат. долей)

Литература	Монокристаллы, выращенные в дуговом разряде				Монокристаллы и слои, выращенные методом ХТР			
	[21]		[20]		[25]		[22]	
Элемент	монокристалл	материал источника	монокристалл	материал источника	монокристалл	материал источника	монокристалл	материал источника
Al	10	5	5-60	10-20	20	3	100	$10^4$
Be	<1	<1	-	-	-	-	-	-
Ca	50	30	7-150	20-40	30	30	1	50
Fe	7	10	5-10	3-10	150	30	10	40
Li	<1	-	-	-	-	-	-	-
Mn	<1	1	-	1-5	5	5	-	5
Si	15	70	5-40	40-80	100	5	10	1000
Zn	50	30	-	-	2	2	-	-
S	2	-	-	-	50	200	-	-
Cl	-	-	-	-	10	20	-	-
F	-	-	-	-	5	5	-	-
w	-	10	-	-	50	0.5	-	-
Pt	-	-	-	-	1000	4	-	-

осадка по сравнению с источником в основном по трем элементам: алюминию (от  $3 \cdot 10^{-6}$  ат. долей в источнике до  $2 \cdot 10^{-6}$  ат. долей в эпитаксиальном слое); кремнию (от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  ат. долей, соответственно); железу (от  $3 \cdot 10^{-5}$  до  $1,5 \cdot 10^{-4}$  ат. долей, соответственно). Если длительный процесс выращивания проводить в присутствии следов воздуха, наблюдается существенное загрязнение платиной (до  $10^{-3}$  ат. долей). Важным фактом следует считать очистку по содержанию хлора: с  $2 \cdot 10^{-5}$  ат. долей в источнике на  $1 \cdot 10^{-5}$  ат. долей в слое не смотря на то, что перенос осуществлялся в атмосфере хлористого водорода.

О выращивании чистых эпитаксиальных монокристаллов  $MgO$  (незначительно уступающих лучшим образцам, выращенным в дуговом разряде по содержанию катионных примесей) с совершенной структурой сообщается в работе [22]. Монокристаллы выращивались методом ХТР в потоке аргона по реакции:



Применение смеси  $CO_2$  и  $H_2$  вместо  $H_2O$  [24] существенно сдвигает равновесие данной реакции разложения влево и позволяет проводить процесс при сравнительно небольшой температуре

1870К, достигая рекордной скорости для роста монокристаллов  $MgO$  из паровой фазы - 2,5 мкм/мин. И в этой работе отмечается значительное улучшение кристаллографической структуры эпитаксиального слоя по сравнению с подложкой. Плотность дислокаций, например, уменьшается с  $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  в подложке до  $5 \cdot 10^3$  в слое. Авторами проведены измерения оптического поглощения, как эпитаксиальных, так и доступных монокристаллов, выращенных в дуговом разряде и показано, что слои обладают наилучшей прозрачностью в интервале спектра от 250 до 11000 нм. Основными недостатками предложенного метода можно считать: во-первых, необхо-

димостью химически стойкого реактора, выдерживающего длительную эксплуатацию в атмосфере  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HCl}$  при температурах 1870К; во-вторых, сложную газораспределительную систему (выращивание проводилось при общем давлении 660 Па). Авторами [22] в качестве материала реактора применялся корунд, что в итоге приводило к загрязнению осадка алюминием на уровне  $1 \cdot 10^{-4}$  ат. долей.

О химическом транспорте сложных окислов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  и  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  парами  $\text{HCl}$  в малом зазоре сообщается в работах [26, 43]. Здесь использовалась реакционная камера, аналогичная установке для химического транспорта  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  и некоторых ферритов [44]. При этом в высокотемпературной части реактора ( $T \sim 1470\text{K}$ ) находятся только платиновые подогреватели и непосредственная реакционная ячейка малого зазора. Поэтому чистота растущего слоя определяется в основном химической чистотой транспортного агента и исходного материала. Так как в системе  $\text{MgO}-\text{CoO}$  образуется непрерывный ряд твердых растворов, то при малых концентрациях кобальта условия химического транспорта такой системы соответствуют условиям переноса чистого  $\text{Mg}$ . И в этом случае скорость роста слоев достигает несколько микрон в минуту.

В литературе имеются сведения также об эпитаксии тонких пленок  $\text{MgO}$  из молекулярных пучков в вакууме. В качестве примера можно упомянуть исследования эпитаксиальных тонких пленок  $\text{MgO}$  на сколах ШГК [45], авторами которых установлено, что характер зарождения и роста сильно зависит от количества адсорбированных на сколах ШГК  $\text{OH}$ -групп. Однако более подробно особенности осадков  $\text{MgO}$  рассматривать не будем.

### I.1.2. Монокристаллы $\text{CaO}$ и $\text{SrO}$

В доступной нами литературе сведения о выращивании монокристаллов и слоев  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  почти отсутствуют. Монокристаллы  $\text{CaO}$  выращивались из расплава в дуговом разряде [21] по той же технологии как и  $\text{MgO}$ . Однако не смотря на более низкую температуру плавления  $2550^\circ\text{C}$  [46]  $\text{CaO}$  более нетехнологичен. Максимально доступные размеры монокристаллов  $\text{CaO} \leq 1 \text{ см}^3$ . Они имеют меньшую прозрачность в видимой области спектра, обусловленную газовыми включениями. Это главным образом вызвано гигроскопичностью окиси кальция. В этой же работе из расплава в дуговом разряде выращивались также монокристаллы  $\text{SrO}$ , но окись стронция еще гигроскопичнее  $\text{CaO}$ .

В литературе описано выращивание монокристаллов сложных окислов  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{SrTiO}_3$ , в состав которых входит  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ , из растворов в расплаве, а также из паровой фазы [28]. Химические транспортные реакции с галогенами в качестве транспортных агентов для выращивания монокристаллов  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  в классических системах малоэффективны из-за малой упругости паров соответствующих газообразных галогенидов [27, 47]. Авторами [27] указано, что в случае химического транспорта сложных окислов, содержащих  $\text{CaO}$ , выход реакции может увеличиваться вследствие образования сложных газообразных комплексов. Поэтому удастся выращивать субмиллиметровые монокристаллы  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  с  $\text{Cl}_2$  в качестве транспортного агента [27, 28]. Шефером проведен транспорт сложных окислов  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  и  $\text{SrSnO}_3$  в атмосфере смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  [28, 39]. Данных о выращивании из паровой фазы чистых монокристаллов или эпитаксиальных слоев  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  мы не имеем. Необходимо отметить также, что при химическом транспорте окис-

лов с галогенами наблюдаются незначительные концентрации встроенного транспортного агента по сравнению со сульфидами, селенидами и теллуридами [25, 48, 49]. Шеффером [48] установлено, что встраивание иода в ряду окисел, сульфид, теллюрид сильно зависит от ионного радиуса халькогена и, что концентрация встроенного иода для соединений цинка в этом ряду меняется от  $3 \cdot 10^{-7}$  до  $1,45 \cdot 10^{-4}$  ат. долей. Учитывая, что в [25] наблюдалось уменьшение содержания хлора в  $MgO$  от  $2 \cdot 10^{-5}$  ат. долей в источнике до  $1 \cdot 10^{-5}$  ат. долей в эпитаксиальном слое и наличие менее  $3 \cdot 10^{-7}$  ат. долей иода в  $ZnO$  [48], для встроенного брома в эпитаксиальных слоях  $MgO$  можно ожидать концентрации менее  $5 \cdot 10^{-6}$  ат. долей.

Подведя итог обзору литературы, можно отметить следующее:

1. Монокристаллы и эпитаксиальные слои  $MgO$ , выращенные из паровой фазы, по многим характеристикам превосходят монокристаллы, синтезированные в дуговом разряде. 2. Ни в одной работе не проводились детальные исследования механизмов переноса вещества в газовой фазе, не обсуждались кинетические характеристики и не исследовалась морфология эпитаксиальных слоев  $MgO$ . 3. Данных об удачных экспериментах по выращиванию из паровой фазы монокристаллов и эпитаксиальных слоев чистых  $CaO$  и  $SrO$  в литературе не имеются.

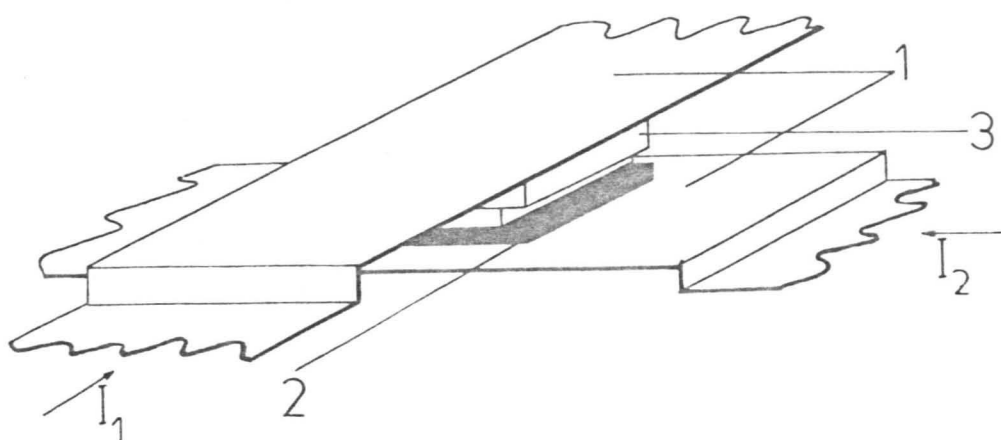
## 1.2. Методика эксперимента

### 1.2.1. Выбор конструкции реактора и методика выращивания

К конструкции реактора были предъявлены весьма жесткие требования: 1. Химическая стойкость по отношению к газообразным галогенам и галогенидам (с учетом к склонности  $\text{CaX}_2$  при повышенных температурах реагировать с кварцевым стеклом и образовывать соединения [27]). 2. Максимально исключить попадание в растущих слоях примесей от конструктивных частей реактора. 3. Обеспечить высокую эффективность процесса, не смотря на большие энергии образования соответствующих окислов и ничтожно малые упругости паров галогенидов кальция и стронция.

В работах [50, 51] нами показано, что этим требованиям хорошо соответствует система малого зазора с горячей зоной роста в холодном кварцевом реакторе. Большинство опытов выращивания проведено на установке аналогичной [44], (рис. 1.1), с нагреваемыми переменным током платиновыми нагревателями. Важным достоинством выбранной конструкции следует считать ее малую инерционность, которая превосходит даже соответствующие характеристики ростовых систем с индукционным нагревом. Последнее качество важно для получения закаленных кристаллов непосредственно после цикла роста (например, при создании  $\{\text{Li}\}^{\circ}$  центров в  $\text{MgO}$ ). Установка позволяла работать до температур 1570К, поддерживая разность температур между источником и подложкой от 5 до 50К с точностью  $\pm 5\text{К}$ . Температура измерялась платина-платино родиевыми термопарами или радиационным пирометром ОППИР-017. Точность определения разности температур между источником и подложкой в диапазоне 1270-1570К составляла в среднем 0,5%. Давление в сис-





Р и с. I.I. Фрагмент реактора малого зазора с резистивным нагревом.

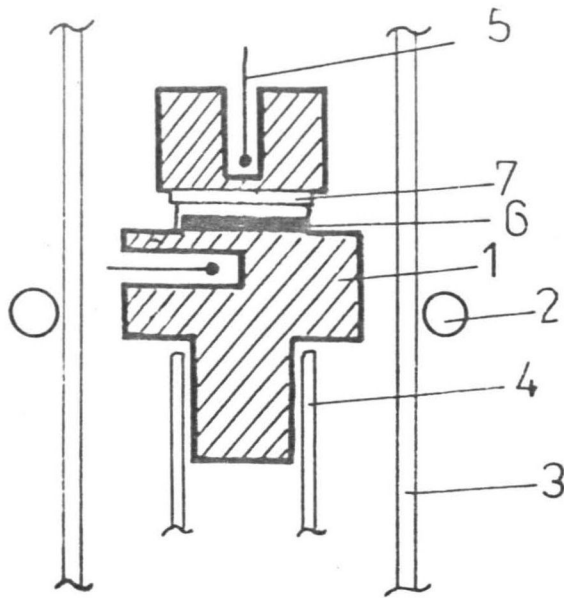
I - Pt нагреватели; 2 - поликристаллический источник;  
3 - подложка.

теме измерялось ртутным манометром со средней точностью 5% и варьировалось от  $2 \cdot 10^2$  до  $1,3 \cdot 10^4$  Па. Часть опытов проводилась также в реакторе с индукционным нагревом (рис. 1.2), позволяющем в случае нагревателей из  $\text{MoSi}_2$  достигать температуры

1900К. Аналогичная конструкция реактора применена в [52] для гетероэпитаксии  $\text{ZnS}$  на  $\text{GaP}$  в малом зазоре. Точность поддержания и определения температуры в реакторе с индукционным нагревом в среднем составляла 1-2%. На рис. 1.3 показана газораспределительная система и общая схема установки.

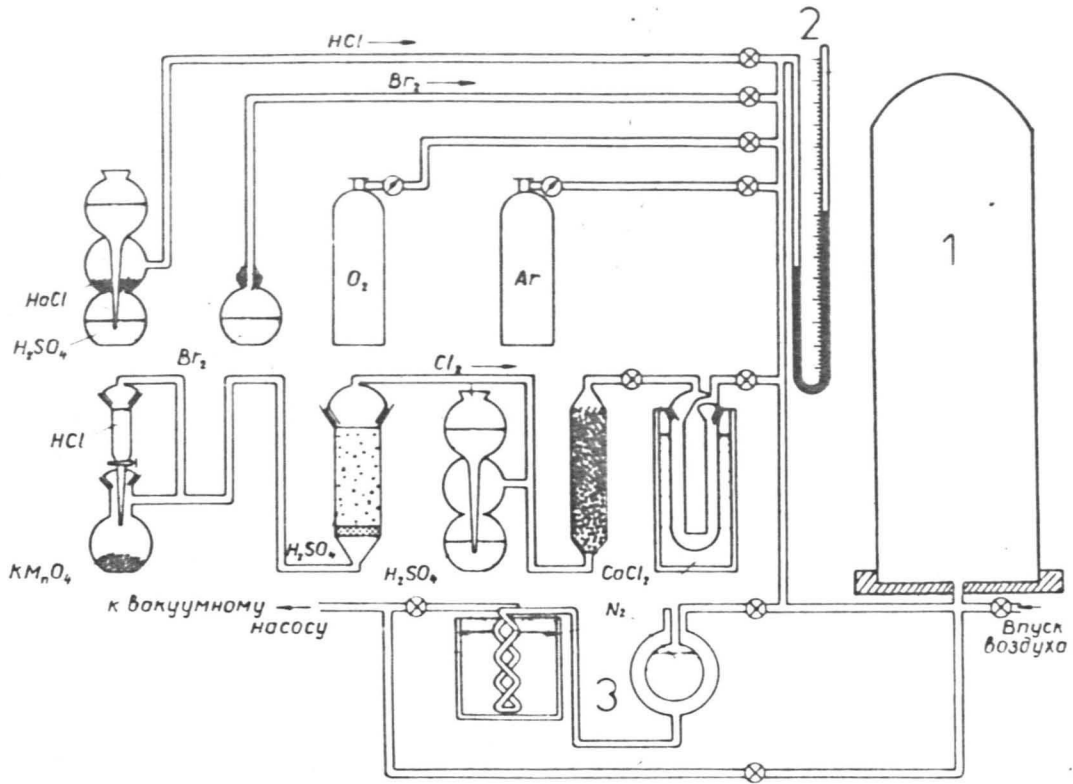
Источником служили прессованные поликристаллические таблетки  $\text{MgO}$ , которые перед началом опыта тщательно отжигались в вакууме 0,1-1 Па при температуре 1470К. Из таблеток при этом частично удалялась вода, легколетучие примеси, происходила минерализация, а в случае  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  также происходило кальцинирование карбонатов. На необходимость длительного отжига, обусловленную трудностью десорбции воды [20], указывала зависимость скорости переноса от температуры и продолжительности предварительной обработки источников. Так с неотожженных источников скорость роста на 30-50% больше, при этом наблюдалась повышенная неоднородность слоев и плотность дислокаций. Отдельные эксперименты по выращиванию  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  проводились также в присутствии инертной атмосферы  $\text{Ar}$  или  $\text{N}_2$ .

В качестве сырья использовались порошки марки:  $\text{MgO}$  - ос.ч. II-2,  $\text{CaO}$  - ос.ч. 6-2,  $\text{SrCO}_3$  ос.ч. 6-2. В качестве транспортных агентов применялись  $\text{Br}_2$  марки хч;  $\text{Cl}_2$  получали реакцией между соляной кислотой марки ос.ч. 6-2 и  $\text{KMnO}_4$  марки чда;  $\text{HCl}$  получали реакцией между серной кислотой марки ос.ч. 6-2 и  $\text{NaCl}$  марки ос.ч. 6-4. Как  $\text{HCl}$ , так и  $\text{Cl}_2$  сушились от воды концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и пропускались через колонку с  $\text{CaCl}_2$  (безводный). Хлор перед употреблением вымораживался.



и с. I.2. Индукционно нагреваемый малый зазор.

- нагреватели ( $\text{MoSi}_2$ ); 2 - индуктор; 3 - кварцевая труба;
- подставка; 5 - термопара; 6 - источник; 7 - подложка.



Р и с. 1.3. Газораспределительная система и общая схема установки для выращивания эпитаксиальных слоев.

1 - реакционный объем; 2 - ртутный манометр; 3 - азотные ловушки.

### 1.2.2. Полирующие и селективные травители для плоскостей (001) окислов ШЗМ

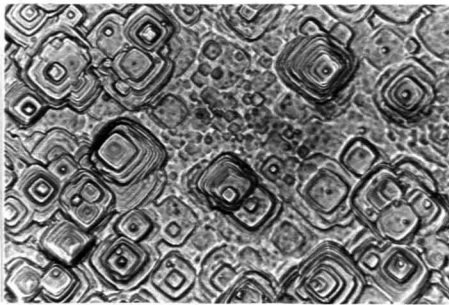
В литературе подробно исследованы как полирующие [53, 54], так и дислокационные [54-56] травители для монокристаллов  $MgO$ . Данные по химическому травлению  $CaO$  и  $SrO$  отсутствуют. Однако на практике оказалось, что для них обработки с хорошим успехом применимы составы, отработанные для  $MgO$ .

Химическое травление в данной работе применялось для:

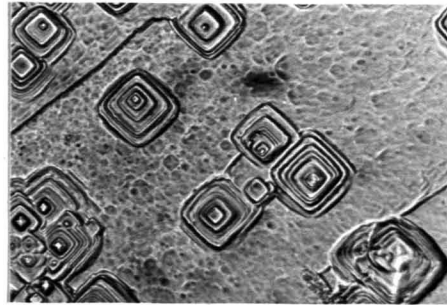
1. -полирования сколов (001)  $MgO$  подложек; 2. -полирования поверхностей (001)  $MgO$ ,  $CaO$  и  $SrO$  перед выявлением плотности дислокаций; 3. -полирования в форсированном режиме для снятия материала слоев с подложек; 4. -определения плотности дислокаций.

Наилучшим полирующим составом травителя для сколов (001)  $MgO$  оказалась смесь  $H_3PO_4-H_2SO_4-H_2O$ , содержащая 67 вес.%  $H_3PO_4$  и 0,3 вес.% концентрированной  $H_2SO_4$  [53]. Травление проводилось в фторопластовом сосуде объемом 200 мл при температуре  $393 \pm 1K$  в течении 5-10 минут. После полирования образцы полоскались в кипящей  $H_2O$ , холодной  $H_2O$  и чистом этаноле. Эффект полирования менее выражен при обработке поверхностей с сильно развитой морфологией, например, вицинальных граней роста  $MgO$ .

Плотность дислокаций на (001)  $MgO$  определялась смесью концентрированного хлористого аммония и серной кислоты в объемном соотношении 2:1 [22]. Дислокационное травление проводилось при комнатной температуре от 2 до 5 минут. Типичные картины дислокационного травления  $MgO$  представлены на рис. 1.4.



а



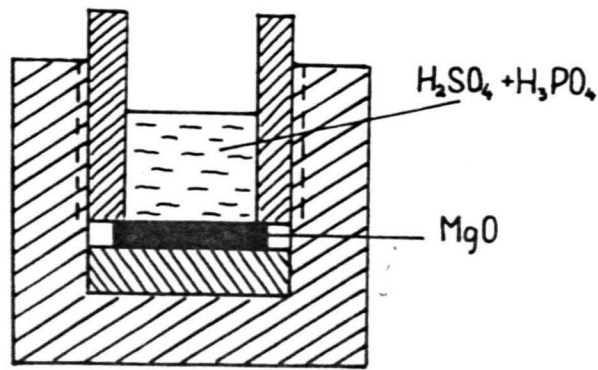
б

Р и с. I.4. Картины дислокационного травления, подложка (001) MgO , x 600 - а; гомоэпитаксиальный слой (001) MgO , x 600 - б.

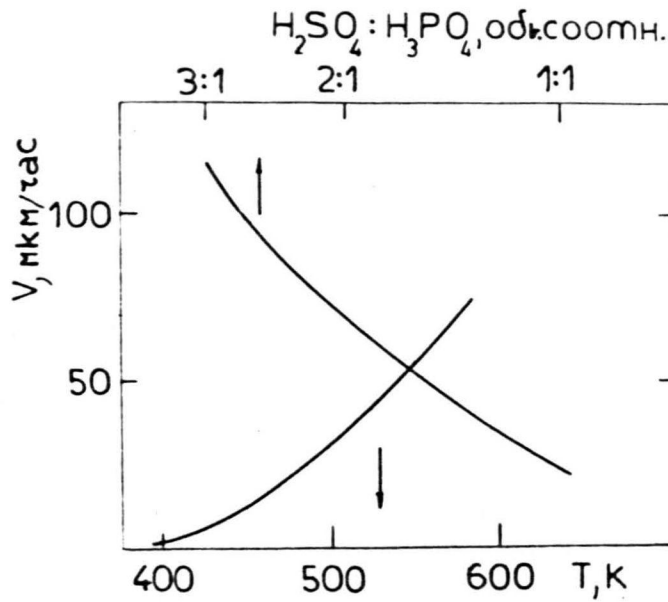
### 1.2.3. Определение химического состава слоев

Химический состав чистых и легированных эпитаксиальных слоев определялся методом атомно эмиссионной спектроскопии в дуговом разряде. Перед анализом слои стравливались с подложек в смеси  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$  марки ос.ч. Подложка защищалась химически стойким лаком или защитным фторопластовым держателем (рис. 1.5, а). Оба метода имеют недостатки. Лак при длительном травлении отслаивается, в нем образуются проколы. При температурах выше 470К наблюдается растворение лака в кислоте. Работая с фторопластовым держателем, нельзя обеспечить равномерное травление по глубине, так как на краях защитного кольца обнаруживаются тени. На рис. 1.5, б показана зависимость скорости травления от температуры и объемного соотношения компонентов травителя. На практике для форсированного травления применялись составы травителя и режимы, позволяющие достичь скоростей травления 60-100 мкм/час.

Для спектрального анализа количество стравленного вещества определялось взвешиванием остатков подложки. Использованная же кислота смешивалась со спектрально чистым углем, помещалась в платиновом тигле и испарялась при 725К. Остаток угля подвергался спектральному анализу. Спектральному анализу подвергалось также смесь чистых кислот травителя (табл. 1.2). Абсолютная величина ошибки спектрально определенной концентрации примеси уменьшается с ростом толщины эпитаксиального слоя. С другой стороны, с ростом толщины слоя увеличивается неравномерность распределения концентрации по глубине [57]. Для слоев средней толщины (~30 мкм) относительная ошибка при определении химического состава составляет в среднем 30%.



а



б

Р и с. I.5. Конструкция реактора для травли слоев с подложек - а; зависимость скорости травления от температуры (объемное соотношение кислот  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$  2:1) и объемного соотношения компонентов ( $T=573$  К).



Таблица I.2

Химический состав эпитаксиальных слоев, материалов источников и смеси кислот, применяемой для травления (ат. доли)

Элемент	Источник MgO	Эпитаксиальный слой MgO (Br <sub>2</sub> )	Источник CaO	Эпитаксиальный слой CaO (Br <sub>2</sub> )	Слой CaO на Pt (Br <sub>2</sub> )	Монокристаллики CaO (I <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Al	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>
Si	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
Mg	основ- ной	основ- ной	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>
Ca	10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	основ- ной	основ- ной	основ- ной	основ- ной	10 <sup>-4</sup>
Mn	5·10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	не обна- ружено	не обна- ружено	5·10 <sup>-5</sup>	не обна- ружено
Fe	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
Pt	не обна- ружено	не обна- ружено	не обна- ружено	не обна- ружено	не обна- ружено	не обна- ружено	не обна- ружено
Cu	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	не обна- ружено
Mo	не обна- ружено	не обна- ружено	не обна- ружено	не обна- ружено	не обна- ружено	10 <sup>-3</sup>	не обна- ружено

### 1.3. Термохимический анализ условий химического транспорта окислов ЩЗМ

Определение оптимальных условий выращивания монокристаллов - сложная комплексная задача, требующая как теоретических, так и экспериментальных исследований. Первым этапом при этом, как правило, является термохимический анализ и определение равновесного газового состава в исследуемой системе. Необходимость в применении средств термодинамики для рассмотрения закономерностей гетерогенных систем связана с их большой практической важностью. Тем не менее предварительная теоретическая оценка исходных технологических параметров процессов часто недостаточно надежна. Причиной этого является то, что при отсутствии достоверных исходных термодинамических данных приходится значительно упрощать модель реальных процессов.

Интерес к средствам термодинамического анализа при изучении осаждения из газовой фазы особенно возрос после опубликования работы [39], дающей методику количественного рассмотрения простейших систем, в которых перенос вещества обусловлен протеканием одной реакции. Этот подход был в дальнейшем усовершенствован для осаждения соединений [58] и осаждения однокомпонентных веществ в процессах с любым числом реакций [59]. В настоящее время существуют два варианта анализа сложных газотранспортных систем:

1. -метод транспортных поточных функций [60-62], оперирующий минимизацией свободной энергии рассматриваемой системы в целом;
2. - определение газового состава решением системы уравнений, включающей константы равновесий независимых реакций и уравнения материального баланса. Последний подход наиболее полно разработан для анализа условий переноса полупроводниковых соединений в

проточных реакторах и подробно изложен в обзорах [63, 64].

Термодинамический анализ сложных оксидных систем при осаждении из паровой фазы в литературе встречается более редко. При этом авторы часто ограничиваются лишь качественными оценками [22, 28, 29, 65]. Термодинамический аппарат для анализа закономерностей переноса окислов в системе малом зазоре применен в работах [26, 43, 66, 67]. Наиболее последовательный анализ проведен автором для определения химического состава газовой фазы при переносе  $w/O_2$  галогенами [67].

Если скорость роста лимитируется диффузией в газовой фазе, целью термодинамического анализа является определение скоростей потока газообразных компонентов [39, 59], и анализ температурных зависимостей равновесного газового состава является лишь промежуточным этапом, позволяющим в ряде случаев (см., напр., [67]) целесообразно упростить модель процесса.

Исходя из литературных данных термодинамических констант (табл. I.3) и общих представлений об эффективности химического транспорта [39, 28, 29], для галогенидного переноса  $MgO$  применимы 3 агента:  $Cl_2$ ,  $HCl$  и  $Br_2$ . Сперва необходимо определить число газообразных компонентов, подлежащих рассмотрению. Формально для системы  $Mg-O-Br$  в газовой фазе необходимо учитывать 6 компонентов -  $MgBr_2$ ,  $MgBr$ ,  $MgOBr$ ,  $O_2$ ,  $Br_2$ ,  $Br$ . Термодинамические константы газообразных  $MgBr$  и  $MgOBr$  нами в литературе не найдены. Из сравнения значений констант равновесия реакций 1 и 2 в табл. I.4 следует, что в замкнутом реакторе при температуре 1500 К равновесное давление  $MgCl$  приблизительно на 5 порядков меньше давления  $MgCl_2$ . С учетом однотипности соединений  $MgCl$  и  $MgBr$  [68, 69] число рассматриваемых компонентов в системе  $Mg-O-Br$  уменьшается до четырех. Тогда по правилу фаз Гиббса система независимых уравнений для квазизамкну-

Таблица I.3

Термодинамические константы веществ

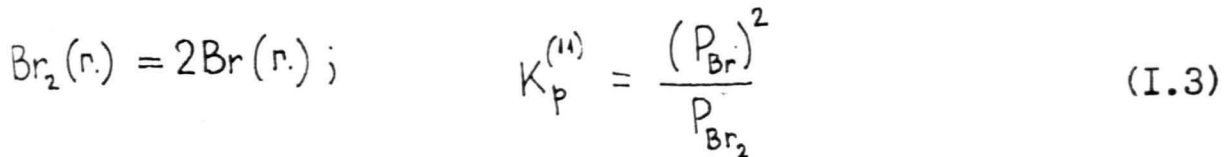
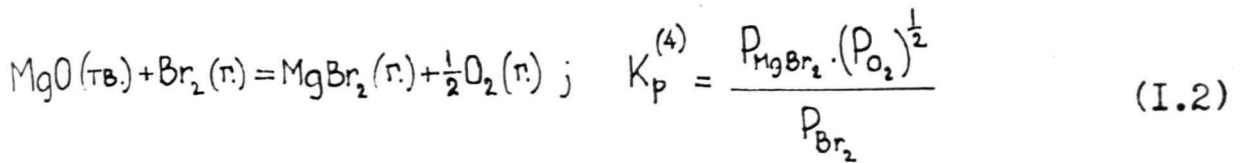
Соединение, элемент	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$S_{298}^{\circ}$ , $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Литература
BeO (тв.)	-143,1	3,378	[70]
MgO (тв.)	-143,700	6,440	[70]
CaO (тв.)	-151,790	9,500	[70]
SrO (тв.)	-144,44	13,0	[70]
Li <sub>2</sub> O (тв.)	-143,1	9,056	[70]
LiCl (т.)	-46,788	50,864	[70]
BeCl <sub>2</sub> (т.)	-86,100	60,26	[70]
MgBr <sub>2</sub> (т.)	-73	66*	[71]
MgCl <sub>2</sub> (т.)	-95,850	64,873	[70]
	-100	61,49	[71]
MgCl (т.)	-10,400	55,760	[70]
CaBr <sub>2</sub> (т.)	-95	74,4	[71]
		69,6*	
CaCl <sub>2</sub> (т.)	-112,7	69,3	[72]
SrBr <sub>2</sub> (т.)	-97	72*	
HCl (т.)	-22,062	44,646	[70]
Cl <sub>2</sub> (т.)	0	53,288	[70]
Br <sub>2</sub> (т.)	7,387	58,641	[70]
O <sub>2</sub> (т.)	0	49,003	[70]
H <sub>2</sub> O (т.)	-57,796	45,106	[70]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв.)	-260,3	20,31	[70]
GaBr (т.)	-22,7	57,4	[73]
GaBr <sub>3</sub> (т.)	-123,1	83,68	[73]

\* - оценено по [68]

Константы равновесия реакций

№ п.п.	Реакция	$\lg K_p$ (атм)
I	$MgO(тв.) + Cl_2(г.) = MgCl_2(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.)$	$-\frac{10,46 \cdot 10^3}{T} + 5,46$
2	$MgO(тв.) + \frac{1}{2}Cl_2(г.) = MgCl(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.)$	$-\frac{29,14 \cdot 10^3}{T} + 10,41$
3	$MgO(тв.) + 2HCl(г.) = MgCl_2(г.) + H_2O(г.)$	$-\frac{7,47 \cdot 10^3}{T} + 3,11$
4	$MgO(тв.) + Br_2(г.) = MgBr_2(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.)$	$-\frac{13,84 \cdot 10^3}{T} + 5,57$
5	$CaO(тв.) + Br_2(г.) = CaBr_2(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.)$	$-\frac{10,80 \cdot 10^3}{T} + 5,46$
6	$SrO(тв.) + Br_2(г.) = SrBr_2(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.)$	$-\frac{8,75 \cdot 10^3}{T} + 5,46$
7	$BeO(тв.) + Cl_2(г.) = BeCl_2(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.)$	$-\frac{12,46 \cdot 10^3}{T} + 6,14$
8	$Li_2O(тв.) + Cl_2(г.) = 2LiCl(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.)$	$-\frac{10,96 \cdot 10^3}{T} + 13,97$
9	$Ga_2O_3(тв.) + 3Br_2(г.) = 2GaBr_3(г.) + \frac{3}{2}O_2(г.)$	$+\frac{1,76 \cdot 10^3}{T} + 9,76$
I0	$Ga_2O_3(тв.) + Br_2(г.) = 2GaBr(г.) + \frac{3}{2}O_2(г.)$	$-\frac{34,46 \cdot 10^3}{T} + 10,16$
II	$Br_2(г.) = 2Br(г.)$	$-\frac{10,03 \cdot 10^3}{T} + 0,528 \lg T -$
		$- 0,018 \cdot 10^{-3} T + 3,964 [74]$

того реакционного объема [64] будет задаваться двумя независи-  
мыми химическими равновесиями



уравнением материального баланса

$$P_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} P_{\text{MgBr}_2} \quad (\text{I.4})$$

и условием сохранения исходного количества транспортного аген-  
та

$$P_{\text{Br}_2}^0 = P_{\text{Br}_2} + P_{\text{MgBr}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{Br}} \quad (\text{I.5})$$

Парциальные давления газообразных компонентов, необходимые для определения скоростей потока, рассматриваемых в параграфе I.4., определялись численным решением на ЭВМ системы уравнений, состоящей из констант равновесия  $K_p^{(4)}$  (I.2),  $K_p^{(11)}$  (I.3) (табл. I.4) и уравнений (I.4), (I.5). Расчет газового состава системы Mg-O-Cl более прост, так как отпадает необходимость рассмотрения диссоциации хлора [74]. При анализе системы Mg-O-Cl-H трудность представляет формулировка условия сохранения исходного количества транспортного агента (типа I.5). Присутствие водорода в реакторе не позволяет считать его замкнутым объемом. Так как системы с присутствием Cl<sub>2</sub> в газовой фазе при приготовлении образцов для оптических исследований менее эффективны, чем бромидные (по данным [48] и нашим оценкам концентрация встроенного в слои хлора 5-10 раз превышает концентрацию встроенного брома) детальный анализ равновесного газового состава для переноса с хлористым водородом опустим.

При выращивании  $\text{CaO}$  и тем более  $\text{SrO}$  методом химических транспортных реакций исходное давление транспортного агента ограничено небольшой упругостью паров галогенидов  $\text{Ca}$  и  $\text{Sr}$  [71]. Наиболее подходящим транспортным агентом галогеном в обоих случаях является бром, однако, кроме равновесных парциальных давлений газообразных компонентов необходимо рассчитывать также границы предельно допустимого исходного давления  $\text{Br}_2$  в зависимости от температуры. Если равновесное давление  $\text{CaBr}_2$  (величина которого в замкнутом объеме определяется температурой и исходным давлением транспортного агента) в системе превышает давление насыщенного пара  $\text{CaBr}_2$  при данной температуре, в реакторе должна появляться вторая конденсированная фаза. При отсутствии других газообразных соединений кальция в системе химический транспорт  $\text{CaO}$  невозможен [39, 63]. Низкое исходное давление транспортного агента требует пересмотра вопроса о квазизамкнутости реакционного объема. Для системы  $\text{Mg-O-Br}$  условие замкнутости можно проверить чисто экспериментально по взаимной морфологии источника и подложки при переносе монокристалл-монокристалл. Установлено, что реакционный объем можно считать квазизамкнутым во всем рассматриваемом интервале температур при исходных давлениях транспортных агентов от  $6 \cdot 10^2$  до  $6 \cdot 10^3$  Па. При пониженных давлениях необходимо учитывать возможность частичного обмена между реакционным объемом и окружающей средой, так как даже из общих представлений о зависимости среднего коэффициента диффузии от давления и температуры [39] следует, что коэффициент диффузии растет обратно пропорционально общему давлению.

Отсутствие количественных критериев позволяет рассматривать только предельные случаи: замкнутый объем и открытый реактор. Предельно допустимое исходное давление транспортного

агента в замкнутом объеме определяется сопоставлением данных температурной зависимости давлений насыщенных паров галогенидов [71] с равновесными значениями давлений  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{SrBr}_2$ , рассчитанными по вышеупомянутой методике. Для открытого объема необходима модель. Было принято, что в таком объеме выполняются условия равновесия, однако давление транспортного агента является постоянной величиной. Тогда условие сохранения транспортного агента вместо I.5 принимает вид

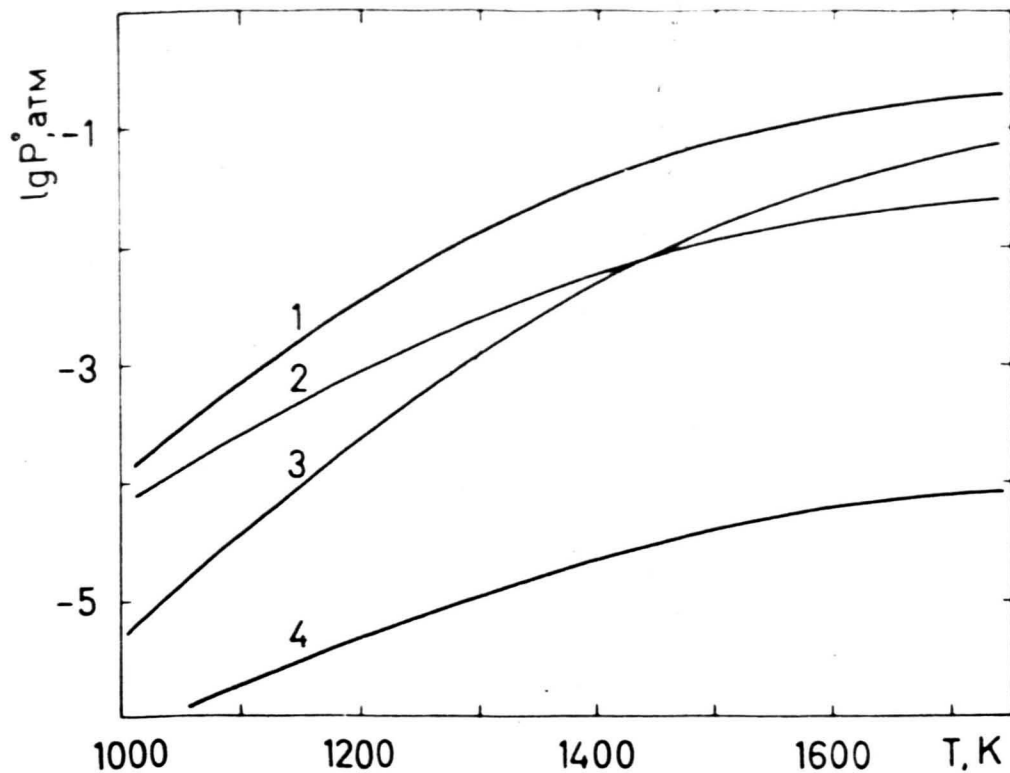
$$P_{\text{Br}}^{\circ} = P_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} \left( K_p^{(11)} P_{\text{Br}_2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{I.6})$$

где  $K_p^{(11)}$  константа равновесия реакции диссоциации брома. Предельно допустимое исходное давление транспортного агента в открытом объеме можно определить с помощью уравнений типа I.2, I.3 и I.4 для галогенидов Ca и Sr, уравнения I.6 и данных о давлении насыщенных паров  $\text{CaBr}_2$  и  $\text{SrBr}_2$  [71]. Результаты расчетов представлены на рис. I.6. Химический транспорт  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  с бромом осуществим только для исходных давлений транспортного агента соответствующих точкам из областей под соответствующими кривыми на рис. I.6.

#### I.4. Определение скорости переноса $\text{MgO}$ и $\text{CaO}$ в малом зазоре

При строгой постановке задачи массообмен в случае транспортных реакций следует рассматривать как неизотермическую конвективную многокомпонентную диффузию в химически реагирующем газе [75, 76]. Общие дифференциальные уравнения массообмена с учетом всех этих факторов получены еще в прошлом веке Максвел-





Р и с. I.6. Границы предельного допустимого исходного давления  $P_0$  в зависимости от температуры.

I,2 - перенос  $\text{CaO}$  ; 3,4 - перенос  $\text{SrO}$  ; I,3 - в закрытом и 2,4 - в открытом объеме.

лом и Стефаном. Массоперенос  $i$ -той компоненты, тогда дается векторным уравнением [76]

$$q_{Vi} = -\frac{D_i}{RT} \nabla p_i + \bar{U} \frac{P}{RT} + \frac{D_i P_z \cdot K_T}{RT^2} \nabla T, \quad (I.7)$$

где первый член учитывает многокомпонентную диффузию, второй - конвекцию, третий - термодиффузию. Точное решение уравнений существует только в простейших случаях. На практике стремятся упростить эту систему уравнений применительно к реальному типу реактора и специфическим условиям проведения процессов. С учетом относительной простоты газовых фаз исследуемых нами систем (во всех случаях с хорошим приближением можно оперировать моделью одной, двух реакций), удобно пользоваться представлениями о массообмене, развитыми в работе [76], авторы которой упростили уравнение I.7 применительно к малому зазору: 1. массообмен идет между двумя плоскопараллельными пластинами с малым зазором; это позволяет отказаться от использования векторных величин; 2. малый зазор характеризуется малым температурным перепадом между источником и осадком, что дает возможность пользоваться средним значением температуры, а распределение температуры считать линейным; 3. если процесс проводят в среде сильно разбавленной водородом, то коэффициенты диффузии по Уилку [76] можно заменить бинарными коэффициентами диффузии рассматриваемых реагентов в водороде. В наших системах в качестве растворителя выступает атомарный бром. При рассмотрении массообмена в замкнутом объеме необходимо учитывать также конвекцию [77]. Однако вклад конвективных потоков при малых давлениях незначителен [28, 39]. Об отсутствии вклада конвекции можно судить по одинаковой скорости роста слоев, расположенных как над, так и под источником.

Следовательно, для малого зазора вместо точного уравнения

(I.7) можно пользоваться приближенным скалярным уравнением

$$q_i = - \frac{D_{i0}}{RT} \frac{dP_i}{dx} + \frac{k_{Ti}}{RT^2} \frac{P_{\Sigma} D_{i0}}{\delta} \frac{\Delta T}{\delta} \quad (I.8)$$

Вклад термодиффузии в общем потоке  $i$ -того компонента (второй член в выражении (I.8) более подробно анализируется во второй главе при рассмотрении массообмена при легировании эпитаксиальных слоев. Там же показано, что для переноса чистых окислов ЩЗМ вклад термодиффузии не превышает 1-5% и им можно пренебрегать. Расчет бинарных коэффициентов диффузии с помощью точных выражений молекулярно кинетической теории газов нецелесообразен ввиду оценочного характера термодинамических констант [28, 29, 59]. Если бинарные коэффициенты диффузии заменить средней величиной

$$D_{i0} = D_0 \frac{P_{\Sigma}^{\circ}}{P_{\Sigma}} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1,8} \quad (I.9)$$

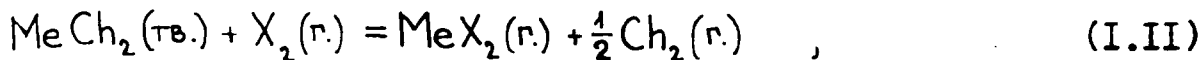
где  $D_0 = 0,1 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [39], скорость диффузионного переноса определяется из выражения [39, 51]

$$V = \frac{0,12 \Delta P_{MgBr_2} \cdot T^{0,8} \cdot t \cdot s}{l \cdot P_{\Sigma}} \quad (I.10)$$

где  $\Delta P_{MgBr_2}$  - разность парциальных давлений  $MgBr_2$  в зонах источника и роста;  $P_{\Sigma}$  - суммарное давление;  $s$  - сечение диффузионного потока,  $\text{см}^2$ ,  $l$  - расстояние между источником и подложкой,  $\text{см}$ ;  $t$  - время, мин. Аналогичное выражение можно получить для потока  $\text{CaO}$ , оно отличается от (I.10) только численным множителем.

Следует подчеркнуть заметные отличия в имеющихся литературных данных о стандартных энтальпиях и энтропиях образования газообразных галогенидов ЩЗМ (см.табл. I.3). Так положения максимумов в рассчитанной диффузионной скорости переноса  $MgO$  с  $\text{Cl}_2$  в качестве транспортного агента смещены на 393 К при использовании для определения  $\Delta S_{298}^{\circ}$  реакции данных [70] и [29]

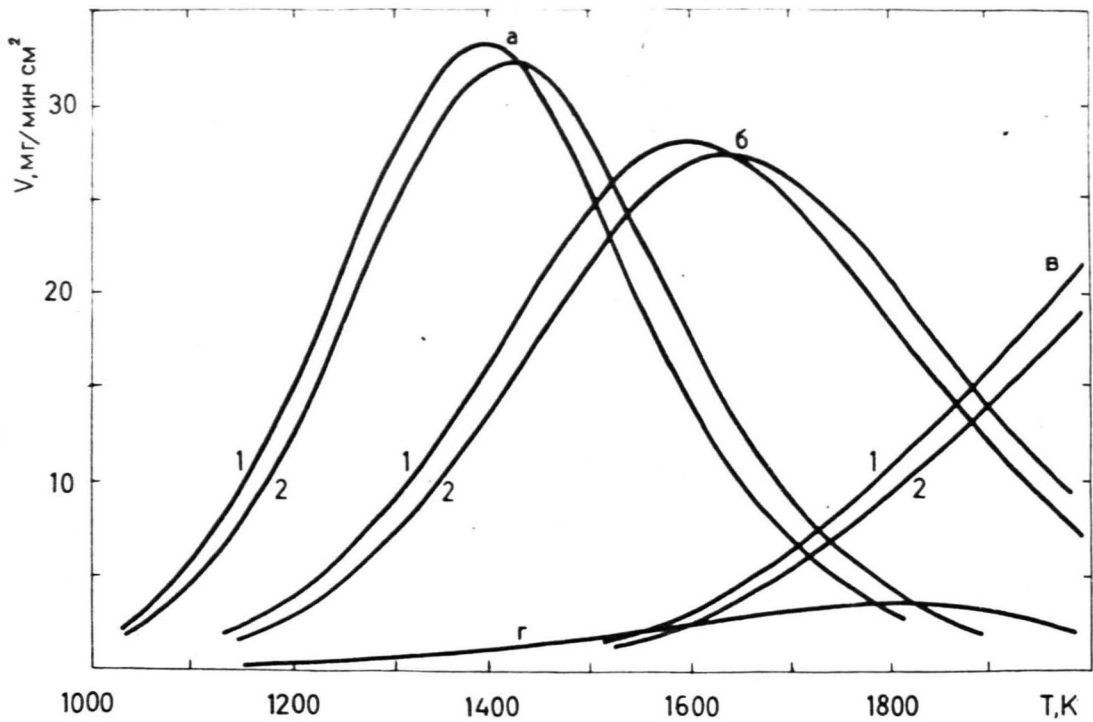
соответственно (рис. I.7). В последней работе на базе набора экспериментальных данных показано, что для реакций



т.е. когда число молей газообразных компонентов реакции меняется с I на I,5, независимо от конкретного вида галогена  $\text{X}_2$  и халькогенида  $\text{MeCh}_2$ , изменение энтропии реакции (I.I0) -  $\Delta S_{298}^\circ$ , в среднем составляет 25 кал/моль·град. Примерно такая же величина энтропии реакции I (табл. I.4) следует из термодинамических функций [71]. Как этот результат, так и факт, что экспериментальное выращивание слоев  $\text{MgO}$  посредством  $\text{Br}_2$  осуществимо только при температурах, превышающих 1450К, указывает, что значение стандартной энтропии  $\text{MgCl}_2$  в [70] завышено и изменение энтропии для реакций окислов ЦЗМ с галогенами порядка 25 кал/моль·град [29].

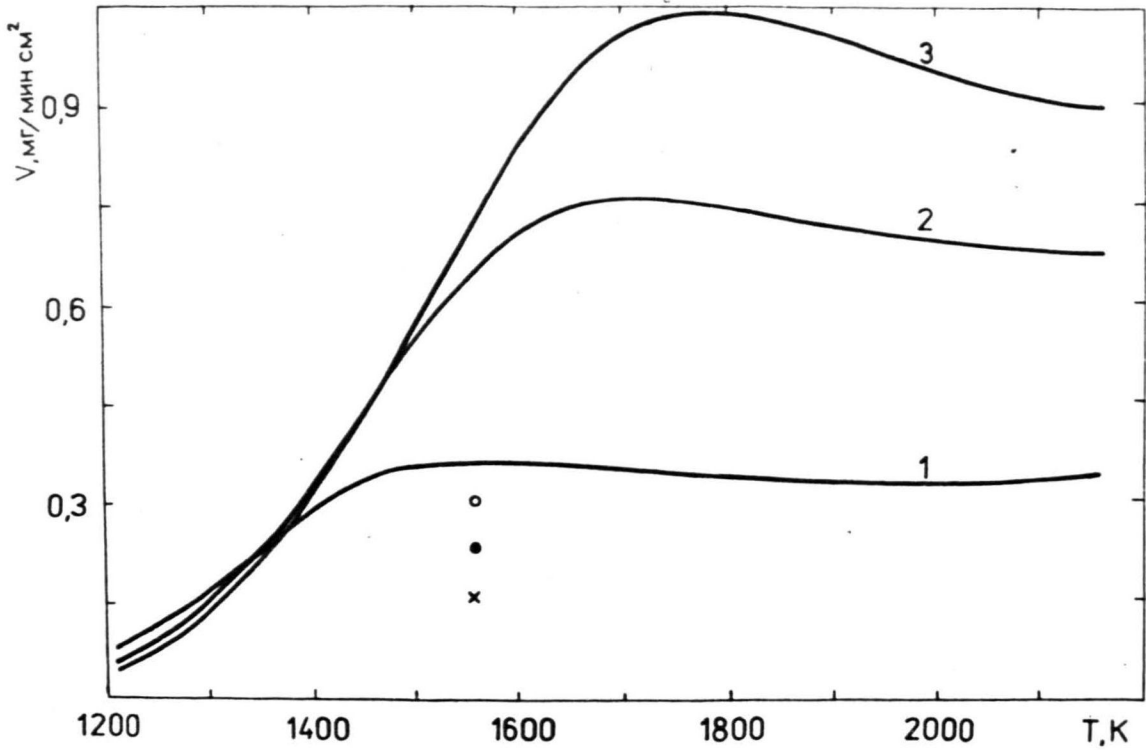
Рассчитанные диффузионные скорости переноса  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  с бромом в качестве транспортного агента в зависимости от температуры показаны на рис. I.8 и I.9, соответственно. На рисунках отмечены также и экспериментальные точки. Снятию четких характеристик мешает конструктивные ограничения выбранного реактора (тип I) и специфика рассматриваемых систем. Реально исследовать зависимость скорости роста от средней температуры удается только в узком интервале температур 1370-1500К, при этом имеется сильный разброс точек, обусловленный неоднозначностью разности температур. На рис. I.I0 представлена экспериментально найденная скорость роста  $\text{MgO}$  в зависимости от исходного давления транспортных агентов при постоянной разности температур и средней температуре.

Набор экспериментальных зависимостей скорости переноса в зависимости от температуры и исходного давления транспортного

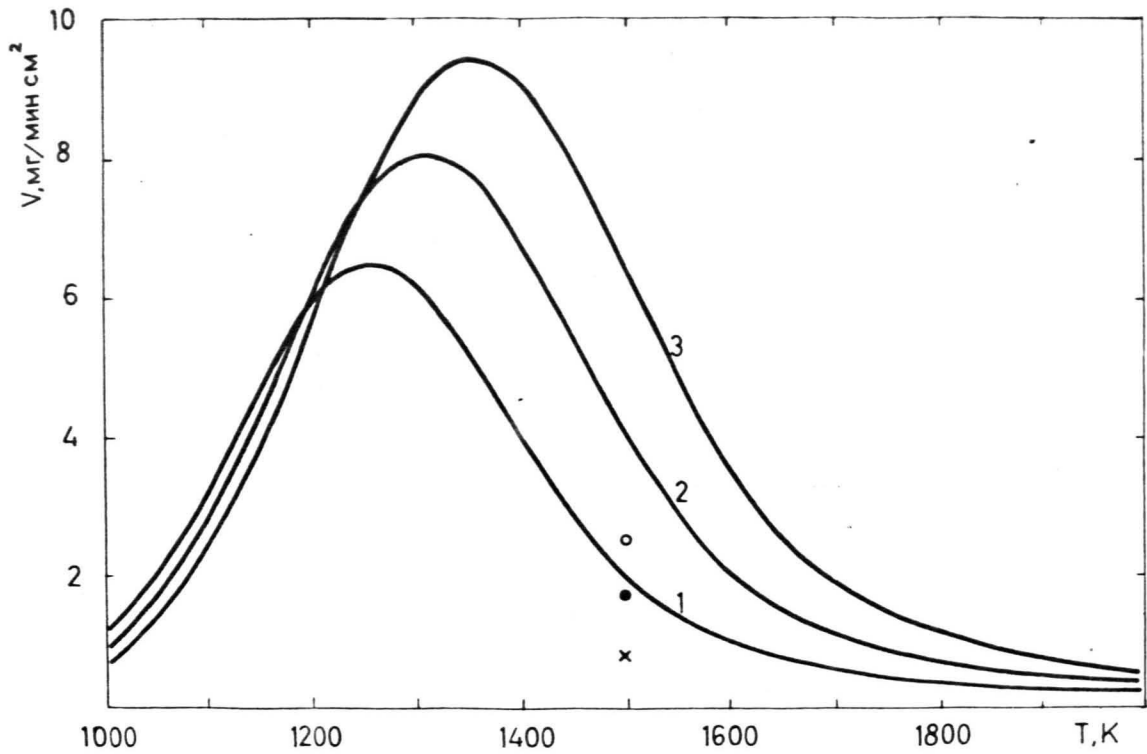


Р и с. I.7. Рассчитанная диффузионная скорость переноса  $\text{MgO}$  в зависимости от температуры при разности температур  $T=20 \text{ K}$  и расстоянии между источником и подложкой  $l=0,5 \text{ мм}$  с различными транспортными агентами:

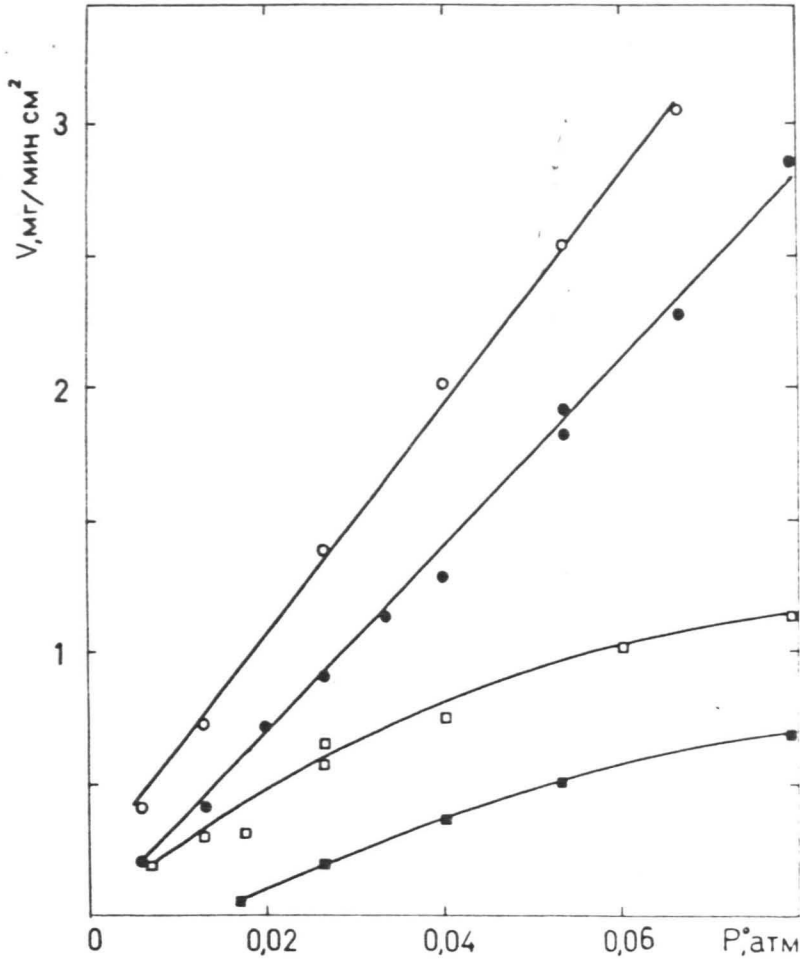
а -  $\text{Cl}_2$  ( $\Delta S^\circ = 29,6 \text{ кал/моль град}$ ); б -  $\text{Cl}_2$  ( $\Delta S^\circ = 25 \text{ кал/моль град}$ ); в -  $\text{Br}_2$  (пренебрегая диссоциацией); г -  $\text{HCl}$ .  
Исходное давление транспортного агента: 1 -  $5 \cdot 10^3 \text{ Па}$ ;  
2 -  $1 \cdot 10^4 \text{ Па}$ .



Р и с. 1.8. Рассчитанная диффузионная скорость переноса  $MgO$  в зависимости от температуры при  $\Delta T = 20$  К и  $l = 0,5$  мм с бромом.  
1 -  $P_{Br_2}^{\circ} = 1 \cdot 10^3$  Па; 2 -  $P_{Br_2}^{\circ} = 5 \cdot 10^3$  Па; 3 -  $P_{Br_2}^{\circ} = 1 \cdot 10^4$  Па;  
x, o, o - экспериментальные точки при соответствующих давлениях.



Р и с. 1.9. Рассчитанная диффузионная скорость переноса  $CaO$  в зависимости от температуры при  $\Delta T=20$  К и  $l=0,5$  мм с бромом.  
1 -  $P_{Br_2}^{\circ} = 1 \cdot 10^3$  Па; 2 -  $P_{Br_2}^{\circ} = 5 \cdot 10^3$  Па; 3 -  $P_{Br_2}^{\circ} = 1 \cdot 10^4$  Па;  
x, o, o - экспериментальные точки при соответствующих давлениях.



Р и с. I.10. Скорость переноса  $\text{MgO}$  в зависимости от исходного давления транспортного агента при  $\Delta T=20 \text{ K}$  и  $l=0,5 \text{ мм}$ .  
○ -  $\text{HCl}$ ,  $T=1500 \text{ K}$ ; ● -  $\text{HCl}$ ,  $T=1400 \text{ K}$ ; □ -  $\text{Cl}_2$ ,  $T=1500 \text{ K}$ ;  
■ -  $\text{Cl}_2$ ,  $T=1400 \text{ K}$ .



агента показывает, что при всех доступных внешних параметрах процесса в реакторе I типа скорость роста слоев  $MgO$  лимитируется кинетическими факторами, как при переносе с  $HCl$ , так и с  $Cl_2$  и  $Br_2$ . Во-первых, реакция переноса 3 (табл. I.4) протекает без изменений мольных количеств газообразных компонентов и в случае диффузионной лимитирующей стадии скорость переноса по ней не должна зависеть от исходного давления транспортного агента [39, 67]. Линейная зависимость скорости переноса от давления (рис. I.10) не соответствует также кинетике реакции 3 (табл. I.4), требующей квадратичную зависимость. Во-вторых, экспериментально наблюдаемые скорости переноса для окислов ЩЗМ со всеми транспортными агентами ниже расчетных значений и наиболее близки "термодинамическому пределу" для транспортного агента  $HCl$ . В системе  $Mg-O-Cl-H$  величина кинетического барьера может быть значительно подавлена химической активностью водорода [78]. С последней гипотезой согласуется факт, что экспериментально наблюдаемые скорости ближе расчетным для бромидных систем (рис. I.8 и I.9), чем для хлоридных (рис. I.7 и I.10), так как нами применялся безводный хлор, но бром от следов воды не очищался. На наличие лимитирующей стадии кинетического характера указывает также увеличение примерно на 25% скорости роста слоев при переходе от монокристаллического источника к поликристаллическому. Объяснить этот факт не просто, поскольку трудно представить, что при квазиравновесном автоэпитаксиальном росте процесс лимитировался бы кинетическими ограничениями у источника, т.е. при наивысшей температуре реакционного объема. Аналогичное явление наблюдалось автором [66] при исследовании скорости роста эпитаксиальных пленок ферритов при химическом переносе в малом зазоре, но объяснения не получило. Возможно, что реальные процессы на поверхности источника существенно модифицируются большой

концентрацией хемисорбированного  $\text{OH}$  на поверхности зерен поликристаллического материала  $\text{MgO}$  (0,3-I вес % [20]).

Исходя из общих предположений относительно лимитирующих стадий в зависимости от общего давления в реакционном объеме [39, 48] и сравнивая данные по переносу  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  (рис. I.8 и I.9), можно заключить, что скорость переноса  $\text{CaO}$  также должна определяться кинетическими факторами. Однако строго обосновать это нельзя, так как область варьирования давлений и температуры для переноса  $\text{CaO}$  сужена малой упругостью паров  $\text{CaBr}_2$ .

Экспериментально выращивать слои  $\text{SrO}$  удастся только при давлениях  $\text{Br}_2^\circ \sim 100$  Па в интервале температур 1370-1500К, поэтому проводить расчет диффузионной скорости массопереноса и сравнение с экспериментом бессмысленно.

В заключении этого параграфа необходимо сделать несколько пояснительных замечаний:

1. Исследуемые системы  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr-O-Br}$  и конструкция реактора типа I неудачны с точки зрения изучения характеристик роста, однако как бромидные системы, так и реакционный объем на платиновых подогревателях в холодном реакторе являются наиболее перспективными для выращивания эпитаксиальных слоев  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  высокой чистоты с наименьшей концентрацией встроенного транспортного агента.

2. Число варьируемых параметров и ограниченные области их изменений недостаточны для однозначного установления лимитирующих стадий [79], и выводы по этой части работы скорее всего указывают на наблюдаемые тенденции.

## 1.5. Образование и морфология эпитаксиальных слоев

### 1.5.1. Переходные слои и морфология полупроводниковых пленок (обзор литературы)

Механизм роста из паровой фазы и морфология эпитаксиальных слоев  $MgO$  в литературе до сих пор не исследовались. Наиболее полно эти вопросы изучены для эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений. Из множества проблем эпитаксии полупроводниковых пленок кратко, в основном по материалам обзорных работ, рассмотрим два вопроса: 1. - начальная стадия эпитаксии и образование переходного слоя; 2. - связь морфологии с условиями роста слоев.

Многочисленными экспериментальными исследованиями показано, что в реальных условиях в большинстве случаев эпитаксии из паровой фазы наблюдается трехмерное зарождение, особенно преобладающее на сингулярных простейших плоскостях (100), (110) и (111) [80-82]. На несингулярных и вицинальных плоскостях развитая геометрия уменьшает необходимость зародышеобразования при эпитаксии. Однако даже на гранях, отклоненных от (111) и (100) на  $5-15^\circ$  для  $GaAs$  при гомоэпитаксии наблюдалось трехмерное зарождение [82]. В случае трехмерного зарождения минимальная толщина сплошного слоя может меняться от долей микрон до 10-15 мкм [83]. Однако необходимо отметить, что в особо чистых условиях гомоэпитаксии затруднения слоистому росту могут отсутствовать. Механизм зарождения и дальнейшего роста зависит от реальных условий проведения процесса и в особенности от лимитирующей стадии его [84, 85]. Авторы [84] условно рассматривают три лимитирующие скорости роста области - кинетическую, переходную и диф-

фузионную. При росте германия из паровой фазе в кинетических условиях поверхностью роста является вицинальная грань, слабо отклоненная от (111). Рост осуществляется движением микроступеней, источником которых является пирамида на краю образца. В диффузионных условиях рост происходит движением макро и микроступеней, зарождающихся на краю подложки. В переходных условиях рост связан с развитием боковых граней большого количества пирамид, между которыми наблюдаются элементы, характерные для поверхности слоев, выращенных как в кинетических, так и диффузионных условиях.

В процессе эпитаксиального осаждения пленки на начальных стадиях происходит образование некоторого переходного слоя или точнее области между пленкой и подложкой, свойства которого отличаются как от подложки, так и от пленок [86, 87]. Факторы, вызывающие образование переходных слоев при эпитаксиальном росте пленок, можно условно разбить на три группы: влияние подложки, влияние особенностей ростовых процессов, действие изменений исходной фазы (нестационарность) [86].

Влияние подложки в основном определяется несоответствием кристаллических решеток при гетероэпитаксии или легировании гомоэпитаксиальных слоев; различием модулей упругости, обуславливающих дислокации несоответствия; несовершенством и ориентацией поверхности подложки, а также состоянием и взаимной диффузией атомов примесей.

Переходные слои, вызванные особенностями ростовых процессов, возникают при трехмерном зародышеобразовании на начальной стадии эпитаксиального роста пленок, изменении поверхностного микрорельефа пленки или коэффициента захвата примесей при росте.

Переходные слои третьего типа вызваны изменением парциальных давлений компонентов газовой смеси, изменением температуры

и концентрации легирующих и неконтролируемых примесей.

Переходные слои могут как отсутствовать в благоприятных условиях (при удачном сочетании условий газофазного травления и последующего роста [85, 87]), так и простираются на глубинах от 0,1 до 10 мкм [86]. Плотность дислокаций и концентрация примесей в эпитаксиальном слое вдали от подложки по сравнению с переходным слоем может меняться 100 или более раз. Переходные слои наблюдаются также в эпитаксиальных структурах окислов и широкощелевых полупроводников. Так в эпитаксиальных слоях  $GaN$ , выращенных методом химических транспортных реакций на сапфировых подложках [88], наблюдается переходной слой толщиной 5-6 мкм с существенно отличающимся от основного объема катодоллюминесцентными свойствами.

Предложено несколько возможностей уменьшения толщины переходных слоев [86], среди которых следует отметить прием периодического прерывания процесса осаждения [89] с целью разрушения устанавливающихся "неудачных" соотношений компонентов в газовой фазе. Метод особенно удачен для устранения эффекта автолегирования в проточных системах, но с успехом применялся нами и в методе малого зазора.

Пленка, захватывая примесь с концентрацией, соответствующей начальной стадии роста, имеет больший уровень неконтролируемого легирования. Однако распределение примесей по толщине более однородно, и переходный слой как бы размазывается по пленке.

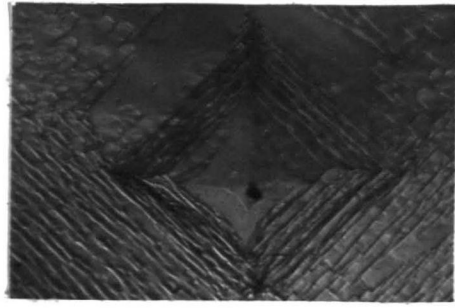
### 1.5.2. Рост, морфология и кристаллографическая структура гомоэпитаксиальных слоев $MgO$

При анализе морфологии эпитаксиальных слоев  $MgO$  уместно проводить сравнение с характеристиками слоев  $Ge$ , изученных в работе [84] и пользоваться предложенной в ней классификацией лимитирующих стадий: кинетическая, переходная и область диффузионных ограничений. На всех стадиях образования эпитаксиальных слоев  $MgO$  в стационарных условиях наблюдается рост по слоевому механизму, характеристики которого меняются в зависимости от внешних условий. В области чисто кинетических ограничений, при давлениях транспортного агента  $\sim 100$  Па, поверхность роста представляет совокупность вицинальных граней, слабо отклоненных от (100) (рис. 1.11). В диффузионных условиях рост происходит движением макро- и микроступеней, зарождающихся на грани подложки или генерируемые отдельными пирамидами роста (рис. 1.11). В переходных условиях рост связан с разрастанием большого количества тетраэдрических пирамид. Собственно рост осуществляется движением микро- и макроступеней полигонизованных спиралей роста. При этом морфология слоев, выращенных как на сколах, так и предварительно химически полированных подложках (100)  $MgO$ , идентична (рис. 1.11, в, г). Четкая огранка спиралей роста свидетельствует о "чистых" условиях роста, а также указывает, что рост осуществляется явно выраженным переходом пар-твердое без участия промежуточных фаз [90].

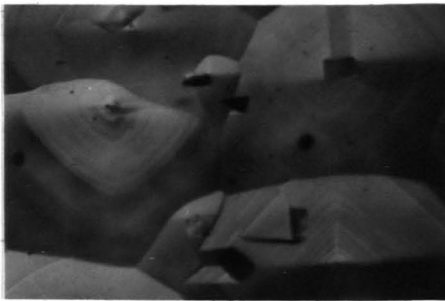
Таким образом, процесс роста гомоэпитаксиальных слоев  $MgO$  независимо от области лимитирующих стадий осуществляется слоевым механизмом. Однако представляется, что независимо от обработки поверхности (полирующее газовое травление непосредственно



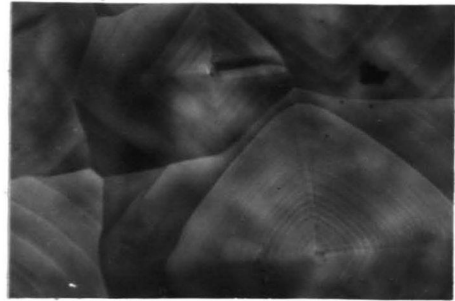
а



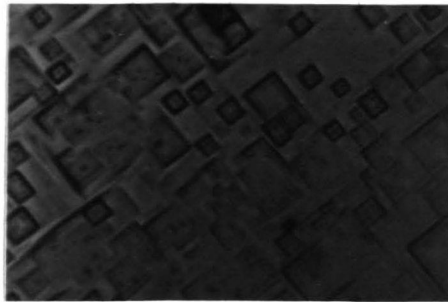
б



в



г



д

Р и с. I.II. Поверхность слоев  $MgO$ , выращенных в различных режимах.  
 $T=1400$  К,  $P_{Br_2}^{\circ} = 200$  Па,  $\times 150$  - а;  $T=1600$  К,  $P_{Br_2}^{\circ} = 3,9 \cdot 10^3$  Па,  $\times 100$  - б; на сколе  $(001) MgO$ ,  $T=1500$  К,  $P_{Br_2}^{\circ} = 2 \cdot 10^3$  Па,  $\times 100$  - в; на химически полированной грани  $(001) MgO$ ,  $T=1500$  К,  $P_{Br_2}^{\circ} = 2 \cdot 10^3$  Па,  $\times 100$  - г; эпитаксиальные микрокристаллики,  $T=1500$  К,  $P_{Br_2}^{\circ} = 2 \cdot 10^3$  Па,  $\times 100$  - д.

в реакторах неосуществима) на начальных стадиях образования эпитаксиального слоя доминирует трехмерное зарождение. Хорошим аргументом в пользу этого являются наблюдаемые колонии четко ограниченных микрокристалликов по краям сплошной пленки  $MgO$ , выращенной в переходной области (рис. I.II,д). Примененный нами малый зазор по существу является частично замкнутым реакционным объемом. Поэтому пересыщение на краях подложки меньше и рост на них происходит как бы в условиях диффузионных ограничений. Тем не менее наблюдается полицентрический рост. На первый взгляд наблюдаемое явление в условиях, когда опасения оксидных покрытий отсутствуют (выращивается монокристалл одного из наиболее стехиометрических окислов), является удивительным. Возможно, что объяснение кроется под склонностью  $MgO$  сорбировать большие количества  $OH-$  и  $CO-$  групп [20], в данном случае отравляющих микрорельеф поверхности.

Интересной особенностью гомоэпитаксии  $MgO$  является наблюдаемое уменьшение плотности дислокаций в слоях по сравнению с подложкой, независимо от области лимитирующих стадий [24, 25, 22]. В последней работе методом химических транспортных реакций получены эпитаксиальные кристаллы, плотность дислокаций в которых  $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$  по сравнению с  $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  в подложках. Хотя авторами не проведен анализ механизма роста, судья по параметрам процесса и морфологии кристаллов, скорость роста определялась массодоставкой и уменьшение плотности дислокаций в слоях связано с их попарной аннигиляцией и замыканием на себя, согласно данным по эпитаксии полупроводников [91, 92]. В работах [25] и тем более [24] рост по всей видимости определялся кинетическими факторами, тем не менее в [25] плотность дислокаций в слоях  $MgO$   $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  и примерно на порядок ниже чем в подложках, а в [24]  $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  и  $1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , соответственно, что не согласуется



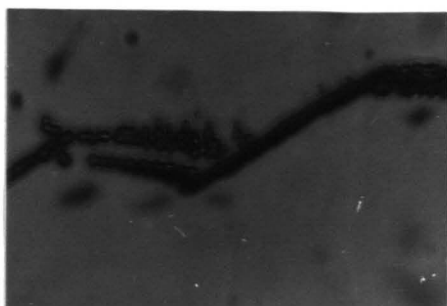
с представлениями, развитыми в [92].

В наших эпитаксиальных слоях  $MgO$  плотность дислокаций зависит от условий роста и в среднем составляет  $1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  для диффузионной области и  $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  для диффузионно-кинетической области при плотности в подложках  $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2} - 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . В эпитаксиальных слоях, выращенных в диффузионно-кинетических ограничениях наблюдается переходная область протяженностью 5-10 мкм с повышенной плотностью дислокаций.

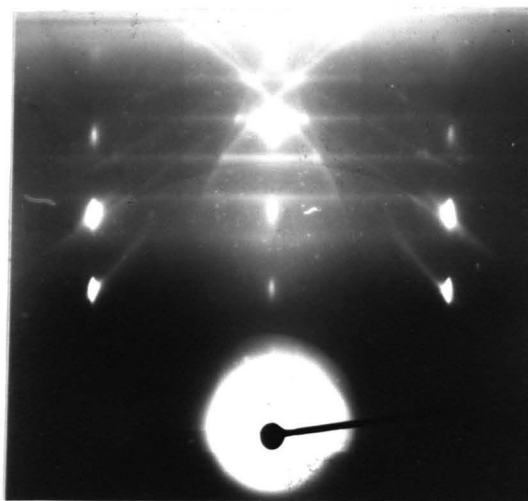
Важной характеристикой эпитаксиальных слоев  $MgO$  является увеличение размеров блоков по сравнению с монокристаллом подложки. В слоях, выращенных в диффузионно-кинетической области, линейные размеры блоков в двух измерениях достигает 1-2 мм. Картины химического травления показывают, что не все границы полигонизованных пирамид роста являются малоугловыми границами блоков. В слоях, выращенных на предварительно неполированных сколах  $MgO$ , основным источником двумерных дефектов являются макроступени на подложках (рис. 1.12,а). На рис. 1.12,б показана типичная электронограмма гомоэпитаксиальных слоев  $MgO$ .

### 1.5.3. Рост и морфология гетероэпитаксиальных слоев $CaO$ и $SrO$

Выращивание качественных эпитаксиальных слоев  $CaO$  и  $SrO$  затруднено отсутствием подходящих ориентирующих подложек (при использовании (100)  $MgO$  относительная разность параметров решетки составляет 13,3 и 19,8 процентов, соответственно). С другой стороны, области варьирования параметров ( $T$ ,  $\Delta T$ ,  $P_{Br_2}^0$ )



а



б

Р и с. I.12. Эпитаксиальный слой  $MgO$  (диффузионно-кинети-  
ческая область): дефекты над макроступенью подложки,  $\times 150$  - а ;  
типичная электронограмма - б .

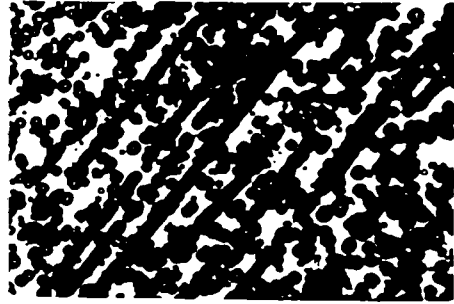
ограничены малой упругостью паров  $\text{CaBr}_2$  и  $\text{SrBr}_2$  (рис. I.6). Характерные формы роста монокристаллических слоев  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  чувствительны к ничтожным изменениям в паровой фазе. При гетероэпитаксии  $\text{SrO}$  уже незначительное изменение исходного давления транспортного агента может вызвать даже смену механизма роста.

Обойти стадию трехмерного зародышеобразования в гетероэпитаксиальных системах удается только в весьма чистых условиях [82]. Так как даже гомоэпитаксиальному росту  $\text{MgO}$  в нашей системе предшествует такая стадия, явно выраженный полицентрический рост  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  не может вызвать особенного удивления. При всех экспериментальных условиях как слои  $\text{CaO}$ , так и  $\text{SrO}$  образуются срастанием трехмерных кристалликов (рис. I.13, а, б). При скоростях роста 1 мкм/мин, температуре подложки 1470К и условиях, полностью исключающих конденсацию галогенидов, рост слоя  $\text{CaO}$  происходит следующим путем: на подложке  $\text{MgO}$  образуются отдельные кристаллики  $\text{CaO}$ , ограниченные плоскостями  $\{100\}$ , причем  $\{100\}\text{CaO} \parallel \{100\}\text{MgO}$  и  $\langle 100 \rangle \text{CaO} \parallel \langle 100 \rangle \text{MgO}$ . В среднем высота отдельных кристалликов примерно три раза меньше их линейных размеров в плоскости подложки. Когда высота отдельных кристалликов достигает  $\sim 2$  мкм, на них начинают развиваться грани более высоких индексов, в первую очередь  $\{111\}$  (рис. I.13, в). На рядом расположенных индивидах с одинаковыми размерами в плоскости подложки, но с меньшей высотой, грани  $\{111\}$  не появляются, что указывает на существование неэквивалентных внешних факторов [93]. Возможно, что отличия вызваны ограничениями массодоставки.

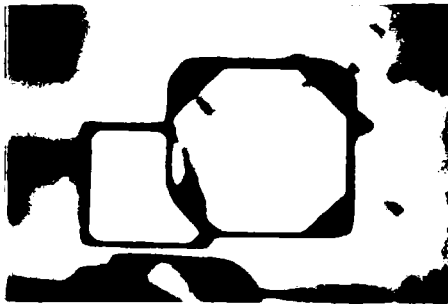
Одновременно с эпитаксиальными кристалликами ориентации  $\{100\}\text{CaO} \parallel \{100\}\text{MgO}$  наблюдаются примерно 1% с ориентацией  $\{111\}\text{CaO} \parallel \{100\}\text{MgO}$ , на что указывает и соответствующий рефлекс в дифрактограммах (рис. I.13, г).



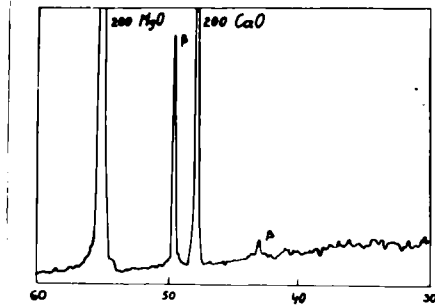
а



б



в



г

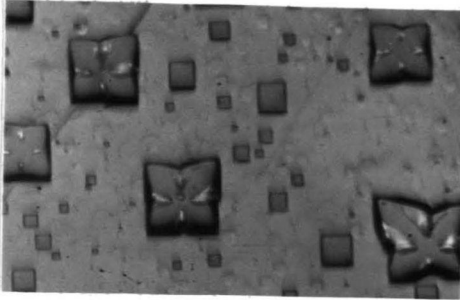
Р и с. I.13. Начальные стадии образования гетероэпитаксиальных слоев.

CaO :  $T=1500$  К,  $P_{Br_2}^{\circ} = 5 \cdot 10^2$  Па,  $\times 300$  - а; SrO :  $T=1500$  К,  $P_{Br_2}^{\circ} = 1 \cdot 10^2$  Па,  $\times 150$  - б; грани (III) на монокристаллах CaO ,  $\times 350$  - в.

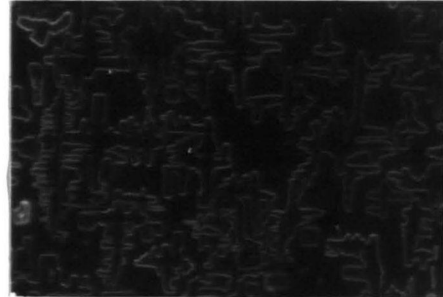
Дифрактограмма эпитаксиального слоя CaO (направление [100] слоя в плоскости падающего и отраженного луча, излучение  $K_{\alpha} Fe$  ) - г.

На плоскостях  $\{100\}CaO$  не обнаруживаются источники макроступеней и спиральные холмики до размеров отдельных кристалликов несколько  $mm^2$ . Округлые ступени появляются только на гранях  $\{111\}$ . Возможно, что округлые формы этих ступеней обусловлены наличием жидкой фазы галогенидов или вызваны особенностями плотного адсорбционного слоя на гранях  $\{111\}CaO$  [94, 95]. Образование сплошных слоев  $CaO$  завершается при средней толщине 5-10 мкм. До таких толщин слои  $CaO$  содержат одномерные и двумерные дефекты с концентрацией  $10^8$   $cm^{-2}$ . По мере увеличения толщины слоев их кристаллографическая структура закономерно улучшается. Увеличение исходного давления транспортного агента вызывает изменения микрорельефа слоя  $CaO$ . Исходное давление  $Br_2$  выше 150-200% от теоретически допустимой величины приводит к скелетному росту, переходящему в дендритный (рис. I.14, а, б).

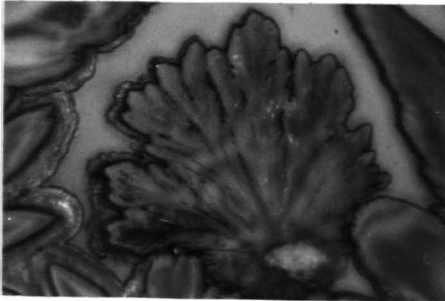
Гетероэпитаксиальные слои  $SrO$  также образуются срастанием трехмерных кристалликов. Следует отметить, что для химического транспорта  $SrO$  более жестким является условие, исключаящее конденсацию галогенидов (см. рис. I.6). При гетероэпитаксии  $SrO$  на  $(001)MgO$  большинство отдельных кристалликов имеют ориентацию  $\{100\}SrO // \{100\}MgO$  и  $\langle 100 \rangle SrO // \langle 100 \rangle MgO$ , однако в отличие от  $CaO$  округлые макроступени наблюдаются также на гранях  $\{100\}$ . Кристаллики  $SrO$  строгую огранку сохраняют только до линейных размеров 1-2 мкм. При дальнейшем росте индивиды принимают округлые формы, и наряду с такими образованиями на подложках  $MgO$  наблюдаются сферолиты  $CaO$  (рис. I.14, в). Диаметр этих образований растет с увеличением давления транспортного агента  $Br_2$ . По нашему мнению, как округлые макроступени на сингулярных гранях  $SrO$ , так и сферолиты указывают на закономерное увеличение роли жидкой фазы в росте гетероэпитаксиальных слоев в ряду  $MgO-CaO-SrO$ .



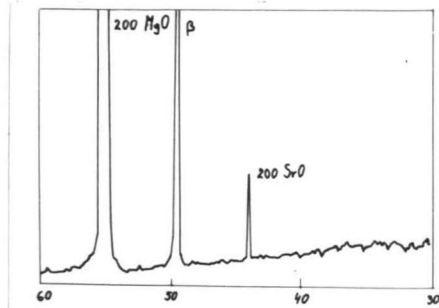
а



б



в



Г

Р и с. I.I4. Аномальные морфологические формы гетероэпитаксиальных слоев.

Скелетные формы роста  $\text{CaO}$ ,  $T=1500 \text{ K}$ ,  $P_{\text{Br}_2}^\circ = 8 \cdot 10^2 \text{ Па}$ ,  $\times 300$  - а;  
дендриты  $\text{CaO}$ ,  $T=1250 \text{ K}$ ,  $P_{\text{Br}_2}^\circ = 2 \cdot 10^2 \text{ Па}$ ,  $\times 625$  - б; сферолиты  
 $\text{SrO}$ ,  $T=1350 \text{ K}$ ,  $P_{\text{Br}_2}^\circ = 1,5 \cdot 10^2 \text{ Па}$ ,  $\times 125$  - в.

Дифрактограмма эпитаксиального слоя  $\text{SrO}$  (направление  $[100]$  слоя в плоскости падающего и отраженного луча, излучение  $K_{\alpha} \text{Fe}$ )

- Г.

## ГЛАВА 2 ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ

В ходе работы над диссертацией были выращены эпитаксиальные слои  $MgO$  преднамеренно легированные  $Ca$ ,  $Be$ ,  $S$ ,  $Li$ ,  $Ga$ , а также слои  $CaO$ , легированные  $Mg$  и  $Ga$ . Перенос осуществлялся в малом зазоре из поликристаллических источников, представляющих механическую смесь основного вещества и активирующей добавки. В качестве добавок при внедрении катионов применялись соответствующие окислы -  $CaO$ ,  $BeO$ ,  $Li_2O$  и  $Ga_2O_3$ , при внедрении серы сульфиды -  $CaS$  и  $MgS$ . С другой стороны, предпринимались попытки найти такие условия переноса, чтобы максимально избавиться от вхождения в слои  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Si$  и других оптически активных примесей, присутствующих в источниках. Изучались также возможности глубокой очистки  $MgO$  от следов  $Ca$  и  $CaO$  от следов  $Mg$ .

Известно, что концентрация встроенной в монокристалл примеси зависит от ее состояния и концентрации в источнике, условий переноса, энергетических характеристик растворения, продолжительности опыта и других факторов [96-100]. С учетом сложности рассматриваемого явления, и для лучшей повторяемости результатов, требуется метод прогнозирования характера процессов легирования и очистки.

Ниже кратко анализируются два аспекта предварительной теоретической оценки характеристик процессов переноса легированных соединений в реакторе малого зазора: во-первых, с помощью стандартных термодинамических функций проводится анализ системы основное вещество - активатор - транспортный агент, дающий равно-

весный коэффициент разделения для области диффузионной лимитирующей стадии; во-вторых, на примере системы  $Mg-Ga-O-Br$ , анализируется нетрадиционный вариант переноса легирующей добавки - термодиффузия.

## 2.1. Применимость аппарата равновесной термодинамики для оптимизации процессов переноса легированных соединений в малом зазоре

Расчетам составов газовых фаз при выращивании монокристаллов и эпитаксиальных слоев многокомпонентных полупроводниковых соединений методом ХТР посвящен ряд общих теоретических работ [63, 64]. При расчете конкретных практических задач, однако, гетерогенными этапами процессов обычно пренебрегают, и основное внимание уделяют стадии переноса в газовой фазе (напр., [65]). Существует мнение, что пренебрежение гетерогенными стадиями процессов наиболее обоснованно в проточных реакторах [78], для которых и разработаны наиболее корректные методы термодинамического анализа сложных газотранспортных систем [64]. В случаях достаточно полного учета существующих молекулярных форм в газовой фазе и самосогласованности используемых в расчете термодинамических величин для методов потока наблюдается хорошее количественное совпадение между экспериментом и теорией [63]. Возможность поддержания постоянных активностей компонентов на источнике в проточных реакторах обеспечивает также хорошую стационарность процессов.

Расчет переноса в сложных системах в замкнутых реакторах



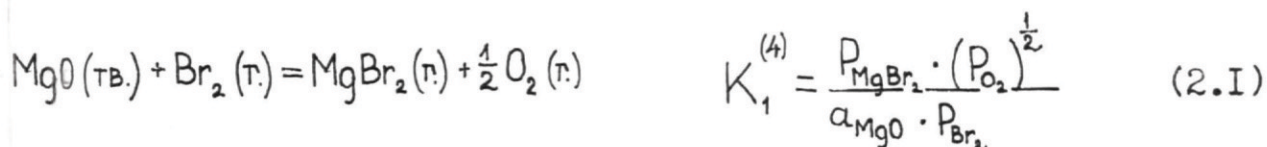
усложняется ограниченностью источника и необходимостью учета меняющихся активностей соответствующих компонентов в твердой фазе. В имеющийся литературе эти проблемы или пренебрегаются [96] или учитываются формально [26]. Автором работы [78] отмечалось, что метод малого зазора при рассмотрении химического транспорта многокомпонентных или легированных соединений следует выделить специально.

Если расстояние между источником и подложкой очень мало, абсолютная разность температур между ними также очень мала. Поэтому независимо от лимитирующей стадии гетерогенные процессы на источнике и поверхности роста протекают вблизи равновесия. С учетом квазиизолированности от внешней среды, стационарности и принципа микроскопической обратимости вблизи равновесия, средства прямого и обратного процесса на источнике и подложке равны, что в принципе эквивалентно равенству термодинамических пересыщений. Тем не менее экспериментально наблюдаемые коэффициенты переноса примесей в кремниевых системах весьма чувствительны к вариациям внешних условий и меняются в широких пределах [57, 99]. В других же системах - переноса ферритов [66] и твердых растворов окислов [26, 43] коэффициент переноса близок к единице. Представляется также [29], что независимо от конструктивного оформления замкнутого реактора процесс переноса заметно модифицируется при образовании соединений с большой энергией связи. С другой стороны, малая абсолютная разность температур в малом зазоре может обуславливать градиенты температур до 1000 градус на сантиметр и, следовательно, привести к заметным термодиффузионным потокам [76].

Из проведенного краткого рассмотрения следует, что теоретические аспекты легирования эпитаксиальных слоев в малом зазоре сложны. Однако в ряде случаев даже в приближении неограни-

ценного источника и независимых равновесий (активности компонентов в твердой фазе равны единице) достигается полуколичественное согласие между теорией и экспериментом [26, 66]. Представляется, что активностями компонентов в источнике можно управлять гомогенизацией [78]. Плодотворность сравнительно простого анализа термодинамической осуществимости процессов переноса методом ХТР оправдывается и при решении прикладных задач, например, в случае синтеза кристаллофосфоров на основе  $ZnS$  [30].

Рассмотрим метод расчета равновесных коэффициентов разделения, предложенный в [101], для интересующих нас систем легированных окислов ЩЗМ. Определим возможности взаимной очистки  $MgO$  и  $CaO$ . В качестве основного компонента условно выберем  $MgO$ . Тогда в приближении независимых равновесий для химического транспорта по реакциям (с соответствующими константами равновесия)



можно ввести понятие равновесного коэффициента разделения [101]:

$$\lambda = \frac{P_{CaBr_2} / P_{MgBr_2}}{[CaO] / [MgO]} \quad (2.3)$$

Очистка (легирование) основного компонента возможна только при  $\lambda < 1$  ( $\lambda > 1$ ). Если транспорт вещества между двумя температурными зонами осуществляется за счет диффузии, то количество молей перенесенных веществ определяются по закону Фика (см. I.8, I.10). Отношение давлений газообразных галогенидов в числителе соотношения (2.3) эквивалентно отношению концентраций компонен-

тов в газовой фазе. Концентрации компонентов же определяются соответствующими потоками [39, IOI]. Тогда:

$$\frac{P_{CaBr_2}}{P_{MgBr_2}} = \frac{D_{20} \Delta P_{CaBr_2}}{D_{10} \Delta P_{MgBr_2}}, \quad (2.4)$$

где  $D_{20}$  и  $D_{10}$  бинарные коэффициенты диффузии в бrome для газообразных  $CaBr_2$  и  $MgBr_2$ , соответственно. Если активности компонентов в твердой фазе (2.1, 2.2) выразить через концентрации и коэффициенты активностей [IOI]

$$a_{MgO} = [MgO] \cdot \gamma_1, \quad a_{CaO} = [CaO] \cdot \gamma_2 \quad (2.5)$$

из (2.1) и (2.2)

$$[MgO] = \frac{P_{MgBr_2} \cdot (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{K_1^{(4)} \cdot P_{Br_2} \cdot \gamma_1}, \quad [CaO] = \frac{P_{CaBr_2} \cdot (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{K_2^{(5)} \cdot P_{Br_2} \cdot \gamma_2} \quad (2.6)$$

и подставляя (2.4) и (2.6) в (2.3), получаем

$$\lambda = \frac{D_{20} \cdot \Delta P_{CaBr_2} \cdot P_{MgBr_2} \cdot K_2^{(5)} \cdot \gamma_2}{D_{10} \cdot \Delta P_{MgBr_2} \cdot P_{CaBr_2} \cdot K_1^{(4)} \cdot \gamma_1} \quad (2.7)$$

Обозначим изменения энтальпии и энтропии реакций (2.1) и (2.2) индексами 1 и 2. Тогда логарифмируя (2.7):

$$\begin{aligned} \ln \lambda = & - \left( \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT} \right) + \frac{T(\Delta S_2 - \Delta S_1)}{R} + \ln \frac{P_{MgBr_2}}{P_{CaBr_2}} + \\ & + \ln \frac{\Delta P_{CaBr_2}}{\Delta P_{MgBr_2}} + \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + \ln \frac{D_{20}}{D_{10}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

При переосе окислов ЩЗМ из гомогенизированных источников два последних слагаемых в (2.8) по своим значениям близки к нулю и ими можно пренебречь. В главе I было показано, что при анализе

газотранспортных систем, содержащих газообразные галогениды кальция и стронция, необходимо учитывать возможность их конденсации. Если совместный транспорт  $MgO$  и  $CaO$  проводить в условиях, соответствующих возникновению в системе жидкого  $CaBr_2$ , исчезает разность давлений газообразного  $CaBr_2$  между источником и зоной роста и слагаемое  $\ln \Delta P_{CaBr_2} / \Delta P_{MgBr_2}$  в выражении (2.8) формально стремится к  $-\infty$  и  $\lambda$  соответственно стремится к 0, т.е. осуществляются наиболее благоприятные условия для глубокой очистки  $MgO$  от  $CaO$ . Так как давление насыщенного пара  $CaCl_2$  в рассматриваемой области температур на порядок меньше соответствующего значения для  $CaBr_2$  [71], более эффективная очистка  $MgO$  ожидается при переносе хлором. Для осуществления противоположной задачи - очистки  $CaO$  от  $MgO$ , наоборот, требуются условия полностью исключающие возможность конденсации галогенидов кальция. Из анализа соотношения (2.8) для конкретных систем вытекает, что очистке  $MgO$  от  $CaO$  способствует прирост средней температуры, очистке  $CaO$  от  $MgO$  - понижение температуры.

Для сравнения теоретических оценок с экспериментом можно ввести понятие коэффициента переноса, определяемого отношением концентрации легирующей примеси в эпитаксиальном слое к её концентрации в источнике. Значения равновесных коэффициентов разделения и коэффициентов переноса для исследованных систем представлены в таблице 2.1. Как известно (см. гл. I), точность определения концентрации легирующей примеси в эпитаксиальных слоях низкая. Концентрация встроенной же примеси зависит от предварительной обработки источников, толщины эпитаксиальных слоев. Тем не менее данные табл. 2.1 показывают, что коэффициенты переноса  $Ca$  и  $Be$  в системах  $Mg-Ca-O-Br$  и  $Mg-Be-O-Cl$  в пределах ошибок соответствуют оценочным значениям. Наблюдаемые эксперимен-

Таблица 2.1

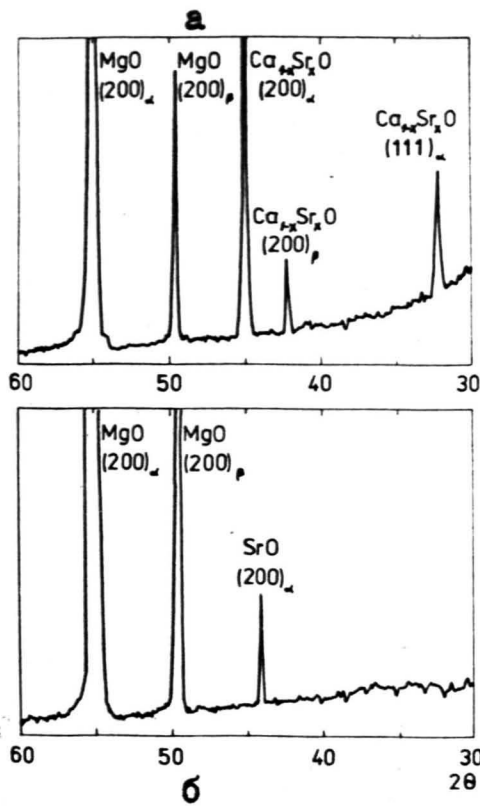
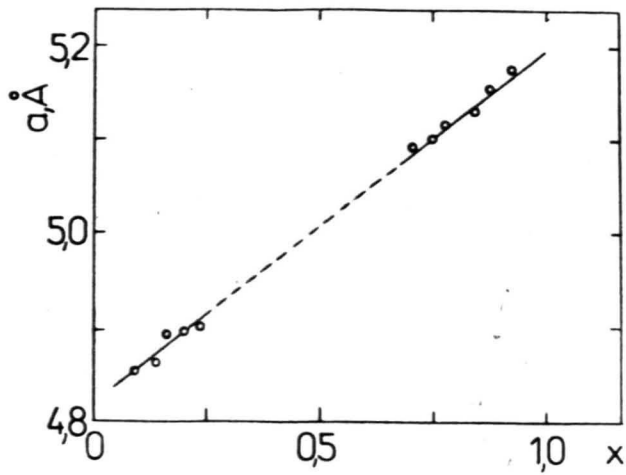
Равновесный коэффициент разделения и коэффициент переноса примесей в эпитаксиальных слоях MgO

		С и с т е м а			
		Mg-Ca-O-Br	Mg-Be-O-Cl	Mg-Li-O-Cl	Mg-Al-O-Br
Равновесный коэффициент разделения	T=1200 К	30	$2 \cdot 10^{-2}$	$10^3$	$10^{-4}$
	T=1500 К	10	$6 \cdot 10^{-2}$	$10^3$	$10^{-4}$
Коэффициент переноса	T=1500 К	1-5	0,1	0,01-0,1	0,01-0,1

тально пониженные значения коэффициента переноса лития в системе  $Mg-Li-O-Cl$  по сравнению с оценочными, обусловлены ограничениями кинетического характера совместно с неизоморфностью соответствующих окислов [100]. Расхождение между теорией и экспериментом наблюдается также для переноса алюминия. Большие концентрации встроенного в  $MgO$  алюминия наблюдались и в монокристаллах, выращенных в других газотранспортных системах [22, 25], но до сих пор объяснения не нашли.

## 2.2. Выращивание эпитаксиальных слоев твердых растворов окислов ЩЗМ

Выращивание из паровой фазы гомогенных твердых растворов замещения для систем окислов щелочноземельных металлов затруднена из-за большой относительной разности параметров решетки - 13% для  $MgO-CaO$ , 8% для  $CaO-SrO$ , а также существенными отличиями упругостей паров соответствующих галогенидов (см. рис. 1.6). Взаимная растворимость псевдобинарных твердых растворов полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  подробно исследовалась в работе [102], авторы которой установили, что неограниченная растворимость наблюдается только до относительных разностей параметров решетки 5%, а при разностях 15% и больше твердые растворы замещения не образуются. Как и следовало ожидать, взаимное растворение окислов ЩЗМ весьма ограничено и составляет 3% для системы  $MgO-CaO$  и 30% для  $CaO-SrO$ . Взаимное растворение  $CaO$  и  $SrO$  достаточно большое для экспериментальной проверки выполнения закона Вегарда. На рис. 2.2,а представлены из-



Р и с. 2.1. Зависимость параметра решетки твердого раствора  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$  от концентрации компонентов - а. Дифрактограмма эпитаксиального слоя  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$  при  $x=0,7$  (направление  $[100]$  слоя в плоскости падающего и отраженного луча, излучение  $\text{K}_\alpha\text{Fe}$ ) - б.

менения параметра решетки для эпитаксиальных слоев  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$  в зависимости от  $x$ . Диффрактограмма для эпитаксиального слоя  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$  ( $x = 0,7$ ) небольшой толщины представлена на рис. 2.2, б. Как видно, однозначность ориентации для эпитаксиальных слоев твердых растворов по сравнению с чистыми системами (рис. I.13) ухудшается. Небольшая взаимная растворимость  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  не позволяет провести непосредственную проверку выполнения закона Вегарда на доступном нами диффрактометре, однако косвенные измерения (сдвиг полосы краевой люминесценции в спектре КЛ эпитаксиальных слоев  $\text{MgO}:\text{Ca}$  [103]) указывают на наличие твердого раствора замещения.

### 2.3. Аномальный перенос $\text{Ga}_2\text{O}_3$ в системе $\text{Mg-Ga-O-Br}$ ; эпитаксия шпинели $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ на (001) $\text{MgO}$

При расчете равновесного газового состава в системе  $\text{Mg-Ga-O-Br}$  (данные табл. I.3, I.4) для независимых равновесий, с учетом шести газообразных компонентов:  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{GaBr}$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}$  и  $\text{O}_2$ , с условиями материального баланса

$$P_{\text{Br}_2}^0 = P_{\text{MgBr}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{GaBr}} + \frac{3}{2} P_{\text{GaBr}_3} + P_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} P_2 \quad (2.9)$$

и стехиометрии

$$P_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} P_{\text{MgBr}_2} + \frac{3}{4} P_{\text{GaBr}} + \frac{3}{4} P_{\text{GaBr}_3} \quad (2.10)$$

оказалось, что абсолютно доминирующим газообразным компонентом во всем рассматриваемом интервале температур является  $\text{GaBr}_3$



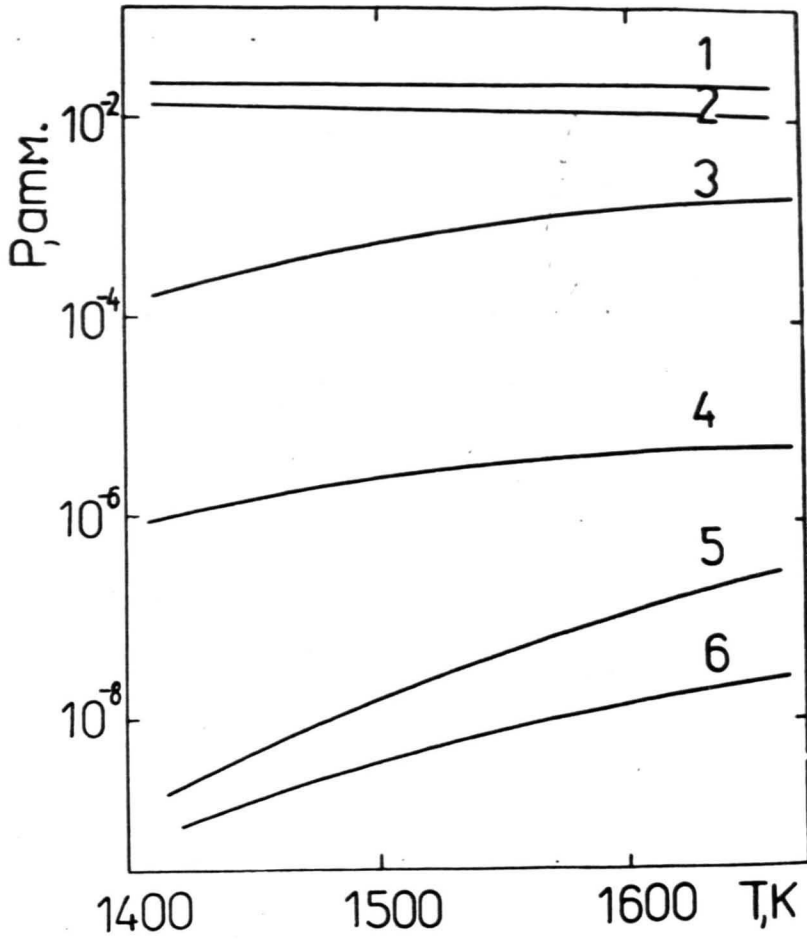
(рис. 2.2). При этом реакция (9) (табл. I.4) экзотермична и перенос  $\text{Ca}_2\text{O}_3$  должен был бы идти от холодной зоны к горячей. Тем не менее экспериментально наблюдается одновременный перенос  $\text{Ca}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  в направлении холодной зоны с коэффициентом переноса  $\sim 1$ . Оказывается, что процесс химического транспорта  $\text{MgO}$  и  $\text{Ca}_2\text{O}_3$  в одном направлении, в сторону меньших температур, объясним, если учесть термодиффузионный перенос вещества в газовой фазе. Для определения вклада термодиффузионного потока в переносе отдельных компонентов можно пользоваться выражением (I.8). Тогда при допущении о независимости термодиффузионной константы от концентрации (это справедливо, если  $\Delta P_i / P_i \ll 1$ ), вклад термодиффузии в потоке молекулярной диффузии  $i$ -того компонента дается выражением [76]:

$$\xi_i = \frac{\kappa_{Ti} P_i \Delta T}{\Delta P \cdot T} \quad (2.11)$$

Если записать константу термодиффузии в форме [104]

$$\kappa_{Ti} = \alpha_i \cdot n_i (1 - n_i) \quad (2.12)$$

где  $\alpha_i$  - константа (в принципе слегка зависящая от состава газовой фазы) для бинарных пар, принимающая значения от 0,2 до 0,6, то для средней величины  $\alpha_i = 0,4$  можно определить  $\xi_i$  для интересующих нас компонентов. Для системы  $\text{Mg}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Br}$  при  $T=1470\text{K}$ ,  $\Delta T=20\text{K}$ ,  $P_{\text{Br}_2}^0 = 2,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$ , тогда получаем, что вклад термодиффузии в общем потоке составляет 2,5% для  $\text{MgBr}_2$ , 2% для  $\text{CaBr}$ , 2,1% для  $\text{Br}$  и 18% для  $\text{Br}_2$ . Эти компоненты переносятся из горячей зоны в холодную в основном молекулярной диффузией. Для  $\text{CaBr}_2$ , однако, термодиффузионный поток примерно дважды, а для  $\text{O}_2$  - 1,3 раза превышает поток молекулярной диффузии. Эти компоненты переносятся из горячей зоны в холодную



Р и с. 2.2. Зависимость равновесных давлений газообразных компонентов от температуры для системы Mg-Ga-O-Br.

1-  $\text{GaBr}_3$ ; 2-  $\text{O}_2$ ; 3-  $\text{Br}_2$ ; 4-  $\text{Br}$ ; 5-  $\text{GaBr}$ ; 6-  $\text{MgBr}_2$ .

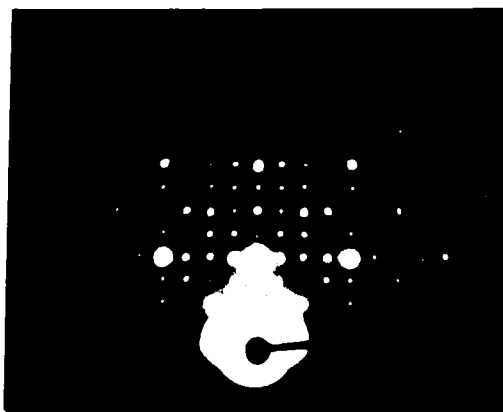
термодиффузией против градиента концентрации.

Можно оценить корректность наших рассуждений. Во-первых, мы приняли для  $\alpha_i$  значение 0,4. Однако, и для любого другого значения  $\alpha_i \geq 0,2$ ,  $\int_{GaBr_3} \geq I$ . Наше второе допущение о независимости  $\alpha_i$  от координаты наиболее спорное, так как перенос чистых окислов происходит в области диффузионно-кинетических ограничений. В таком случае  $dp_i/dx = 0$  в большей части реактора между источником и подложкой и претерпевает огромные изменения в непосредственной близости к поверхности роста [78]. Тем не менее и это явление только увеличивает значение  $\int_{GaBr_3}$ .

При наличии в источнике сравнимых количеств  $MgO$  и  $Ga_2O_3$  на (001)  $MgO$  реализуется эпитаксиальный рост шпинели  $MgGa_2O_4$ . При этом, как показывают электронографические исследования (рис. 2.3), эпитаксия  $MgGa_2O_4$  на  $MgO$  совершенна, то есть  $\{100\} MgGa_2O_4 // \{100\} MgO$ , и  $\langle 100 \rangle MgGa_2O_4 // \langle 100 \rangle MgO$ . Термодиффузионная модель переноса  $GaBr_3$  подтверждается также чувствительностью коэффициента переноса к изменениям разности температур между источником и подложкой.

#### 2.4. Морфология легированных эпитаксиальных слоев $MgO$ и $CaO$

Чувствительность морфологии эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений к составу газовой фазы и примесей на поверхности общепризнано [78]. При легировании эпитаксиальных слоев окислов щелочноземельных металлов в малом зазоре наблюдается как относительная инертность морфологии к наличию приме-

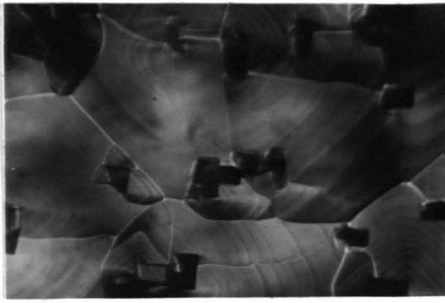


Р и с. 2.3. Электронограмма эпитаксиального слоя  $MgGa_2O_4$  на  $(001) MgO$ .

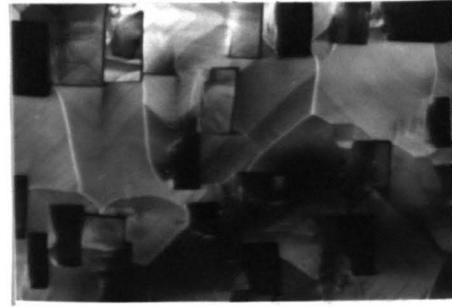
сей (системы  $MgO:Ca$ ,  $MgO:Al$ ), так и высокая чувствительность (системы  $MgO:Li$ ,  $MgO:S$  и  $CaO:S$ ).

Для чистых эпитаксиальных слоев  $MgO$ , выращенных в диффузионно-кинетической области, доминирующим мотивом морфологии являются полигонизованные или слегка округленные пирамиды роста (рис. I.II). При внедрении в  $MgO$  лития (ионный радиус  $Li^+$  2 раза меньше радиуса  $Mg^{2+}$ ) наблюдается явно выраженный эффект расщепления. При чем степень расщепления увеличивается с ростом концентрации внедренного лития (рис. 2.4, а, б). Эффект расщепления часто наблюдается в случае роста из растворов [105] или газовой фазы [78] при внедрении примеси с радиусом большим, чем для иона матрицы. В нашей системе  $MgO:Li$  расщепление по всей видимости обусловлено не уединенными ионами  $Li_{Mg}^+$ , а наличием включений фазы  $Li_2O$  кластерного типа. Как известно из литературы [3, 100] данный тип вхождения  $Li$  в чистом  $MgO$  является доминирующим и при росте монокристаллов из расплава в дуговом разряде.

Внедрение же примеси серы с ионным радиусом большим, чем для аниона матрицы не приводит к появлению сильно развитой поверхности, а, наоборот, к сглаживанию рельефа слоя (рис. 2.4, в, г). При этом, как в системе  $MgO:S$ , так и  $CaO:S$  наблюдается переход от полигонизованных микроступеней роста к изометрическим макроступеням. Последнее явление является универсальным при переходе от чисто парофазных к системам пар-жидкость-твердое [90]. С другой стороны, такая морфология характерна для макро-включения неизоморфных примесей по границам блоков [106], что для  $MgO:S$  в принципе согласуется с представлениями о незначительной растворимости серы в окислах ЩЗМ [107, 108]. Наиболее существенно влияние серы на механизм роста в системе  $CaO:CaS$ , где уже незначительные концентрации примеси вызывают необрати-



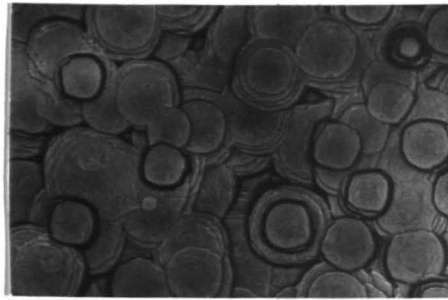
а



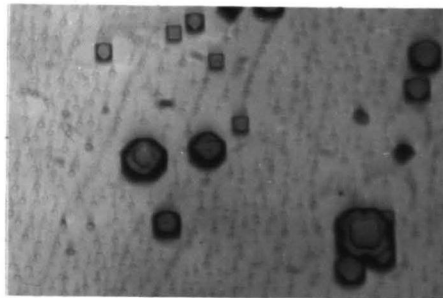
б



в



г



д

Р и с. 2.4. Морфология легированных эпитаксиальных слоев.  
 $\text{MgO}:\text{Li}$  ( $\text{Li} \sim 1 \cdot 10^{-4}$  ат.долей),  $T=1500$  К,  $P_{\text{Br}_2}^\circ = 3 \cdot 10^3$  Па,  $\times 150$  - а;  $\text{MgO}:\text{Li}$  ( $\text{Li} \sim 5 \cdot 10^{-4}$  ат.долей),  $T=1500$  К,  $P_{\text{Br}_2}^\circ = 3 \cdot 10^3$  Па,  $\times 150$  - б;  $\text{MgO}:\text{MgS}$ ,  $T=1500$  К,  $P_{\text{Br}_2}^\circ = 3 \cdot 10^3$  Па,  $\times 100$  - в;  $\text{MgO}:\text{CaS}$ ,  $T=1500$  К,  $P_{\text{Br}_2}^\circ = 1 \cdot 10^3$  Па,  $\times 150$  - г;  $\text{CaO}:\text{CaS}$ ,  $T=1450$  К,  $P_{\text{Br}_2}^\circ = 2 \cdot 10^2$  Па,  $\times 300$  - д.

мую морфологическую неустойчивость (рис. 2.4, д). С учетом того факта, что аналогичная неустойчивость наблюдается и в чистых системах при нарушении условия конденсации галогенидов, и наличии на поверхностях  $\text{CaO}:\text{CaS}$  капельнообразных субиндивидов, можно предполагать, что присутствие соединений серы в газовой фазе облегчает конденсацию галогенидов.

### ГЛАВА 3 ИЗОЭЛЕКТРОННЫЕ КАТИОНЫ И АНИОНЫ КАК ЦЕНТРЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В $MgO$

Ранее было показано, что  $MgO$  как широкощелевой ионный полупроводник характеризуется интенсивным излучением свободных экситонов при температуре жидкого азота [10, 11] и ниже [109]. В интервале температур от 150 до 300 К при возбуждении потоком быстрых электронов в монокристаллах  $MgO$  наблюдается излучение релаксированных экситонов [103]. Также как в классических элементарных полупроводниках и полупроводниковых соединениях, в

обнаружено существование скорелированных и нескорелированных донорно-акцепторных пар [12]. Как с чисто теоретической, так и практической точки зрения представлялось заманчивым, продолжая эту аналогию, доказать существование в  $MgO$  локализованных состояний носителей у изоэлектронных дефектов.

Здесь и в дальнейшем будет использоваться система обозначений, предложенная Стоунхэмом [110]. Существенны три зарядовые состояния изоэлектронных дефектов: пустой нейтральный центр  $\odot$ , центр с одним захваченным носителем ( $\{\odot e\}$  или  $\{\odot h\}$  соответственно) и локализованное экситонное состояние  $\{\odot eh\}$ . Локализованный экситон - это возбужденное состояние кристалла, содержащего дефект. Строго говоря это понятие включает в себя такие состояния, которые можно описать достаточно точно как свободный экситон, локализованный за счет слабого взаимодействия с дефектом [110]. Однако в дальнейшем локализованными экситонами условно будут называться также и релаксированные двух-



частичные возбуждения типа  $\{Te\ he\}$  в  $ZnS:Te$  [III] или найденные нами состояния  $\{Be^{2+}\ eh\}$  и  $\{S^{2-}\ he\}$  в  $MgO$ . При этом локализованное состояние экситона на первоначально нейтральной изоэлектронной примеси может возникнуть из зонных состояний носителей различными путями. Если сперва на возмущении изоэлектронного дефекта захватывается электрон (дырка), то к образованию локализованного экситона приводит притягивающаяся за счет кулоновского взаимодействия дырка (электрон). В некоторых случаях к дефекту могут притягиваться оба носителя [II0] или локализоваться экситон при отсутствии связанных состояний для носителей в отдельности [II2].

В полупроводниковых соединениях изоэлектронные дефекты в отличие от нейтральных и ионизированных доноров (акцепторов) способны образовывать локализованные экситонные состояния, приводящие к излучательной рекомбинации с энергетическим выходом до 20% (см., например [I6]). С другой стороны - введение изоэлектронных примесей в  $MgO$  должно создавать сравнительно мелкие уровни рекомбинации и обуславливать появление новых полос излучения в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра, что может найти практическое применение в твердотельных источниках УФ и ВУФ излучения. Так как изоэлектронные примеси в большинстве случаев захватывают сперва носители одного знака (в отсутствие других примесей и дефектов), не должны иметь место туннельные процессы, "растягивающие" импульсы излучения и уменьшающие значение пиковой мощности излучения. Немаловажно, что после захвата первого носителя центр становится заряженным и с большим эффективным сечением захватывает носитель противоположного знака, приводя к возникновению локализованного возбуждения, в котором не может иметь место безизлучательный Оже процесс (участвуют только две заряженные частицы).

### 3.1. Изоэлектронные центры в ШГК, в соединениях $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^VI$ (обзор литературы)

#### 3.1.1. Механизмы захвата носителей изоэлектронными примесями в полупроводниковых соединениях

Примеси называются изоэлектронными в том случае, когда ион основной решетки заменяется примесным ионом с тем же зарядом и похожей электронной структурой [110]. Различие электронной структуры остова примеси и атома основной решетки может привести к появлению короткодействующего притягивающего потенциала и локализации носителей.

Исторически первой системой, в которой экспериментально было обнаружено локализованное экситонное состояние  $\{e_h\}$ , является  $GaP:N$  [14]. Наблюдаемые излучательные переходы связанных экситонов для  $GaP:N$ , разрешены для экситонного перехода с  $J=1$  (А-линия) и запрещены для  $J=2$  (В-линия). А-линии соответствует энергия на 0,021 эВ ниже энергии линии свободного экситона. Если дефект не влияет на связь электрон-дырка, то энергия связи экситона с дефектом - 0,011 эВ [110]. Возможно, что и электрон является связанным носителем, однако независимых доказательств существования  $\{e\}$  - состояния нет. В этой же матрице  $Bi$  связывает как дырку (энергия связи 40 мэВ) [113], так и экситон (энергия отрыва электрона 69 мэВ) [16, 114]. Экспериментально наблюдаемые энергии связи первой частицы с изоэлектронным дефектом изменяются в очень широких пределах: от 10 мэВ для электрона в  $GaP:N$  до 0,15 эВ для дырки в  $CdS:Te$  и 0,4 эВ для электрона на азотной паре, а также паре  $Zn-O$  в  $GaP$  [16]. Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования все но-

вых систем с изоэлектронными примесями, например,  $\text{InP:N}$  [16],  $\text{GaN:P}$  [115],  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  с азотом [16], а также соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}\text{CdS:Te}$  [116, 117] и  $\text{ZnS:Te}$  [111] среди известных методов расчета нет последовательного подхода, способного предсказать как наличие или отсутствие связанного состояния, так и одновременно определить правдоподобную энергию связи носителя. Отчасти это обусловлено большой чувствительностью энергетических уровней к возмущению. Так для  $\text{GaP:N}$  энергия связи может изменяться на  $\pm 100\%$  при изменении только на 1% величины возмущения, приводящего к правдоподобному значению энергии связи [110].

Согласно существующей теории изоэлектронных центров [15, 17, 119] короткодействующий потенциал примесного центра (прямоугольная потенциальная яма [16]) в первую очередь определяется разностью атомных псевдопотенциалов примеси и замещаемого иона. В расчетах пользуются как эмпирическими, так и модельными потенциалами [110]. Исключая первый ряд, в пределах группы в периодической таблице элементов установлено, что от элемента к элементу псевдопотенциалы меняются слабо и возрастают при переходе от II к VI группе. Для элементов первого ряда потенциал более глубокий и узкий, чем для других элементов соответствующей группы и в случае примесей из этого ряда получают более четкие связанные состояния. В эффективный потенциал примесного центра определенный вклад вносит также эффект смещения окружающих ионов из-за разности ионных радиусов. Помимо этого необходимо учитывать эффекты экранирования и возможные проявления эффекта Яна-Теллера. Реальная энергия связи может заметно уменьшаться вследствие релаксации решетки после локализации носителя заряда, как было предложено в [119]. Тем не менее рассчитанные энергии связи как правило в 5-10 раз превышают экспериментально

наблюдаемые и дают весьма размазанные, диффузные состояния для носителей, особенно в случае легких носителей - электронов. Так даже для  $\text{GaP:N}$  эффективный радиус орбиты электрона  $6-10 \text{ \AA}$  [110]. Интересно, что более сильная локализация не появляется и при увеличении доли ионной связи в матрице или даже в ионных соединениях [120].

Важным выводом теории явилось доказательство возможности существования локализованного экситонного состояния у изоэлектронной примеси даже в отсутствии связанных состояний для электрона и дырки в отдельности [112], недавно получившем экспериментальное подтверждение в системе  $\text{GaN:Al}$  [88].

Радиационные времена жизни для излучательных переходов в случае изоэлектронных центров весьма чувствительны к чистоте матрицы и в зависимости от температуры могут меняться в широких пределах. Так для  $\text{GaP:Bi}$  при температуре 20 К в случае излучательной рекомбинации экситонов наблюдаются два компонента, соответствующие А и В экситонам с  $\tau = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$  и  $\tau = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ . Повышение температуры и влияние безизлучательных центров захвата вызывает уменьшение кажущегося времени жизни до  $1 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ . Для  $\text{GaP:N}$   $\tau = 6 \cdot 10^{-8} \text{ с}$  при 10 К [114], и для  $\text{CdS:Te}$   $\tau = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$  в широком интервале температур [116]. Похоже, что радиационные времена жизни короче для состояний сперва захватывающих легкую частицу-электрон, при этом термическое разрушение приводит к уходу от дефекта экситона как целого в противоположность одночастичной ионизации для систем первоначально связывающих дырку (см., например, системы  $\text{GaP:N}$  и  $\text{GaP:Bi}$  [114]). Интересно, что в ряде случаев при больших плотностях возбуждения, наряду с излучением локализованных экситонов, наблюдаются также туннельные переходы с уровней мелких доноров на состояния захваченной дефектом дырки, например, для  $\text{GaP:Bi}$  [113, 114],

$\text{CdS}:\text{Te}$  [II6].

Связь экситона и изоэлектронного дефекта представляет собой пример сильного влияния искажений решетки. Это подтверждается при сравнении излучательной аннигиляции экситонов, локализованных изоэлектронными дефектами и экситонов, локализованных нейтральными донорами. При этом в первом случае гораздо больше сила осциллятора, а также наблюдаются явно выраженные фоновые полосы люминесценции. Так, например, для А-линии, определяемой локализованным экситоном в  $\text{GaP}:\text{N}$ , около 90% интенсивности обуславливаются полосами, связанными с фононами. Интересно, что фоновая структура аномальная [II0], т.е. отсутствует симметрия структур поглощения и излучения. На самом деле пики излучения, связанные с оптическими модами соответствуют провалам в поглощении, а один пик в поглощении не имеет дополнительной части в излучении. В работах [I4, II0] эти расхождения связываются с интерференцией промежуточных состояний.

### 3.1.2. Зарядовые состояния и люминесцентные свойства изоэлектронных дефектов в ШГК

В ШГК изоэлектронные ловушки обнаружены как в анионной, так и в катионной подрешетке, например, системы  $\text{KBr}:\text{I}$  [I21],  $\text{KCl}:\text{Br}$  [I22],  $\text{KCl}:\text{Na}$  [I23],  $\text{CsI}:\text{Na}$  [I20, I24] и другие. До недавнего времени считалось, что катионные изоэлектронные ловушки свойственны только галогенидам щелочных металлов, где они проявляются, модифицируя автолокализованные дырки [II0]. Как упоминалось выше, недавно был обнаружен локализованный экситон

в GaN:Al [88]. Изoeлектронные катионные примеси в ШГК уникальны и в том, что они в определенных ситуациях могут образовать связанные состояния для носителей обоих типов. Так, например, в системе CsI:Na, Na может находиться по крайней мере в трех зарядовых состояниях [120]. 1. Простейшее состояние - Na<sup>+</sup> замещающий Cs<sup>+</sup>. 2. Ион натрия может захватывать электрон с образованием {Na<sup>+</sup>e}. Связь обусловлена большим сродством к электрону Na<sup>+</sup>. Аналогичное состояние обнаружено в KCl:Li [125]. 3. Ион натрия может связывать V<sub>к</sub>-центр, образуя {Na<sup>+</sup>V<sub>к</sub>}.

Расчеты показывают, что электрон в {Na<sup>+</sup>e} связан с энергией 0,45 эВ [126], а термическая энергия связи для {Na<sup>+</sup>V<sub>к</sub>} → {Na<sup>+</sup>} + V<sub>к</sub> ~ 0,4 эВ [120].

Интересно, что расчеты для {Na<sup>+</sup>e} дают весьма "размазанную" волновую функцию с эффективным радиусом 10 Å и показывают нечувствительность энергии связи к небольшим сдвигам Na<sup>+</sup> из точного состояния центрального положения в катионном узле.

Авторами [120] доказано, что характеристическую синюю полосу люминесценции с максимумом при 2,95 эВ в CsI:Na можно приписать излучательному переходу экситона, локализованного ионом натрия. Если сравнить рекомбинационную люминесценцию в чистом CsI при 3,6 эВ, за которую ответственна "внутренняя" рекомбинация {V<sub>к</sub>e} → ħω<sub>0</sub>, с полосой при 2,95 эВ в CsI:Na, обусловленной распадом локализованного дефектом "автолокализованного" экситона {Na<sup>+</sup>V<sub>к</sub>e} → {Na<sup>+</sup>} + ħω<sub>Na</sub>, то можно построить (мнимый) энергетический цикл, в котором с иона Na<sup>+</sup> сперва удаляется электрон, а потом V<sub>к</sub>-центр. Тогда ħω<sub>Na</sub> = ħω<sub>0</sub> - E<sub>v</sub> - (E<sub>1</sub> - E<sub>0</sub>), где E<sub>v</sub> - энергия связи V<sub>к</sub>-центра с {Na<sup>+</sup>}, а E<sub>1</sub> и E<sub>0</sub> - энергии, необходимые для удаления электрона от {Na<sup>+</sup>V<sub>к</sub>e} и {V<sub>к</sub>e} соответственно. С учетом E<sub>v</sub> = 0,4 эВ [114] и определив E<sub>1</sub> - E<sub>0</sub> = 0,3 эВ авторы [120] с точностью до 0,2 эВ полу-

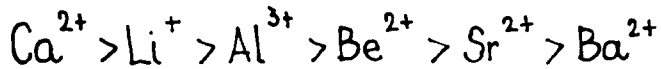
чают, что полоса при 2,95 эВ в  $\text{CsI}:\text{Na}$  действительно обусловлена излучательной рекомбинацией  $\{\text{Na}^+V_k e\}$ .

Влияние изоэлектронных примесей на излучательную рекомбинацию в кристаллах другого класса ионных соединений - щелочно-земельных окислов практически не исследовано. Однако такие исследования представляют немалый теоретический и практический интерес. Так как по крайней мере в одном из представителей материалов этого класса - в окиси магния при низких температурах не наблюдается автолокализация дырок и экситонов [13], то здесь возможно исследование вопроса о создании локальных уровней изоэлектронными примесными ионами в "чистом виде" - по появлению (или отсутствию) новых полос в спектрах излучательной рекомбинации. Так как наиболее вероятное появление связанных состояний осуществляется для изоэлектронных примесей из первого ряда периодической системы [17, 110, 112], то в качестве модельных представителей для  $\text{MgO}$  были выбраны системы  $\text{MgO}:\text{Be}$  и  $\text{MgO}:\text{S}$ . Следует отметить, что  $\text{Be}^{2+}$  с внешней электронной оболочкой  $S^2$  строго говоря не является изоэлектронной примесью в узлах  $\text{Mg}^{2+}$  (оболочка  $p^6$ ), хотя  $\text{Be}^0$  является изоэлектронным с  $\text{Mg}^0$ .

### 3.2. Объекты и методика исследований

Экспериментальных фазовых диаграмм состояния для взаимной растворимости как окислов ЩЗМ между собой, так и системы  $\text{MgO}-\text{MgS}$  в литературе не найдено. В работе [100] проведен расчет энтальпий растворения для катионных изоэлектронных приме-

сей в  $MgO$ . Если для сравнения привлечь гетеровалентные примеси, исследованные в [12, 13, 127], то для растворимостей катионов в  $MgO$  можно написать следующий ряд:



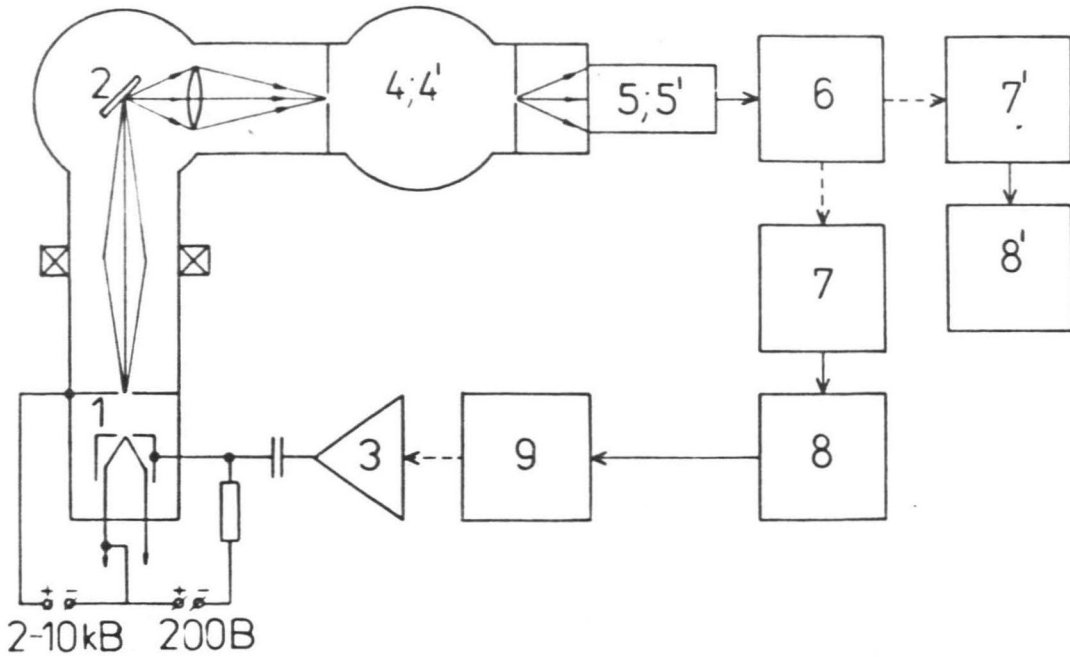
Судья по данным [51, 100] предельная растворимость  $Be^{2+}$  с замещением  $Mg^{2+}$  в  $MgO$  порядка  $10^{-3}$  ат. долей. В работах [107, 108] изучалось влияние примеси серы на процесс собирательной рекристаллизации в ходе горячего прессования  $MgO$ . Авторы делают качественный вывод, что равновесная растворимость серы незначительна, при этом возможна сегрегация примеси по границам блоков. Однако, масспектральным анализом химического состава сырья  $MgO$  (содержащего  $2 \cdot 10^{-4}$  ат. долей серы) и выращенных методом ХТР монокристаллов  $MgO$  (содержащих  $5 \cdot 10^{-5}$  ат. долей серы), в работе [25] показано, что в благоприятных условиях примесь серы встраивается в  $MgO$ . Следы серы на уровне  $10^{-5}$  -  $2 \cdot 10^{-5}$  ат. дол. обнаружены также в монокристаллах  $MgO$ , выращенных в дуговом разряде [21, 25].

Новые полосы люминесценции в порошковых люминофорах  $MgO:Be$  и  $MgO:S$ , полученных прокалкой смесей  $MgO$ ,  $MgS$  и  $BeO$  при 1500 К на воздухе, не были выявлены, что объяснимо сегрегацией, дефектностью и мелкодисперсностью кристаллов. Шеффером [39] указано, что в присутствии остатков воды собирательная рекристаллизация  $MgO$  не происходит. Поэтому сера и бериллий вводились в монокристаллы  $MgO$  тремя методами: 1. непосредственно в процессе выращивания эпитаксиальных слоев по методике [51]; 2. диффузией при 2100 К; 3. минерализацией механических смесей поликристаллических порошков в присутствии иода при 2000 К. Высокотемпературная диффузия и минерализация осуществлялись в молибденовых ампулах с применением высокочастот-



ного индукционного нагрева (рис.4.1.). Размеры монокристаллических зерен в крупнообъемных поликристаллах  $MgO:Be$  после 4 часовой минерализации достигает 10-50 мкм (средний размер зерен исходного реактива 0,1 мкм). При работе с соединениями серы в районе температур 1500 К, необходимо считаться с большим значением константы равновесия реакции окисления серы. Существенны также отличия ионных радиусов  $S^{2-}$  - 1,84 Å,  $O^{2-}$  - 1,40 Å [128]. Оказалось, что при выращивании монокристаллов методом ХТР в малом зазоре, встраиванию серы благоприятствует одновременное введение кальция.

Измерения спектров стационарной люминесценции и кинетики катодолюминесценции в спектральном диапазоне 3,3-8 эВ проводились на установке, описанной в [12] (рис.3.1.), с применением ФЭУ-106 с окном из фтористого магния. Поток света регистрировался в режиме счета фотонов. В качестве диспергирующего элемента применялся вакуумный монохроматор, построенный по схеме "Сейя-Намиока" с дифракционной решеткой 1200 штр/мм. Для большинства исследований разрешающая способность монохроматора была не хуже 0,04 эВ. Образцы помещались в криостат с безмасляным вакуумом не хуже  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па. Возбуждение КЛ осуществлялось электронной пушкой с энергией электронов 2-10 кэВ и плотностью тока  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  А·см<sup>-2</sup>.



Р и с. 3.1. Блок схема установки для измерения спектров КЛ.  
1 - электронная пушка; 2 - криостат с образцом; 3 - модулятор;  
4 - монохроматор типа Сейя Намиока с дифракционной решеткой  
( $R=0,5$  м,  $1200$  мм $^{-1}$ ); 4' - монохроматор SPM -1; 5 - ФЭУ-109;  
5' - ФЭУ-39; 6 - селектор; 7 - частотомер ЧЗ-38; 7' - синхро-  
детектор; 8 - блок стробирования и счета одноэлектронных им-  
пульсов; 8' - потенциометр КСП-9; 9 - генератор - Г5-53.

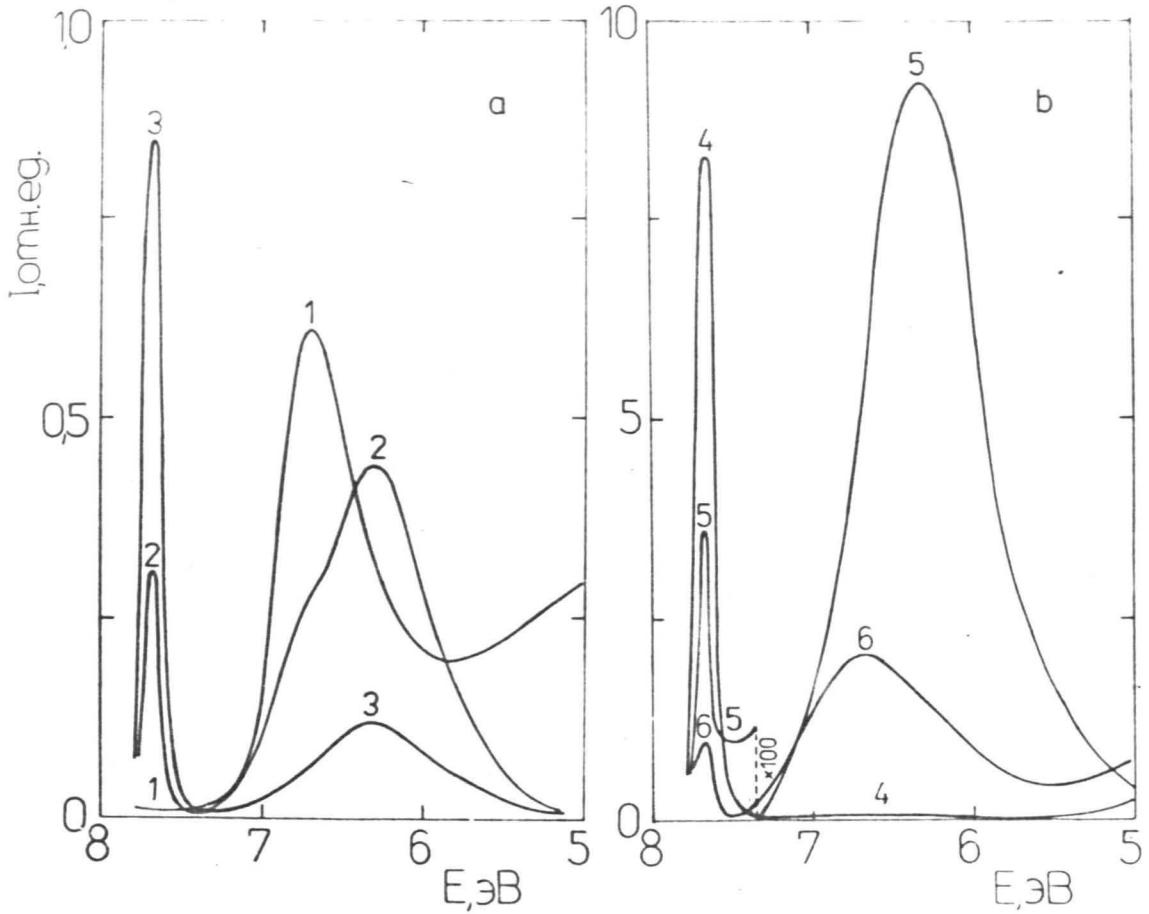
### 3.3. Излучательная рекомбинация в $MgO:Be$

#### 3.3.1. Спектры стационарной коротковолновой КЛ

Общим свойством спектров КЛ  $MgO:Be$ , измеренных при температуре жидкого азота, является отсутствие или незначительная интенсивность краевой экситонной люминесценции, доминирующей как в номинально чистых, так и в легированных гетеровалентными примесями монокристаллических образцах  $MgO$  [10, 11, 103]. В порошковых  $MgO:Al$  и  $MgO:Li$  даже при температуре жидкого азота краевая люминесценция значительно потушена [13]. В монокристаллах  $MgO:Be$  при 80 К наблюдаются интенсивные полосы излучения в районе 6–7 эВ. В спектрах КЛ образцов, полученных диффузией  $Be$  в чистых монокристаллах  $MgO$ , в спектральной области 5–8 эВ доминирует полоса 6,7 эВ (рис.3.2,а).

Так как электроны с энергией менее 10 кэВ в  $MgO$  проникают только на глубину порядка 1 мкм, возможно исследование распределения центров люминесценции по глубине образца, химически травливая последовательные слои с поверхности образца. При этом спектр КЛ существенно изменяется: интенсивность люминесценции в полосе 6,7 эВ уменьшается и одновременно появляется как новая полоса при 6,3 эВ так и полоса краевого свечения. При удалении от поверхности монокристалла на 2–10 мкм (в зависимости от условий проведения диффузии) полоса при 6,7 эВ проглядывается только в виде "плеча" под полосой 6,3 эВ (рис.3.2,а).

Спектры КЛ эпитаксиальных слоев, легированных непосредственно в процессе роста, показаны на рис.3.2,б. При концентрациях  $Be \sim 10^{-4}$  ат. долей интенсивность люминесценции в полосе 6,3 эВ более чем на два порядка превышает интенсивность крае-



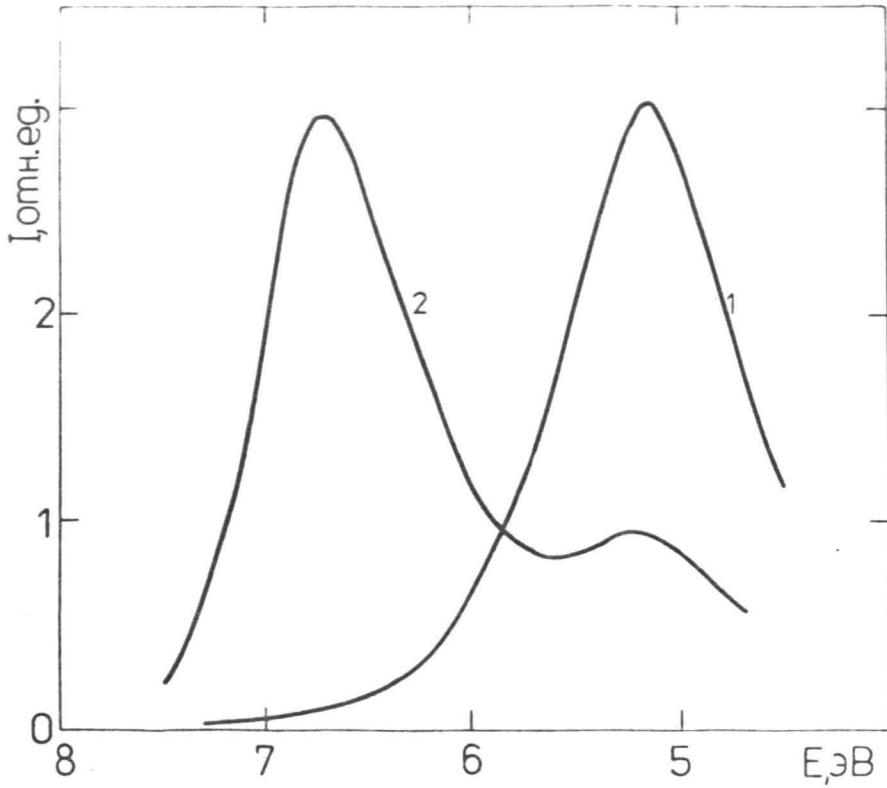
Р и с. 3.2. Спектры стационарной КЛ эпителиальных слоев  $MgO:Be$  при 80 К. Бериллий вводился диффузией - а; в процессе выращивания - б.

1 - необработанный монокристалл; 2 - с поверхности стравлен слой 4 мкм; 3 - с поверхности стравлен слой 8 мкм; 4 - чистый гомоэпитаксиальный слой  $MgO$ ; 5 - слой, легированный бериллием ( $Be \sim 1 \cdot 10^{-4}$  ат.долей); 6 - слой, легированный бериллием ( $Be \sim 1 \cdot 10^{-3}$  ат.долей).

вого свечения и становится сравнимой с интенсивностью экситонного свечения в номинально чистом  $MgO$ . При увеличении концентрации встроенного  $Be$  в эпитаксиальных слоях также наблюдается полоса КЛ в районе 6,7 эВ, однако общая интенсивность люминесценции при этом заметно уменьшается.

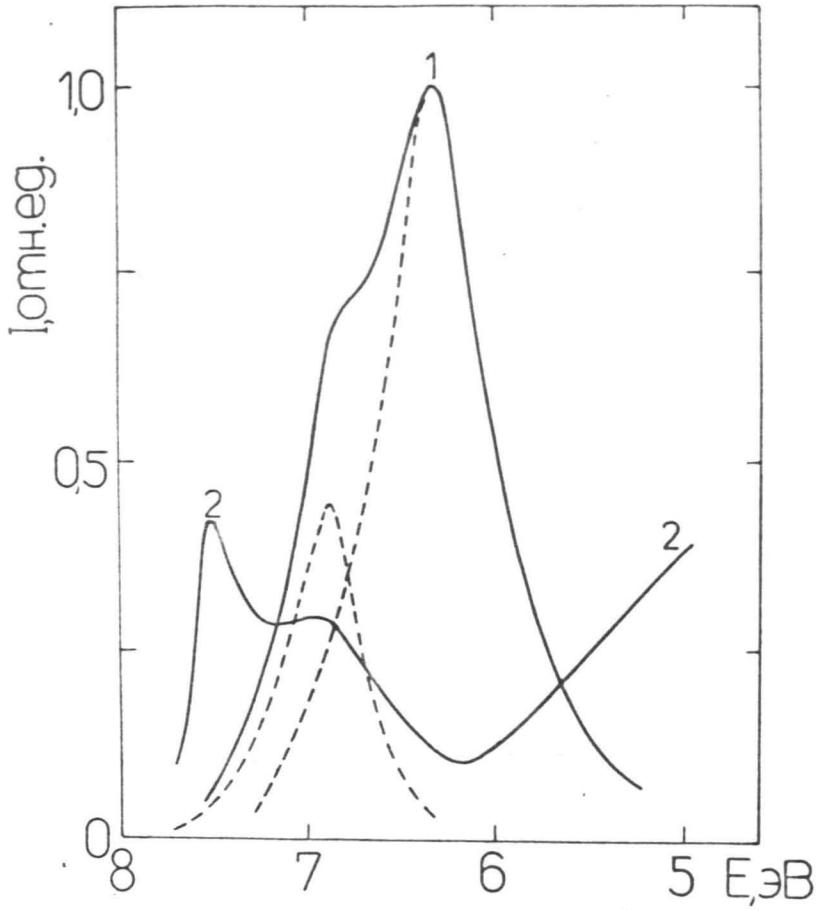
Свойства полосы КЛ при 6,7 эВ аналогичны свойствам полосы люминесценции, наблюдавшейся в монокристаллах  $BeO$  под воздействием синхротонного излучения [129]. Контрольные эксперименты на керамической окиси бериллия на нашей установке показали, что полоса при 6,7 эВ наблюдается также при возбуждении электронами, и характер ее термического тушения совпадает с тушением люминесценции при 6,7 эВ в  $MgO:Be$  (см. рис.3.3., 3.5.). Эти данные, вместе с вышерассмотренными свойствами системы  $MgO:Be$  с большой концентрацией бериллия, косвенно указывают, что полоса КЛ при 6,7 эВ в  $MgO:Be$  обусловлена включениями фазы  $BeO$ . Результат не удивительный, если учесть, что ионный радиус  $Mg^{2+}$  в 2,3 раза превышает радиус  $Be^{2+}$  и разные координации катионов в  $MgO$  и  $BeO$ . Предположение о наличии включений хорошо согласуется с теоретическими представлениями по взаимному растворению  $BeO$  и  $MgO$  развитыми в [100] и косвенно подтверждается данными по морфологии эпитаксиальных слоев. В эпитаксиальных слоях  $MgO:Be$  также как в слоях  $MgO:Li$  наблюдается расщепление.

На рис.3.4. представлены спектры стационарной КЛ монокристаллов  $MgO:Be$  при комнатной температуре. Интенсивность люминесценции полосы при 6,3 эВ в эпитаксиальных слоях с концентрацией бериллия  $10^{-4}$  ат. долей при 300 К примерно на два порядка меньше чем при температуре жидкого азота. При этом, кроме полосы 6,3 эВ, наблюдается также излучение релаксированных экситонов при 6,9 эВ [103]. Излучение нерелаксированных экситонов отсутствует, указывая на эффективную передачу энергии к индуциро-



Р и с. 3.3. Спектры стационарной КЛ крупноблочного поликристалла  $\text{BeO}$ .

1 - при 300 К; 2 - при 80 К.



Р и с. 3.4. Спектры стационарной КЛ  $MgO:Be$  при 300 К.  
1 - бериллий ( $1 \cdot 10^{-4}$  ат.долей) вводился в процессе выращивания;  
2 - диффузионный образец.

ванным бериллием центрам. Полоса люминесценции при 6,7 эВ в образцах, полученных диффузией бериллия, при комнатной температуре термически потушена. Кроме излучения "краевых" и релаксированных экситонов в этом случае наблюдаются полосы при больших длинах волн.

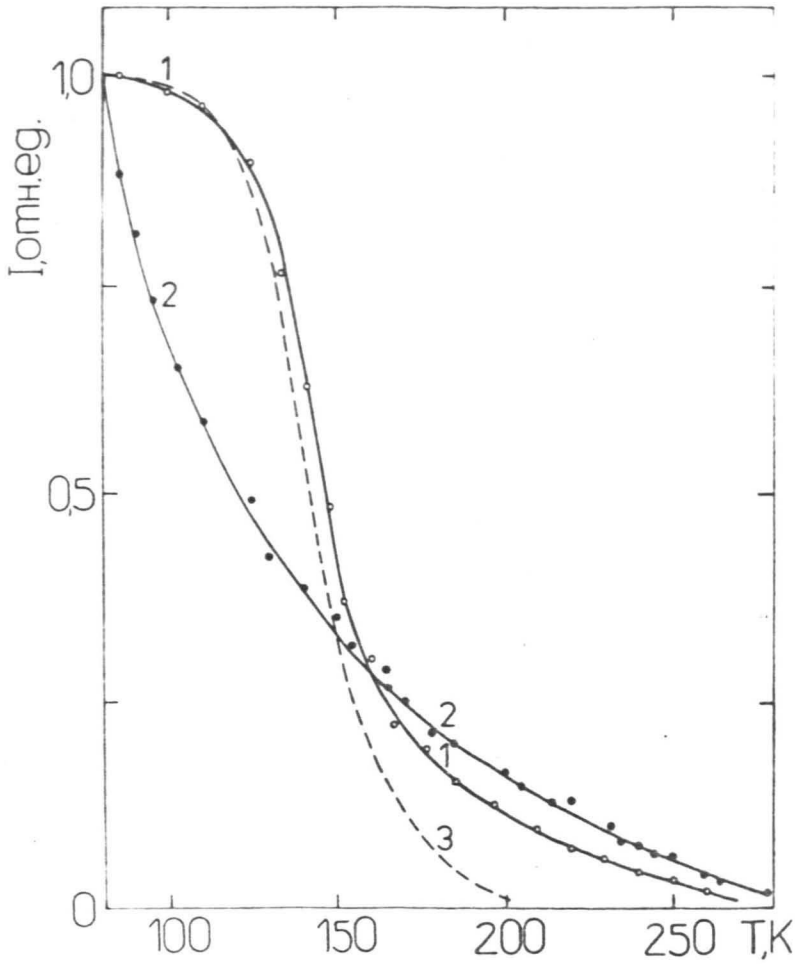
### 3.3.2. Термическое тушение и кинетика КЛ

Термическое тушение КЛ в полосе 6,3 эВ наблюдается уже с температуры жидкого азота (рис.3.5.) и не подчиняется температурной зависимости, описываемой формулой Мотта с одной энергией активации. По-видимому, это обусловлено одновременным действием нескольких процессов, аналогично как в системе GaP:Bi (см., например [114]). Не исключено, что на процесс термического тушения одновременно сказывается делокализация, разрушение экситона, термический отрыв дырки, а также туннельные процессы. Возможные причины существенного различия в термической стабильности релаксированных экситонов и экситонных состояний у изоэлектронной примеси бериллия подробно будут анализироваться в разделе 3.3.3.

Термическое тушение полосы при 6,7 эВ с хорошим приближением списывается законом Мотта с энергией активации  $(0,11 \pm 0,01)$  эВ.

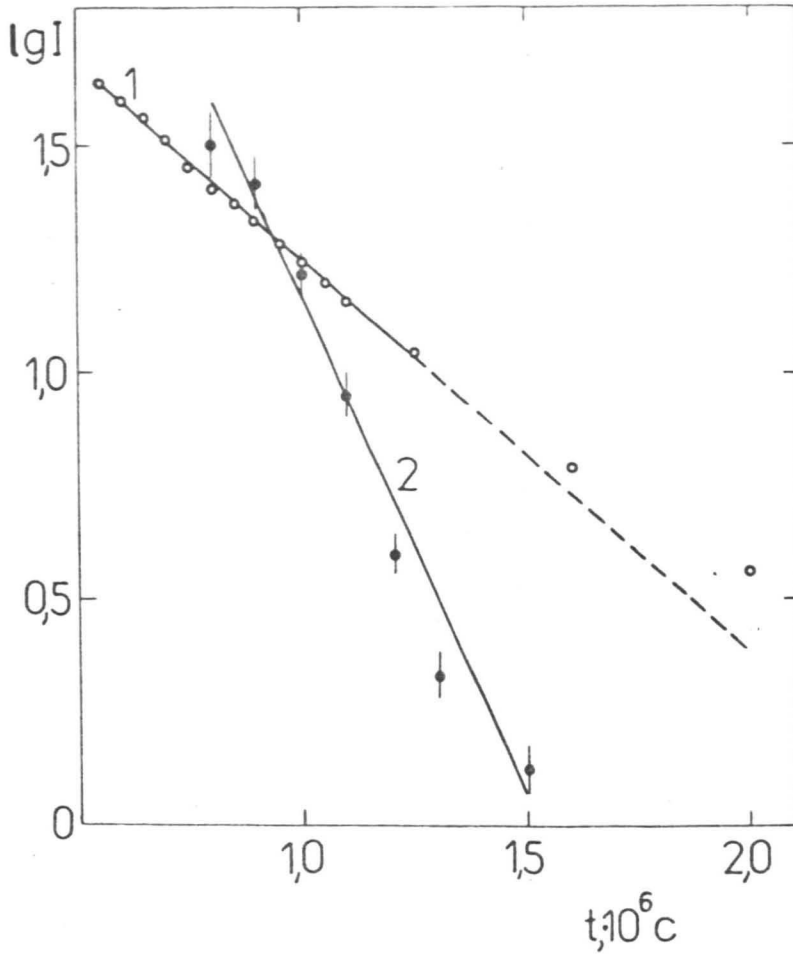
На рис.3.6. представлено временное затухание КЛ в полосе 6,3 эВ, измеренное по методике [12] с длительностью возбуждающего импульса  $1 \cdot 10^{-7}$  с. Спектр стационарной люминесценции образца, для которого была исследована кинетика, показан кривой





Р и с. 3.5. Термическое тушение стационарной КЛ.

1 - в полосе 6,7 эВ для диффузионного монокристаллического слоя  $MgO:Be$ ; 2 - в полосе 6,3 эВ для эпитаксиального слоя  $MgO:Be$  ( $Be \sim 1 \cdot 10^{-4}$  ат. долей); 3 - в полосе 6,7 эВ для крупноблочного поликристалла  $BeO$ .



Р и с. 3.6. Начальные стадии кинетики затухания КЛ эпитаксиальных слоев при 90 К.

1 - в полосе 5,75 эВ для  $\text{MgO}:\text{CaS}$  ; 2 - в полосе 6,3 эВ для  $\text{MgO}:\text{Be}$  ( $\text{Be} \sim 1 \cdot 10^{-3}$  ат.долей).

2 на рис.3.2,а. В рассмотренном временном интервале люминесценция в полосе 6,3 эВ затухает экспоненциально с  $\tau = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$  с. Корректно оценить точность этого результата трудно, так как в данном образце кроме полосы при 6,3 эВ наблюдается также излучение в районе 6,7 эВ, однако можно утверждать, что вклад туннельных переходов в данном рекомбинационном процессе, по сравнению с системами  $MgO:Al$ ,  $MgO:Li$  [12] и  $MgO:S$  (см. ниже), незначителен.

### 3.3.3. Обсуждение модели центров захвата в $MgO:Be$

Наиболее сильные отличия атомных псевдопотенциалов наблюдаются при переходе от первого ряда периодической системы ко второму, при этом имеют место также большие (относительные) различия ионных радиусов (см.табл. 3.1). Поэтому вполне закономерно, что примесь бериллия обуславливает в  $MgO$  локальный уровень и проявляется как центр рекомбинации. Второй потенциал ионизации бериллия превышает соответствующий потенциал магния на 3,16 эВ, поэтому на основании эмпирического правила электроотрицательностей [17] можно ожидать, что  $Be$  будет отщеплять от зоны проводимости локальный уровень захвата электронов и за счет короткодействующего потенциала при достаточно низкой температуре создавать состояние  $\{Be^{2+}e\}$ . Следует отметить, что в настоящее время прямых доказательств этому не имеются. Косвенным доводом в пользу такого заключения являются данные по исследованию спектров ЭПР иона  $Mg^+$ , замещающего  $Ca^{2+}$  в монокристаллах  $CaO$  [23], а также результаты по зах-

Таблица 3.1

Свойства ионов щелочноземельных металлов и халькогенов

Элемент	Электро- отрица- тельность	Потенциалы ионизации				Радиус двухза- рядного иона Å
		$\varphi^{-I}$	$\varphi^0$	$\varphi^0$	$\varphi^{I+}$	
Be	1,43		0,60	9,32	18,21	0,34
Mg	1,19		-0,9	7,64	15,03	0,78
Ca	1,06			6,11	11,87	1,06
Sr	1,01			5,69	11,03	1,27
Ba	0,96			5,81	10,00	1,43
O	3,51		2,73	13,61	35,15	1,32
S	2,59		2,06	10,36	23,4	1,74
Se	2,47			9,75	21,5	1,91

вату носителей в ЩГК с изоэлектронными дефектами (см., например  $\{Na^+e\}$  в [120]). Дополнительный вклад в образовании короткодействующего притягивающего потенциала для электронов образуется за счет искажений решетки вызванных изменениями равновесных положений ионов основания, окружающих маленький ион бериллия [16, 103, 110, 119]. Можно также предполагать, что аналогично как в системе  $KCl:Li$  [120, 125] положение  $Be_{Mg}^{2+}$  будет нецентросимметричным. Из сравнения данных по локализации электрона на азоте в  $GaP:N$  [110, 119] на  $Na^+$  в  $CsI:Na$  [120] и значительном значении  $\Delta g$  для  $Mg^+$  в  $CaO$  [23] можно ожидать, что и в  $MgO:Be$  пространственная локализация электрона в состоянии  $\{Be^{2+}e\}$  не слишком выражена.

При захвате дырки кулоновским потенциалом  $\{Be^{2+}e\}$  образуется состояние локализованного экситона. Его электронная структура не исследована, однако можно предположить, что дырка такого электронного возбуждения может, в результате псевдоэффекта Яна-Теллера, локализоваться на одном из шести ионов кислорода рядом с ионом бериллия. Аналогичное явление подробно изучено методом ЭПР для  $\{Li\}^{\circ}$  центров в  $MgO:Li$  [1]. Исследования поляризации люминесценции во внешнем электрическом поле (или при одноосном сжатии) помогли бы выяснить реальность такого предположения.

Найденное нами время жизни возбужденного состояния в исследованной системе  $2 \cdot 10^{-7}$  с. сравнимо с таковыми для локализованных экситонов в системах  $GaP:N$ ,  $GaP:Bi$  [114] и указывает с одной стороны на отсутствие глубоких "безизлучательных" ловушек, с другой - на различное пространственное распределение волновых функций электрона и дырки. При этом отсутствие туннельной компоненты подтверждает, что  $Be_{Mg}^{2+}$  является центром захвата электронов и не захватывает дырок. В противоположном

случае с большой вероятностью ожидалось бы туннельная рекомбинация за счет неконтролируемых мелких донорных центров аналогично системам  $MgO:Al$  [I2],  $GaP:Bi$  [II3, II4] или исследованной нами  $MgO:S$  (см. ниже).

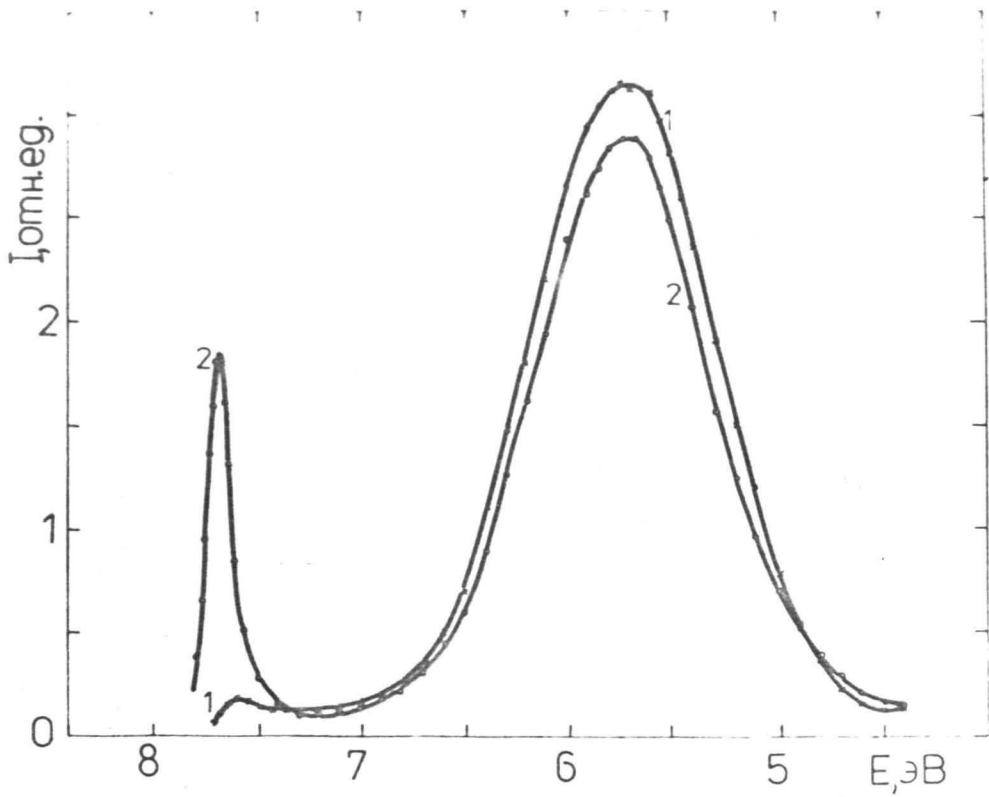
Энергия излучательного перехода, локализованного на  $Be_{Mg}^{2+}$  экситона меньше, чем энергия релаксированного экситона в нелегированных монокристаллах  $MgO$  (6,9 эВ), однако термическое тушение в первом случае начинается при значительно более низких температурах. Это указывает на значительное различие электронной структуры соответствующих возбужденных состояний или на реализацию почастичной ионизации как в  $GaP:Bi$  [II4]. Последнюю возможность проанализируем подробнее аналогично рассуждениям авторов [II4, I20]. Если энергию излучательного перехода релаксированного экситона в чистом  $MgO$  обозначить через  $\hbar\omega_0$  (6,9 эВ) и записать  $\{Be^{2+} eh\} \rightarrow \{Be^{2+}\} + \hbar\omega_{Be}$ , то можно рассмотреть (мнимый) энергетический цикл, в котором с центра  $Be^{2+}$  сперва отрывается дырка, потом электрон. Тогда  $\hbar\omega_{Be} = \hbar\omega_0 - E_e - E_h$ , а для разрушения состояния  $\{Be^{2+} eh\}$  необходимо только оторвать дырку. С учетом  $E_e + E_h \approx 0,6$  эВ и наличия электронного пика в ТСЛ  $MgO:Be$  при 150 К для  $E_h$  получаем 0,3 эВ, что весьма правдоподобно.

В заключении необходимо отметить, что рассмотренные в данном изложении зарядовые состояния примесного иона  $Be$  в  $MgO$  отнюдь не исчерпывают все возможные виды встраивания  $Be$  в системе  $MgO:Be$ . Об этом свидетельствует появление при высоких температурах полосы КЛ и рентгенолюминесценции в районе 5 эВ, возможно обусловленной пертурбированным  $V^-$ -центром [I00, I4I].

### 3.4. Излучательная рекомбинация в $MgO:S$

#### 3.4.1. Спектры стационарной люминесценции и кинетика КЛ в $MgO:S$

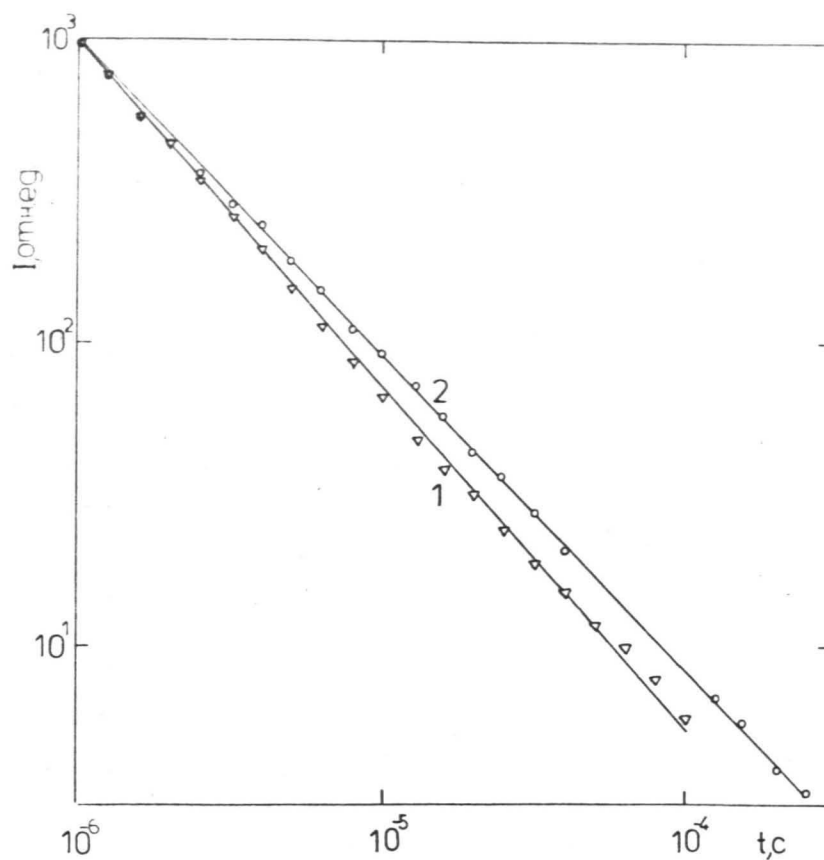
В спектрах КЛ монокристаллов  $MgO:CaS$  появляется интенсивная полоса в районе 5,75 эВ (рис.3.7.). Аналогичная полоса в образцах  $MgO:MgS$  сдвинута на 0,15 эВ в сторону меньших энергий. На рис.3.8. показано затухание КЛ для эпитаксиального слоя  $MgO:CaS$  при импульсном возбуждении. В широком диапазоне времен после возбуждающего импульса (длительностью  $1 \cdot 10^{-7}$  с) кинетика аппроксимируется гиперболическим законом  $I \sim t^{-\alpha}$ . В начальной стадии затухания - до времен  $2 \cdot 10^{-6}$  с после окончания возбуждающего импульса кинетику с хорошим приближением можно описать одной экспонентой с характеристическим временем  $\tau = (5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$  с (рис.3.6.). На рис.3.9. показаны спектры КЛ, снятые с различными временами задержки после возбуждающего импульса. При изменении задержки от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  с, сдвигов максимумов полос, сравнимых по величине с обнаруженными в системах  $MgO:Al$ ,  $MgO:Li$  [12] и в номинально чистом  $MgO$  [31], не наблюдается. Заметное термическое тушение КЛ в полосе 5,75 эВ в  $MgO:S$  начинается при  $T > 300$  К.



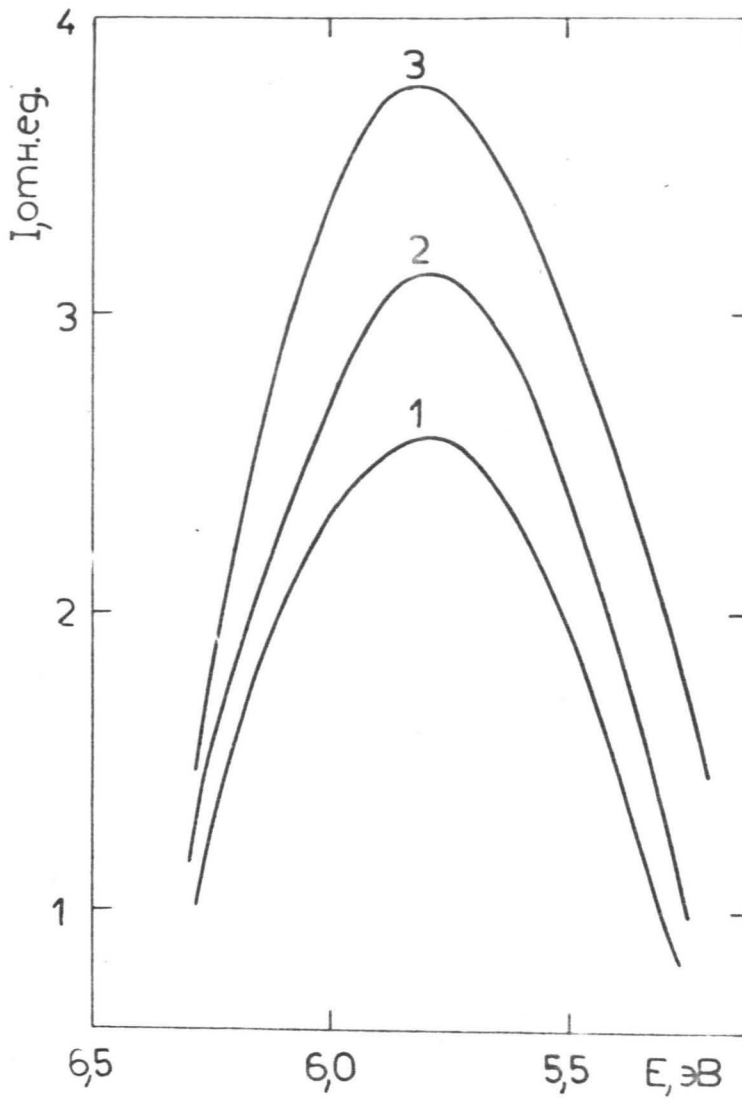
Р и с. 3.7. Спектры стационарной КЛ эпитаксиального слоя  $MgO:CaS$ .

1 - при 300 К; 2 - при 80 К.





Р и с. 3.8. Кинетика затухания КЛ эпитаксиального слоя  $MgO:CaS$  в полосе 5,75 эВ.  
1 - при 315 К; 2 - при 90 К.



Р и с. 3.9. Спектры ИЛ  $\text{MgO}:\text{CaS}$  при возбуждении импульсами длительностью  $1 \cdot 10^{-7}$  с при 80 К.

1 - интегральная люминесценция; 2 - с задержкой  $1 \cdot 10^{-6}$  с после возбуждающего импульса; 3 - с задержкой  $1 \cdot 10^{-4}$  с после возбуждающего импульса.

### 3.4.2. Модель изоэлектронного дефекта и коротковолновой излучательной рекомбинации в $MgO:S$

Второй потенциал ионизации серы на 11,75 эВ меньше чем у кислорода, при этом выполняется также критерий Аллена [112], что более тяжелая изоэлектронная примесь имеет притягивающий потенциал по отношению к дырке. Локализованное состояние должно отщепляться от валентной зоны и ион  $S^{2-}$  за счет короткодействующего потенциала по-видимому захватывает дырку в р оболочке с образованием  $\{S^{2-} h\}$ . Энергия наиболее низкоэнергетических экситонов в  $MgS$  меньше, чем в  $MgO$ . Это в принципе дает основание ожидать процессов прямого захвата экситонов на примесных ионах серы в  $MgO$ . Тем не менее, как показывают измерения кинетики КЛ, значительная доля энергии излучения приходится на долю туннельной рекомбинации. По всей видимости в данном случае можно проводить паралели между поведением систем  $MgO:S$  и  $GaP:Bi$  [113, 114]. Изучением времени жизни возбужденного состояния экситона, локализованного на  $Bi$  установлено, что при возбуждении фотонами с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны  $GaP$ , а особенно при возбуждении плотными пучками электронов, наряду с излучательными переходами локализованного экситона (с временами жизни  $6,5 \cdot 10^{-7}$  с и  $3,2 \cdot 10^{-6}$  с для разрешенного и запрещенного переходов соответственно) наблюдаются туннельные переходы с мелких донорных уровней на дырку, связанную висмутом. Интересно отметить, что и внутрицентровое время жизни возбужденного состояния локализованного экситона зависит от энергии возбуждающих квантов света. Так при 60 К селективное возбуждение дает  $\tau = 10^{-7}$  с, а возбуждение "через зону" -

$\tau = 4 \cdot 10^{-7}$  с . Так как термическое тушение внутрицентрального перехода локализованного экситона в GaP:Bi обусловлено отрывом электрона, то влияние туннельных переходов на излучательную рекомбинацию более четко выражено при повышенных температурах. Аналогичные кинетические характеристики обнаружены в CdS:Te , легированном донорными примесями [116].

Таким образом становится ясным кажущееся "отсутствие" прямой излучательной аннигиляции локализованных экситонов в MgO:S при возбуждении пучком электронов. Также показана невозможность определения параметров локализованного состояния по характеристикам термического тушения КЛ в MgO:S . Для определения энергии связи экситона в состоянии  $\{S^{2-} he\}$  , а также точного определения времен жизни возбужденного состояния, необходимо селективное оптическое возбуждение локализованного состояния  $\{S^{2-} he\}$  .

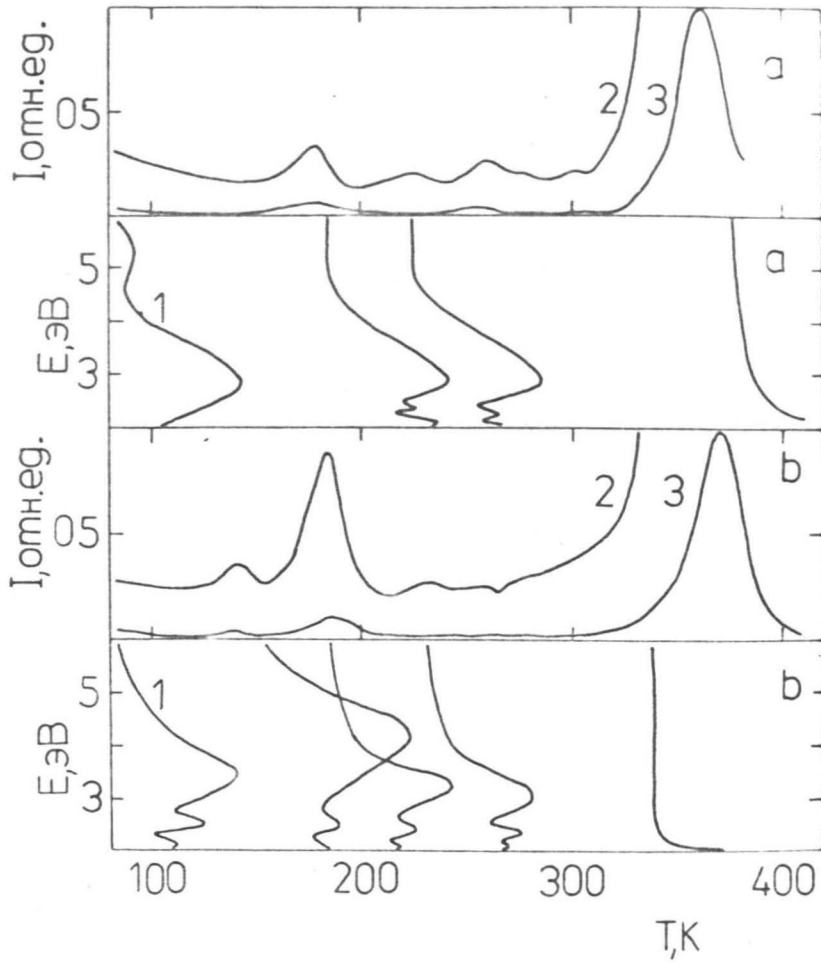
Кажется правдоподобным, что кинетика КЛ в MgO:S на начальных стадиях, описываемая экспонентой с  $\tau = (5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$  с дает время жизни возбужденного состояния локализованного экситона. Найденное  $\tau$  хорошо согласуется со временами жизни возбужденных состояний экситонов при низких температурах в аналогичных системах, в которых сперва захватываются дырки (например:  $2,5 \cdot 10^{-7}$  с для CdS:Te [117],  $6,5 \cdot 10^{-7}$  с - GaP:Bi [114]). То, что наблюдаемое время жизни значительно больше, чем для свободного и релаксированного экситона в MgO [103], лишний раз подтверждает универсальный экспериментальный факт о значительной размывности электронной волновой функции в большинстве систем с изоэлектронными примесями (например, GaP:Bi , CdS:Te , CsI:Na , CaO:Mg ).

### 3.5. Термостимулированные процессы в $MgO:Be$ и $MgO:S$

Так как эпитаксиальные слои для исследований термостимулированных рекомбинационных процессов непригодны, образцы  $MgO:Be$  и  $MgO:S$  для этих целей приготавливались минерализацией. Спектральные характеристики таких "таблеток"  $MgO:S$  аналогичны с монокристаллическими образцами, однако в спектре КЛ минерализованного  $MgO:Be$ , при 80 К доминирует полоса при 6,7 эВ, обусловленная фазой  $BeO$ . Для стимуляции растворения в решетке  $MgO$  применялась закалка образцов после нагрева на воздухе до 1500 К. Но и в этом случае в спектрах КЛ полоса при 6,3 эВ проглядывается только в виде "плеча" под общей полосой при 6,9 эВ.

Пики термостимулированной люминесценции и спектры термостимулированной люминесценции для  $MgO:Be$  и  $MgO:S$  представлены на рис. 3.10, а и б, соответственно. Единственным существенным отличием в термостимулированной люминесценции обоих образцов является пик при 150 К в  $MgO:Be$ . Остальные пики в основном соответствуют обнаруженным ранее при исследовании чистых и легированных образцов  $MgO$  (см., например, [130-132]). Если придерживаться выше предложенной модели рекомбинационной КЛ в  $MgO:Be$  пик при 150 К следует приписать электронной рекомбинационной люминесценции, что согласуется также с данными [133].

В качестве общей черты термостимулированной люминесценции обоих образцов следует отметить отсутствие ярко выраженных пиков приписываемых освобождением носителей от изоэлектронных центров. Это легко объяснить большой вероятностью излучательно-го перехода на изоэлектронном центре (см. 3.1.1), что в принципе делает методику термостимулированных процессов малоприменимой



Р и с. 3.10. Термостимулированная люминесценция и спектры ТСЛ минерализованных монокристаллов для  $MgO:CaS$  - а;  $MgO:Be$  - б. I - спектры РЛ при 300 К.

для исследования систем с изоэлектронными примесями.

### 3.6. Люминесценция монокристаллов $MgO$ легированных кальцием и стронцием

В отличие от примесей  $Be$  и  $S$ , которые вызывают появление новых полос излучения, обусловленных релаксированными локализованными возбуждениями, введение примеси  $Ca$  в  $MgO$  не создает заметных изменений в спектре КЛ, по сравнению с номинально чистыми монокристаллами. При больших концентрациях  $Ca$  обнаружен сдвиг краевой люминесценции [103], вызванный образованием твердого раствора замещения [134].

Рассмотрим кратко возможное поведение системы  $MgO:Ca$  с позиций выше развитой методологии. Второй потенциал ионизации кальция меньше, чем у магния, и кальций не может непосредственно отщеплять уровень захвата электронов от зоны проводимости. С учетом того, что энергия решетки в  $CaO$  меньше, чем в  $MgO$  (831 и 930 ккал/моль соответственно) и ширина запрещенной зоны (энергия первого экситонного перехода в поглощении) также отличается на 9%, можно в принципе ожидать образование локального состояния дырки на ионах кислорода рядом с ионам кальция. В этом аспекте интересно отметить сходство между нашей системой и недавно исследованной в литературе  $GaN:Al$  [88]. В системе  $GaN:Al$  примесь также имеет более низкий потенциал ионизации, тем не менее при низких температурах в ней наблюдается излучение связанных с  $Al$  экситонов с энергией лишь на 10 мэВ меньше, чем энергия свободных экситонов. Аналогичное явление - сдвиг

экситонной полосы излучения на 25 мэВ наблюдалось также в случае "изоэлектронного" замещения ионов Ag ионами Na или Li в бромиде серебра [135]. Уместно вспомнить, что возможность захвата изоэлектронной примесью экситона при отсутствии связанных состояний для обоих носителей в отдельности предсказывалось также теоретически [112].

Таким образом представляется, что для подтверждения или опровергания неоднократно дискутированной возможности локализации кальцием экситона в MgO требуется прецизионные, низкотемпературные исследования излучения в области резонанса с более высоким разрешением аппаратуры. Все выше сказанное в принципе справедливо и для системы MgO:Sr. Однако растворимость Sr в MgO гораздо меньше чем Ca ([100], см. также главу 2).



## ГЛАВА 4 КОРОТКОВОЛНОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ CaO и SrO

### 4.1. Возможность существования автолокализованных электронных возбуждений в CaO и SrO (обзор литературы)

Сравнительно давно (см., напр., [32, 136, 137] и ссылки в них) начатые исследования активаторной люминесценции порошковых люминофоров на основе окиси кальция все еще продолжают [138]. Также проводятся исследования радиационной устойчивости CaO [139] и изучаются собственные и примесные дырочные [127, 140] и электронные [141, 142] центры. Характеристики дырочных центров в CaO весьма подобны своим аналогам в MgO [127], но в системе электронных центров (напр., наблюдаемые аномальные концентрации  $F_A^+$  и  $F_{AA}^+$  в CaO [142]) и тем более в системе собственных электронных возбуждений [143] наблюдаются существенные отличия. При температуре жидкого азота в порошковом CaO по сравнению с MgO "вместо" краевой люминесценции наблюдалась более широкая полоса КЛ в районе 5,7 эВ [143]. Полоса наблюдалась как в легированных, так и в номинально чистых образцах, и ее стоксов сдвиг был меньше всех до того времени обнаруженных примесных электронных возбуждений в MgO. В работе [143] указывается, что в принципе полоса при 5,7 эВ в CaO может быть обусловлена излучательной рекомбинацией собственного возбуждения - самозахваченного экситона. Вопрос о возможности существования одноцентровых автолокализованных экситонов в CaO имеет большое теоре-

тическое значение и не менее интересно его практическое решение, так как  $\text{CaO}$  является первой системой, представляющей окислы ЩЗМ, в которой наблюдался эффект генерации [5].

Авторами работ [I44-I46] изучались характеристики спектров отражения и термоотражения  $\text{CaO}$ . По сравнению с  $\text{MgO}$ , в спектрах отражения монокристаллов  $\text{CaO}$  более выражен длинноволновый хвост, простирающийся до  $\sim 6$  эВ [I45] (переход самого низкоэнергетического экситона равен  $6,931 \pm 0,006$  эВ [I46]). В свою очередь в спектрах отражения  $\text{CaO}$  [I44, I45], по сравнению со спектрами термоотражения [I46], кроме двух дублетов, приписываемых спин-орбитальному расщеплению  $\Gamma$ -экситона и экситон-фононному комплексу соответственно, наблюдалась широкая полоса при 6,8 эВ. Эта полоса ввиду отсутствия расчетных зонных схем для  $\text{CaO}$  интерпретировалась как переход экситона  $X_5' \rightarrow X_3$  (энергия связи экситона при этом составляет 0,5 эВ). Понижение  $X_3$  под  $X_1$  для  $\text{CaO}$  в противоположность зонной схеме  $\text{MgO}$  связывалось с значительным вкладом  $d$ -электронов в образовании зон проводимости окиси кальция. Валентная зона в  $X$ -точке зоны Бриллюэна сравнительно плоская, эффективная масса дырок большая и можно было предполагать существование в  $\text{CaO}$  самозахваченных  $X$ -экситонов. Возможность автолокализации еще более вероятна в  $\text{SrO}$ . Поэтому наблюдаемые в спектрах КЛ  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  полосы излучения при 5,7 и 4,9 эВ соответственно, гипотетически приписывались излучательной рекомбинации одноцентровых автолокализованных экситонов [I43].

Однако в спектрах термоотражения монокристаллов  $\text{CaO}$  [I46] полоса при 6,8 эВ не наблюдается и как показывают последние весьма обнадеживающие расчеты зонных схем  $\text{CaO}$  [8],  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  [9] самым низкоэнергетическим экситонным переходом в  $\text{CaO}$ , также как в  $\text{MgO}$ , является  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ . Следует отметить, что ши-

рина валентной зоны  $\text{CaO}$  оценивается 8,39 эВ; а ширина валентной зоны  $\text{MgO}$  8,5 эВ [8, 9]. Последнее хорошо согласуется с аналогичным поведением электронных возбуждений дырочного типа в обоих окислах. Так как существование в  $\text{CaO}$  самозахваченных экситонов еще необходимо экспериментально доказать, нам кажется, что нельзя исключить из расчета наличие в  $\text{CaO}$  локализованных состояний экситонов на изоэлектронных примесях, аналогично как в  $\text{MgO}$  (глава 3), или по крайней мере как в  $\text{CsI}:\text{Na}$  [120] (где энергия связи как квазимолекулы галоида, так и экситона на дефекте больше, чем на узле регулярной решетки). Целесообразность постановки такого вопроса подтверждается следующими экспериментальными фактами:

1. В 1976 году в монокристаллах  $\text{CaO}$ , облученных видимым светом с  $\lambda < 320$  нм при температурах ниже 200 К, наблюдался сигнал ЭПР от  $\text{Mg}_{\text{Ca}}^+$  ионов [23]. Интенсивность резонанса менялась от образца к образцу и в принципе коррелировала с аналогичными вариациями отношения концентраций  $F_A^+ / F^+$ -центров в  $\text{CaO}$  [142]. В данном случае под  $F_A^+$ -центром имеется в виду анионная вакансия, захватившая электрон и расположенная рядом с  $\text{Mg}^{2+}$  в регулярном катионном узле  $\text{CaO}$ .

2. Недавно при исследовании оптического поглощения и люминесценции в районе собственного поглощения монокристаллов окиси стронция [147] было найдено, что полоса люминесценции при 5,0 эВ в  $\text{SrO}$  эффективно возбуждается при 5,3 эВ, а также в экситонной полосе поглощения.

3. Судья по данным масс-спектрометрического анализа химического состава выращенных в дуговом разряде монокристаллов  $\text{CaO}$  [21], наиболее вероятными и трудноконтролируемыми примесями в  $\text{CaO}$  являются магний и стронций. Большая концентрация  $\text{Mg}$  в монокристалле  $\text{CaO}$  ( $3 \cdot 10^{-5}$  ат. долей) обусловлена наличием

$MgO$  в исходном порошке ( $2 \cdot 10^{-4}$  ат. долей), а при росте она уменьшается; концентрация  $Sr$ , наоборот в монокристалле ( $4 \cdot 10^{-4}$  ат. долей) больше чем в порошке ( $2 \cdot 10^{-4}$  ат. долей). Если придерживаться методологии развитой в главе 2, с учетом имеющихся литературных и оригинальных данных спектрально-эмиссионного и масс-спектрометрического анализа химического состава монокристаллов и эпитаксиальных слоев (табл. I.1, I.2), то наиболее вероятной изoeлектронной примесью, способной локализовать электрона в  $CaO$  является  $Mg$ .  $Sr$  же, если и является ловушкой, то может локализовать только экситон (см. табл. 3.1).

#### 4.2. Методика получения монокристаллов $CaO$ с минимальной концентрацией магния

Как показывают данные эмиссионно-спектрального анализа химического состава (табл. I.2), то содержание магния в преднамеренно нелегированных эпитаксиальных слоях велико и в зависимости от условий меняется от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $10^{-2}$  ат. долей. Сравнение химического состава выращенных в одинаковых условиях поликристалла на платиновой фольге и монокристалла  $CaO$  на  $MgO$  показывает, что большие концентрации встроенного в слои магния в значительной степени обуславливаются автолегированием. С другой стороны, по чисто термодинамическим соображениям наименьшие концентрации  $Mg$  ожидаются при переносе иодом (см. гл. 2). Следует также отметить, что в исходном реактиве концентрация магния весьма большая ( $5 \cdot 10^{-4}$ – $10^{-3}$  ат. долей).

Наиболее чистые монокристаллы  $CaO$  с содержанием  $Mg$

$\sim 10^{-5}$  ат. долей были выращены методом ХТР в замкнутых молибденовых ампулах при температуре 1900 К; транспортным агентом служил иод. После шестичасового эксперимента линейные размеры отдельных монокристалликов  $\text{CaO}$ , спонтанно зародившихся на стенках ампулы, достигали 50–100 мкм. Размеры отдельных зерен в таблетке источника одновременно, посредством эффекта минерализации, увеличились до 10–40 мкм. Существенно, что таким образом мы могли получать попарные образцы  $\text{CaO}$ , выращенные в весьма равновесных и главное почти одинаковых, с точки зрения внешних воздействий условиях, с заметно отличающимися концентрациями встроенного магния. На рис. 4.1 представлена – схема ампулы и сравнительные микрофотографии морфологии спонтанно на стенке ампулы зародившегося монокристаллика и фрагмента минерализованной в атмосфере иода поликристаллической таблетки.

#### 4.3. Спектры стационарной КЛ $\text{CaO}$

В спектрах КЛ номинально чистых эпитаксиальных слоев  $\text{CaO}$  при температуре жидкого азота в диапазоне 2,2–7 эВ доминирует полоса при 5,6 эВ наряду с менее интенсивной, явно неэлементарной полосой в районе 2,5–4 эВ (рис. 4.2). Полуширина коротковолновой полосы при 80 К 0,5 эВ. При охлаждении образца от 80 до 20 К интенсивность этой полосы КЛ в пределах ошибок измерений не меняется, максимум сдвигается в коротковолновую сторону на 0,08 эВ и полуширина принимает величину 0,3 эВ. При температуре 20 К более коротковолновых полос, возможных аналогов краевой люминесценции в  $\text{MgO}$ , нами не наблюдалось по крайней

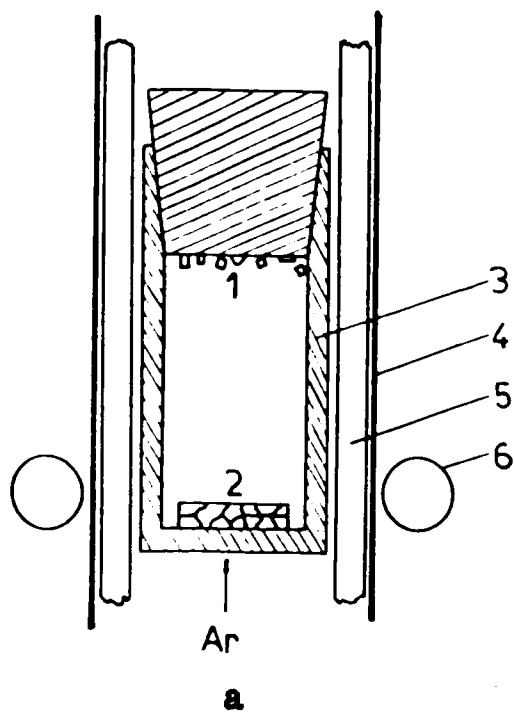
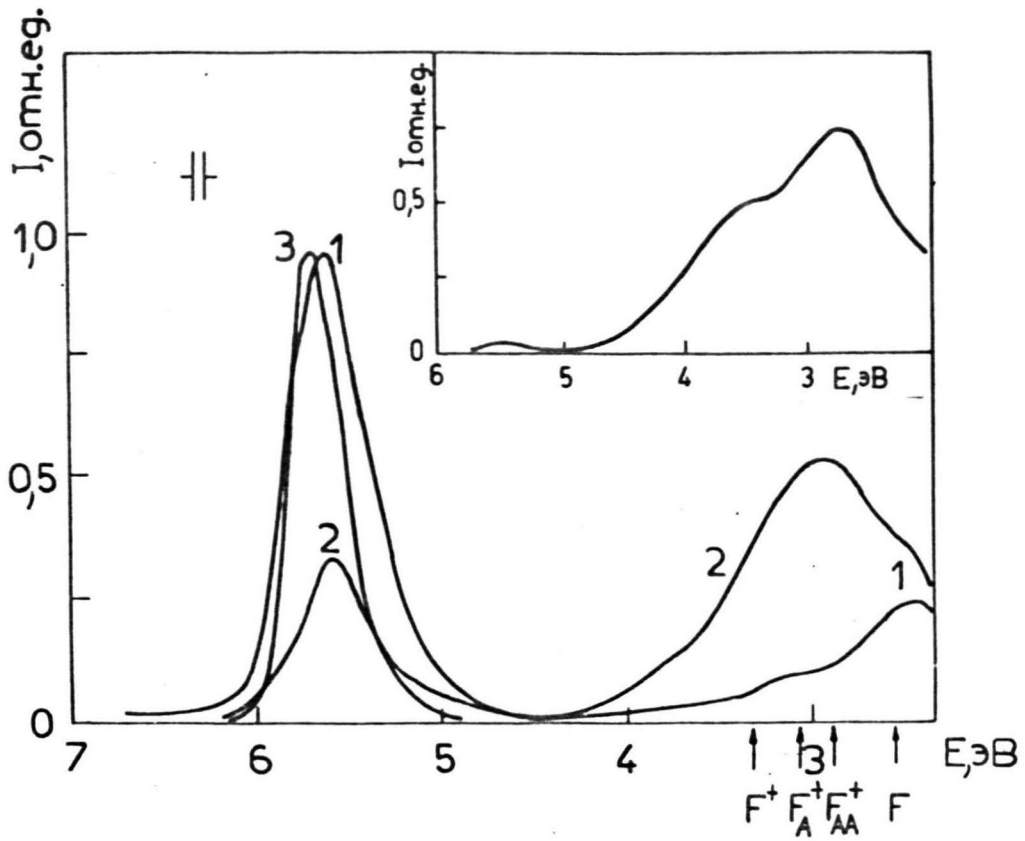


Рис.4.1. Сечение высокотемпературной печи с молибденовым тиглем - а.

1 - спонтанно зародившиеся монокристаллики  $\text{CaO}$  ; 2 - крупноблочный поликристалл  $\text{CaO}$  ; 3--  $\text{Mo}$ -ампула; 4 - кварцевая труба; 5 - экран из поликристаллического  $\text{MgO}$  ; 6 - индуктор.

Микроморфология монокристаллика  $\text{CaO}$  ,  $\times 300$  - б.

Микроморфология зерен поликристалла  $\text{CaO}$  ,  $\times 300$  - в.



Р и с. 4.2. Спектры стационарной КЛ  $\text{CaO}$ .

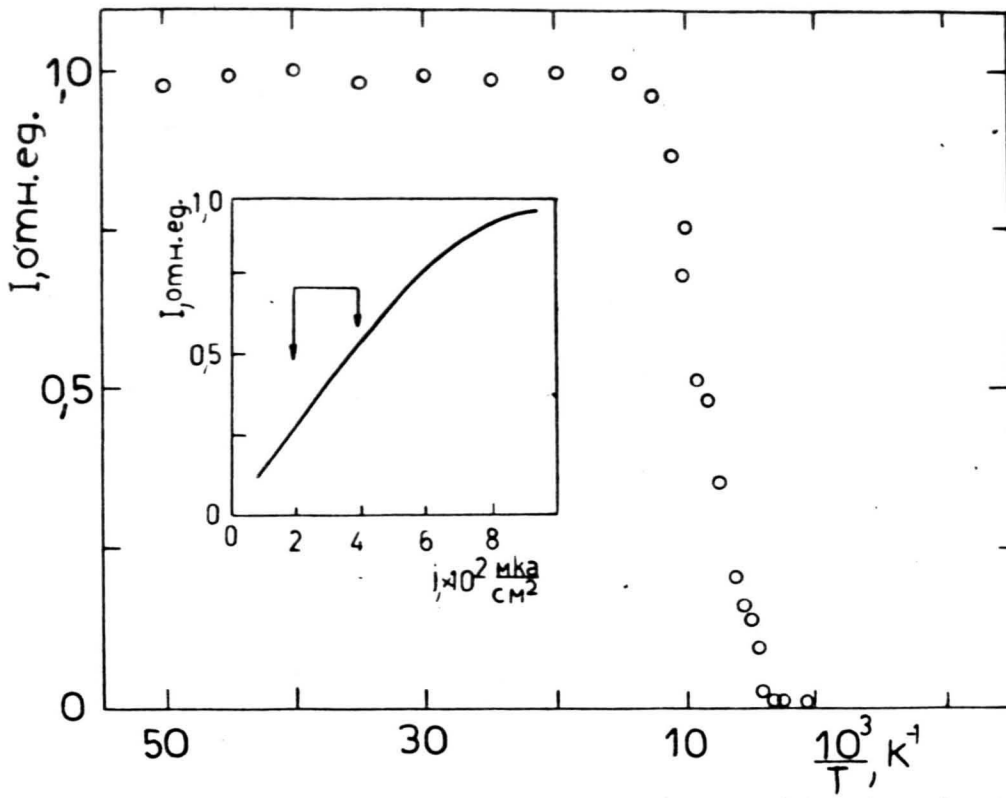
1 - номинально чистый эпитаксиальный слой при 80 К; 2 - эпитаксиальный слой  $\text{CaO}:\text{Mg}$  ( $\text{Mg} \sim 1 \cdot 10^{-2}$  ат.долей) при 80 К; 3 - номинально чистый слой при 20 К. На вставке - образец 1 при 300 К.

мере до относительной интенсивности  $10^{-3}$  от интенсивности в полосе 5,68 эВ. Термическое тушение КЛ в полосе при 5,6 эВ начинается с 70 К (рис. 4.3), однако температурные изменения интенсивности не описываются одной энергией активации. Необходимо отметить, что рабочий интервал изменений плотности тока возбуждающего пучка электронов близок к участку насыщения интенсивности КЛ в полосе 5,6 эВ (вставка на рис. 4.3). Разделение длинноволновой полосы на составляющие моделированием на ЭВМ не проводилось, однако под общей огибающей проглядываются отдельные компоненты в районах 3,6, 3,1, 2,8 и 2,5 эВ. Кривой 2 на рис. 4.2 представлен спектр КЛ эпитаксиального слоя, содержащего  $10^{-2}$  ат. долей магния. Увеличение концентрации встроенного Mg (концентрация Mg в образце I находится в пределах от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $10^{-3}$  ат. долей) вызывает уменьшение интенсивности люминесценции в полосе 5,6 эВ с одновременным приростом как общей интенсивности длинноволновой полосы, так особенно интенсивно в районе 3 эВ.

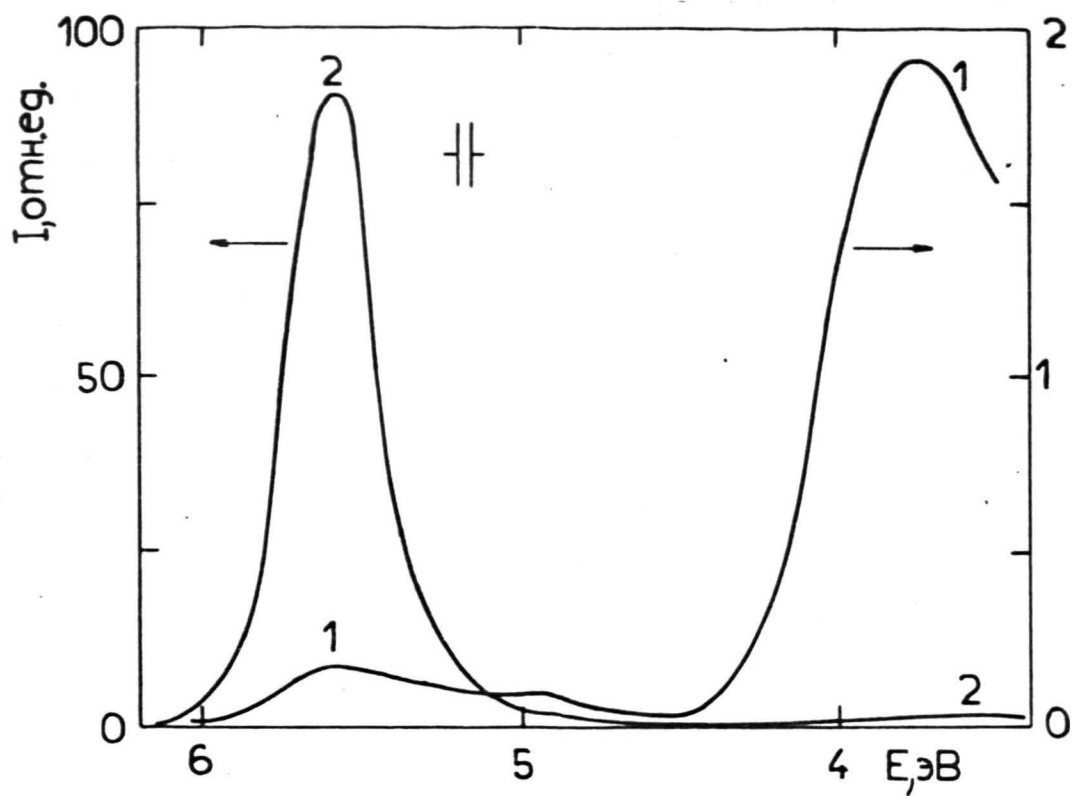
На рис. 4.4 представлены спектры КЛ колонии спонтанно зародившихся монокристалликов на стене молибденовой ампулы и таблетки источника при температуре 80 К. Несмотря на возможные ошибки в плотностях возбуждения, одинаковость площадей возбуждаемых областей и расположения образцов в криостате можно утверждать, что спектры КЛ существенно отличаются. Интенсивность излучения в полосе 5,6 эВ источника не перенесенного через газовую фазу, примерно 500 раз больше. При этом уменьшилась также относительная интенсивность КЛ полос в районе 3 эВ. В CaO, перенесенном иодом, в свою очередь появилась новая полоса в районе 3,8 эВ.

Введение в CaO серы путем минерализации механической смеси CaO-CaS в молибденовой ампуле при 1900 К, а также посредством диффузии при той же температуре, не вызывает появления но-





Р и с. 4.3. Термическое тушение КЛ эпитаксиального слоя  $\text{CaO}$  в полосе 5,6 эВ. На вставке - зависимость интенсивности КЛ от плотности возбуждения (стрелками показан рабочий интервал).



Р и с. 4.4. Спектры стационарной КЛ  $\text{CaO}$  .

- 1 - минерализованная поликристаллическая таблетка;
- 2 - микрокристаллики, выращенные в иодидном транспорте.

вых полос КЛ со стоксовым сдвигом, сравнимым с обнаруженным в  $MgO:S$ . Однако наблюдается существенный прирост интенсивности КЛ в районе 3 эВ, примерно  $4 \cdot 10^2$  раз по сравнению с номинально чистым  $CaO$ . Окисление образца  $CaO:CaS$  в течение одного часа на воздухе при 1500 К приводит к заметному уменьшению интенсивности полосы при 3 эВ и появлению полосы при 3,8 эВ (рис. 4.5).

#### 4.4. Модель влияния магния и серы на излучательную рекомбинацию в $CaO$

##### 4.4.1. Коротковолновая КЛ $CaO$

Как показывают исследования спектров стационарной КЛ различных образцов  $CaO:Mg$ , не увеличение, не уменьшение концентрации магния не приводит к появлению новых каналов излучательной рекомбинации в исследуемой области спектра. Тем не менее варьирование содержания  $Mg$  вызывает перераспределение мощностей излучения между УФ-полосой при 5,6 эВ и более длинноволновыми полосами в районе 2,5–4 эВ. Наиболее существенное воздействие на интенсивность КЛ в полосе при 5,6 эВ, присутствующей во всех образцах  $CaO$  без исключения, оказывает уменьшение содержания  $Mg$  ниже уровня в номинально чистом  $CaO$  (рис. 4.4). Сразу необходимо отметить, что эффективность излучательной рекомбинации этого канала сильно зависит также от "монокристалличности" образца и, что особенно важно, предизмерительного времени экспонирования на воздухе. Последнее явление обусловлено большой гигроскопичностью  $CaO$ . Хранение образцов  $CaO$  на ат-

мосфере в нормальных условиях в течение примерно двух суток приводит к разрушению и прокаленным люминофоров, и эпитаксиальных слоев  $\text{CaO}$  с одновременным уменьшением на несколько порядков интенсивности КЛ в полосе при 5,6 эВ. Так как образцы 1 и 2 (рис. 4.4) синтезировались в исключительно одинаковых внешних условиях, имеет примерно одинаковую кристаллографическую структуру (размеры отдельных монокристаллических блоков  $\sim 50$  мкм) и также одинаково долго экспонировались на воздухе, мы считаем возможным делать следующее заключение: при содержании в монокристаллах  $\text{CaO}$  магния меньше уровня номинально чистого реактива  $\text{CaO}$  марки ос.ч. 6-2, изменения интенсивности КЛ полосы при 5,6 эВ коррелируют с изменениями концентрации магния (интенсивность уменьшилась  $5 \cdot 10^2$  раз при изменении концентрации магния 10-100 раз). Точность определения химического состава микрокристалликов  $\text{CaO}$  невелика. Ошибка при этом оценивается величиной 30-50%. Основным источником погрешностей являются небольшие количества материала и примеси, введенные при снятии кристалликов со стенок ампулы. Легирование же  $\text{CaO}$  магнием приводит к относительному уменьшению интенсивности КЛ в полосе при 5,6 эВ и приросту выделяемой мощности излучения в видимой и близкой УФ-областях спектра. Данное поведение характеристик КЛ хорошо согласуется с результатами исследований ЭПР в  $\text{CaO}:\text{Mg}$  [23, 142], где наблюдалась аналогичная корреляция между сигналами от  $\text{Mg}_{\text{Ca}}^+$ ,  $F_A^+$  и  $F_{AA}^+$  (аксиальный центр, пертурбированный двумя ионами  $\text{Mg}^{2+}$ ) в зависимости от содержания магния в  $\text{CaO}:\text{Mg}$ , выращенном в дуговом разряде. Так как не наблюдаются ни изменения в положении пика КЛ при 5,6 эВ, ни появление других полос в более коротковолновой области, при имеющихся данных отпадает интерпретация полосы при 5,6 эВ как излучение пертурбированного  $\text{Mg}^+$ , самозахваченного экситона, имеющего хорошо изученный аналог в ШГК

(см., напр., [120]). С учетом имеющихся в литературе данных о наличии состояния  $Mg_{Ca}^+$  в  $CaO$  мы предлагаем интерпретировать излучение при 5,6 эВ в  $CaO$  как излучательную рекомбинацию локализованного ионом магния экситона. Таким образом, можно предполагать, что система  $CaO:Mg$  является аналогом выше рассмотренной  $MgO:Be$ , что хорошо согласуется с феноменологическими представлениями теории изоэлектронных центров захвата (для обеих систем сравнительные разности средств к электрону и вторых потенциалов ионизации почти тождественны, см. табл. 3.1). Наша модель подтверждается также безактивационным характером излучательной рекомбинации при 5,6 эВ (рис. 4.2). Тут необходимо отметить, что хотя существование активационного барьера для одноцентровой автолокализации экситона теорией не требуется [148-150] для  $MgO$  оно экспериментально наблюдается [103].

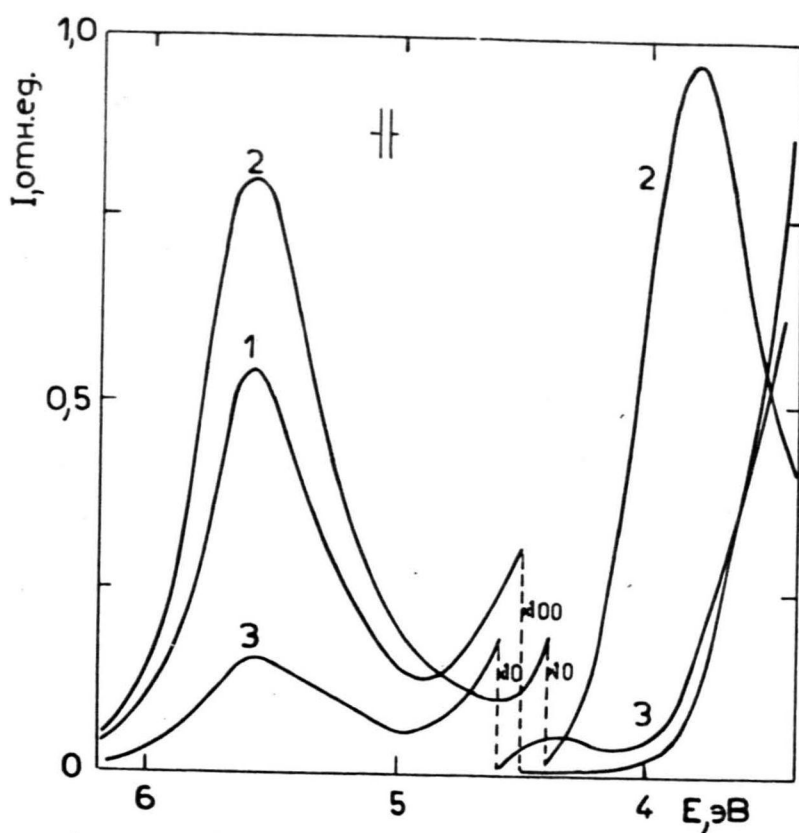
Структура и свойства полос КЛ в районе 2,5-4 эВ нами подробно не исследованы, однако кажется правомерным связать излучение в районе 3 эВ с излучательной рекомбинацией  $F^-$ ,  $F_A^+$ ,  $F_{AA}^+$ -центров, на что указывает зависимость интенсивности КЛ от концентрации магния (рис. 4.2), а также ее заметное уменьшение в окисленных образцах (рис. 4.5). В свете последних данных о природе "синей" люминесценции в  $MgO$  [151], где наблюдалось туннелирование электрона между возбужденными состояниями  $F^-$  и  $F^+$ -центров, а также работ по селективному возбуждению  $F_A^+$ - и  $F_{AA}^+$ -центров в  $CaO$  [142] понятна нетривиальность процессов, обуславливающих излучательную рекомбинацию с участием  $F^-$ -центров в окислах ЩЗМ.

Полоса КЛ при 3,8 эВ с большой вероятностью обусловлена встроенным иодом, что согласуется с данными по люминесценции фосфоров  $CaO:Cl$ ,  $CaO:F$  [137, 138]. То, что в нашем случае полоса при 3,8 эВ проявляется только в чистых (рис. 4.4) и наме-

ренно окисленных образцах (рис. 4.5) согласуется с представлениями о весьма незначительной встраиваемости тяжелых галогенов в окислах [48, 49].

#### 4.4.2. Католюминесценция $\text{CaO}:\text{S}$

Нами не обнаружена прямая аналогия между системами  $\text{MgO}:\text{S}$  и  $\text{CaO}:\text{S}$ . В последнем случае полос со стоксовым сдвигом  $\sim 2$  эВ от края собственного поглощения не наблюдалось. Обусловлено ли это неправильно выбранной технологией приготовления образцов, наличием состояния  $[\text{Mg}^+e]$  или же уменьшением вклада деформационного слагаемого в образовании связывающего состояния  $[\text{II9}]$  в  $\text{CaO}:\text{S}$  по сравнению с  $\text{MgO}:\text{S}$ , пока судить трудно, так как мы не имеем метода непосредственного определения концентрации серы в образцах. Из рис. 4.5 видно, что минерализация  $\text{CaO}:\text{CaS}$  ( $\sim 10^{-3}$  ат. долей) иодом приводит к появлению интенсивной пока не идентифицированной полосы при 3 эВ. Так как интенсивность КЛ в этой полосе явно зависит от последующего окисления, хочется излучательную рекомбинацию приписать дефектами в анионной подрешетке, возможно пертурбированными серой.



Р и с. 4.5. Спектры стационарной КЛ минерализованной поликристаллической таблетки  $\text{CaO}:\text{CaS}$  при 80 К.

1 - необработанный образец; 2 - окисленный образец (при 1500 К на воздухе в течении 1 час); 3 - прокаленный образец (при 1500 К в вакууме 0,13 Па в течении 1 час).

## ГЛАВА 5 ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ MgO и CaO с ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ГАЛЛИЯ

### 5.1. Механизмы люминесценции ртутеподобных центров в ЩГК и в кристаллофосфорах A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> (обзор литературы)

Известно [152-158], что ионы с конфигурацией внешних электронов  $ns^2$  (так называемые ртутеподобные ионы) являются эффективными центрами люминесценции в различных ионных матрицах и такие системы находят широкое практическое применение. Исследования, проведенные на щелочно-галогидных кристаллах, активированных  $ns^2$ -ионами, позволили установить микроструктуру центров люминесценции, выяснить детальный механизм электроноколебательных переходов в центрах с сильным взаимодействием электронной и ядерной подсистем и механизм передачи энергии от матрицы к ионам активатора (см., напр., [152, 153]). Люминесценция ртутеподобных ионов в соединениях A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> исследована значительно слабее, и большинство исследовательских работ проведено на порошкообразных материалах [32, 153, 156, 159]. Это вызвано тем, что монокристаллы соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> с заданными параметрами синтезировать труднее чем ЩГК. Однако, по опыту, накопленному при изучении характеристик электроноколебательных переходов  $ns^2$ -ионов в ЩГК, известно, что даже прецизионные поляризационно-кинетические исследования не всегда позволяют однозначно интерпретировать экспериментальные результаты [157, 158, 160].

Лишь сравнительно недавно появились первые результаты, по-



лученные на монокристаллических объектах - сульфидах и окислах ЦЗМ. Авторами работ [161, 162] изучалась колебательная структура спектров излучения  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaS}$  и  $\text{SrS}$ , легированных тяжелыми ионами  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ . Показано, что медленно затухающий компонент излучения при 4,2 К обусловлен запрещенными переходами  ${}^3A_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$  ( ${}^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$  в свободном ионе, соответственно), возникающими благодаря смешиванию  ${}^3A_{1u}$  - и  ${}^3T_{1u}$  -состояний  $T_{1g}$  -колебаниями решетки. В [163, 33] сообщается о внедрении в монокристаллы  $\text{MgO}$  ионов галлия в больших концентрациях и о возможностях изменения их зарядового состояния от  $\text{Ga}^{3+}$  до  $\text{Ga}^+$  воздействием  $\gamma$ -излучения и светом. Методом электронного парамагнитного резонанса установлено, что парамагнитный ион  $\text{Ga}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  находится в октаэдрическом окружении ионов кислорода центросимметрично, замещая ион  $\text{Mg}^{2+}$ . Парамагнитные центры не наблюдаются в необлученных кристаллах, что указывает на присутствие ионов галлия в виде  $\text{Ga}^{3+}$  и (или)  $\text{Ga}^+$ . Обнаружены [33] также две примесные полосы оптического поглощения в  $\text{MgO}:\text{Ga}$  при 300 и 350 нм, приписываемые  $\text{Ga}^+$  и  $\text{Ga}^{2+}$ , соответственно. Возможность создания в  $\text{MgO}:\text{Ga}$  несколько (по всей видимости, взаимно компенсирующихся) зарядовых состояний иона-активатора могла бы дать дополнительную информацию для определения общих характеристик рекомбинационной люминесценции в  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  при возбуждении пучком электронов. Представлялось целесообразным сравнить характер рекомбинационной люминесценции в  $\text{MgO}:\text{Ga}$  с изученными ранее системам  $\text{MgO}:\text{Al}$  [12],  $\text{MgO}:\text{Sn}$  [153], а также  $\text{MgO}:\text{S}$ .

В некоторых аспектах  $\text{MgO}:\text{Ga}$  отличается как от ранее изученных систем с  $ns^2$  -ионами, так и от формально аналогичной с ней  $\text{MgO}:\text{Al}$ . Во-первых, в  $\text{MgO}$  зарядовое состояние примесного  $ns^2$  -иона  $\text{Ga}^+$  ниже, чем замещаемого им иона основания  $\text{Mg}^{2+}$ .

Обычно исследуются системы, в которых заряд  $ns^2$ -иона одинаков или больше, чем у катионов основания, в последнем случае избыточный заряд  $ns^2$ -иона, например,  $Sn^{2+}$  в  $KCl$ , компенсируется катионной вакансией или другим дефектом. В монокристаллах  $MgO:Ga$  зарядовая компенсация ионов  $Ga^+$  может осуществляться ионами  $Ga^{3+}$  или другими трех- и четырех-зарядными ионами, всегда присутствующими в кристаллах  $MgO$  ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$  и др.). Во-вторых, известно [133], что изоэлектронный с  $Ga^{2+}$  ион  $Al^{2+}$  в  $MgO$  термически стабилен только до 35 К, однако состояния  $Ga^+$  и тем более  $Ga^{2+}$  стабильны в  $MgO$  вплоть до комнатной температуры [33]. Высокую термическую стабильность состояния  $Ga^+$ , однако, нельзя считать достоверно доказанной, так как  $Ga^+$ -ион не парамагнитен. В работе [32], рассматривающей спектральные характеристики легированных  $ns^2$ -ионами порошков сульфида и окиси кальция, указывается, что для элементов  $Ga$ ,  $In$ ,  $Tl$  основным является трехвалентное зарядовое состояние и, что наблюдаемые полосы достоверно отождествлять с переходами  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  в одновалентных ионах можно только в том случае, когда имеются в виду "тяжелые" активаторы  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ . В кристаллофосфорах  $CaO:Ga$  наблюдаются [32, 159] неэлементарные активаторные полосы рентгенолюминесценции с максимумами в районах 2,7 и 2,5 эВ, причем как форма спектров, так и положение максимумов полос меняется в зависимости от окислительно-восстановительных режимов получения образцов. Авторами [156] показано, что в  $CaS:Pb$  оптически активны также трехвалентные и четырехвалентные зарядовые состояния активатора. В кристаллофосфорах на основе  $CaO$  и  $CaS$ , легированных ионами переменной валентностью наблюдаются также ассоциативные [32] и парные центры [156].

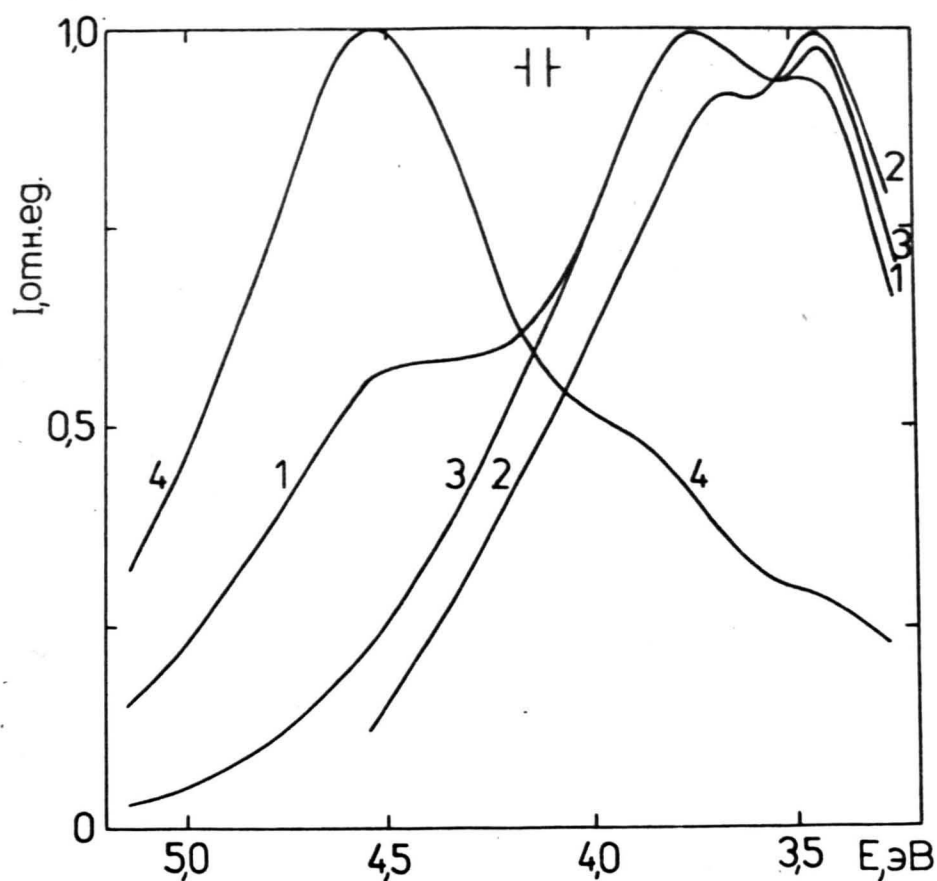
При изучении механизмов электроколебательных переходов

в  $ns^2$ -ионах в ШГК информативными оказались измерения форм фотосцинтилляций [154, 164] и временных зависимостей люминесценции [154, 160]. В большинстве ШГК, активированных тяжелыми ртутеподобными ионами ( $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ), фотосцинтилляция при азотных температурах и ниже является сложным явлением - имеет быстрый и медленный компоненты затухания, что связано с участием возбужденных состояний  $^3P_1$  и  $^3P_0$ , соответственно. Медленный компонент в излучении легких ионов (см., напр., в  $KBr:Ga$  [160]) наблюдается только при температурах ниже 45 К и до последнего времени не имеет четкой интерпретации.

Из рассмотрения литературных источников следует, что при исследовании спектральных характеристик эпитаксиальных слоев  $MgO:Ga$  и  $CaO:Ga$  следует считаться по крайней мере с тремя оптически активными состояниями примесного иона.

## 5.2. Спектры стационарной КЛ и кинетические характеристики $MgO:Ga$ и $CaO:Ga$

В спектрах КЛ  $MgO:Ga$  при комнатной температуре в диапазоне 2-8 эВ доминирует широкая неэлементарная полоса с максимумом при 3,5 эВ. Интенсивность в максимуме этой полосы люминесценции коррелирует с концентрацией Ga в образцах. При температуре жидкого азота у монокристаллов  $MgO:Ga$  с концентрацией галлия порядка  $10^{-2}$  ат. долей появляется новая полоса КЛ с максимумом при 4,55 эВ, которая особенно четко выделяется при измерении спектра люминесценции с запаздыванием  $1 \cdot 10^{-4}$  с относительно конца возбуждающего импульса (рис. 5.1). При меньших concentra-



Р и с. 5.1. Спектры КЛ  $MgO:Ga$  ( $Ga \sim 1 \cdot 10^{-2}$  ат.долей).

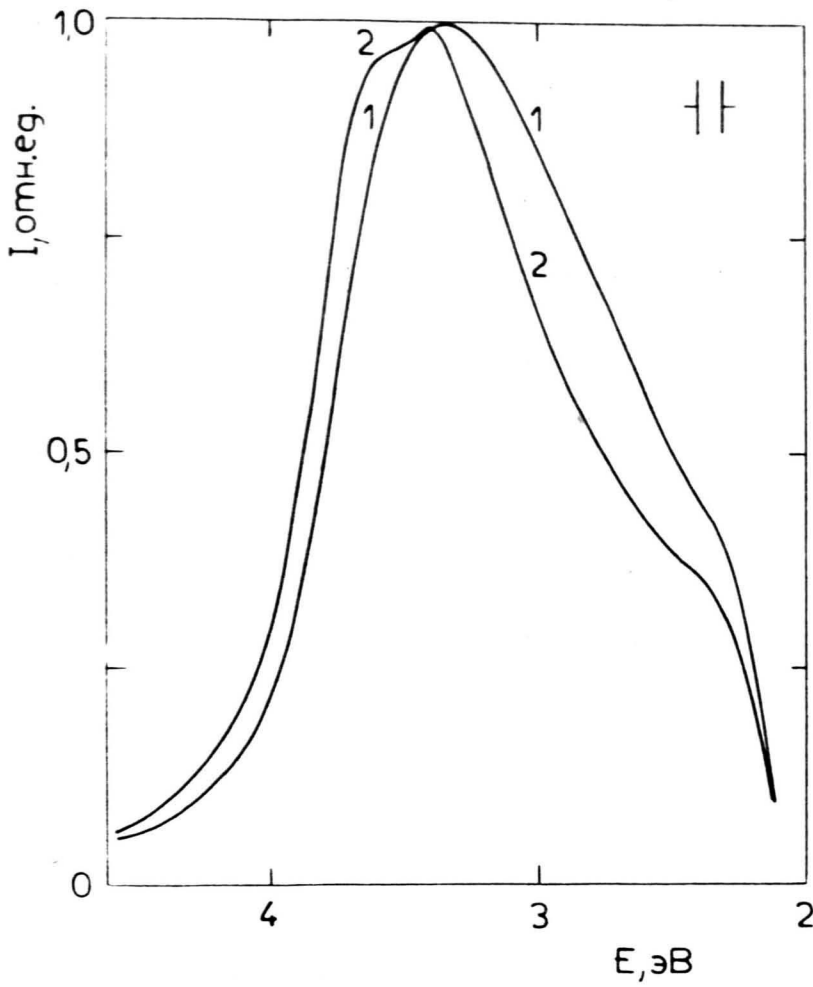
1 - непрерывное возбуждение при 80 К; 2 - непрерывное возбуждение при 300 К; 3 - с задержкой  $2 \cdot 10^{-6}$  с после возбуждающего импульса при 80 К; 4 - с задержкой  $1 \cdot 10^{-4}$  с после возбуждающего импульса при 80 К.

циях Ga эта полоса выделяется менее четко и проявляется в виде "плеча" основной полосы при 3,5 эВ. При 80 К в  $MgO:Ga$  наряду с этими полосами наблюдается также слабая краевая люминесценция при 7,65 эВ, пиковая интенсивность которой более чем два порядка меньше интенсивности в полосе при 3,5 эВ.

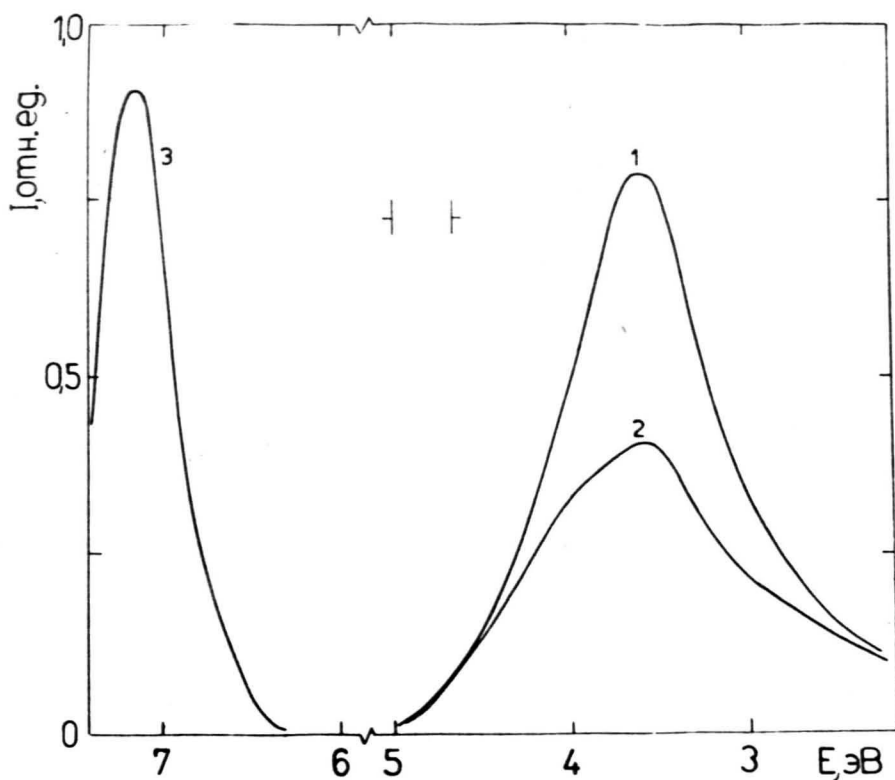
Аналогичная неэлементарная полоса КЛ в районе 3,5 эВ наблюдается также в монокристаллах  $CaO:Ga$  (рис. 5.2). Однако интенсивность излучения в этой области спектра при прочих равных условиях в  $CaO:Ga$  всегда меньше, чем в  $MgO:Ga$ .

В монокристаллах  $MgO:Ga$  люминесценция в районе 3,5 эВ возбуждается также оптически. В спектрах возбуждения ФЛ наблюдается узкий бесструктурный пик при 7,15 эВ. Основная полоса ФЛ и в этом случае неэлементарна (рис. 5.3). Облучение образцов рентгеновскими лучами при температуре жидкого азота в течение 30 минут снижает интенсивность полосы ФЛ примерно в 2 раза с незначительным изменением ее спектральной формы. В спектрах РЛ  $MgO:Ga$  и  $CaO:Ga$  появляется заметное сходство. Спектр оптического поглощения  $MgO:Ga$  в области 200–400 нм весьма сложный, тем не менее на фоне поглощения  $V^-$ -центров и полос, обусловленных переходами в ионах железа [I27], можно выделить полосу при 300 нм, оптическая плотность в которой после рентгенизации уменьшается. Следует отметить, что снятию четких спектров оптического поглощения затрудняет рассеяние на элементах рельефа поверхности эпитаксиальных слоев.

На рис. 5.4 представлены характеристики затухания КЛ в подполосах 3,4 и 3,75 эВ. Видно, что кинетика затухания в подполосах 3,4 и 3,75 эВ имеет почти одинаковый характер и не может быть описана в рамках внутрицентральной или мономолекулярной зонной рекомбинационной модели. Кинетика люминесценции в данном случае, по-видимому, определяется туннельными переходами, так

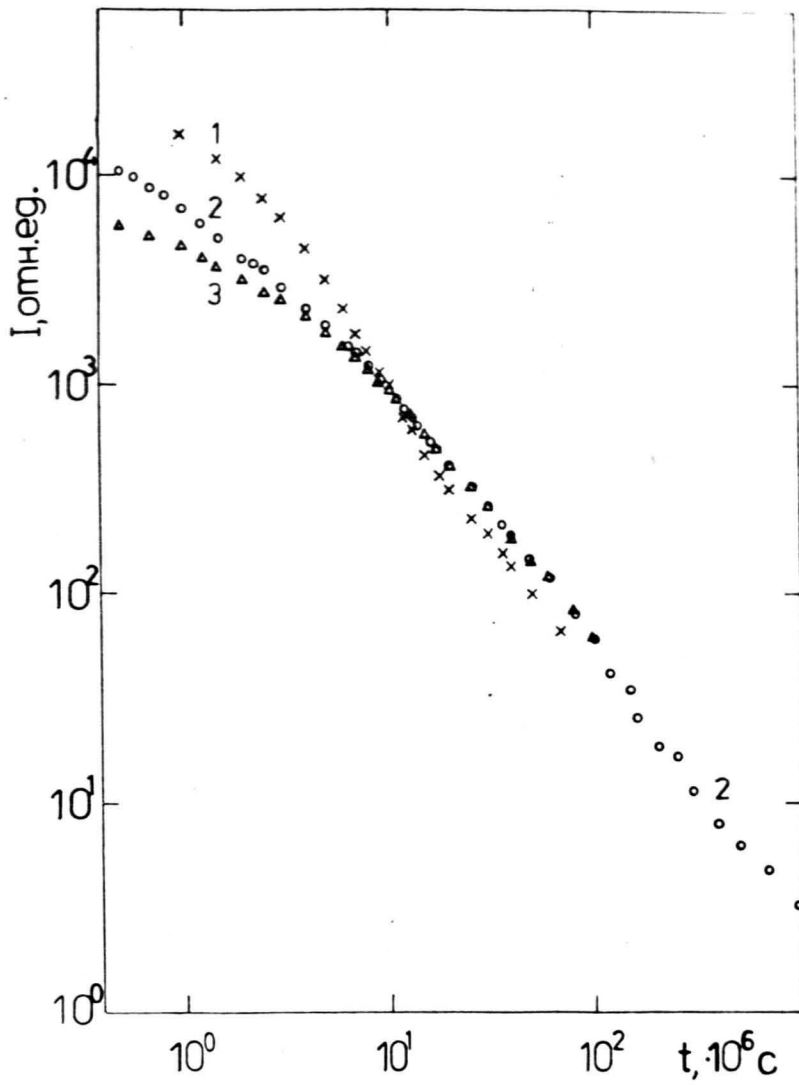


Р и с. 5.2. Спектры КЛ  $\text{CaO}:\text{Ga}$  ( $\text{Ga} \sim 5 \cdot 10^{-3}$  ат.долей).  
1 - непрерывное возбуждение при 300 К; 2 - непрерывное возбуждение при 80 К.



Р и с. 5.3. Оптические спектры  $MgO:Ga$  ( $Ga \sim 5 \cdot 10^{-3}$  ат.долей) при 80 К.

1 - спектр люминесценции исходного кристалла при возбуждении квантами с энергией 7,15 эВ; 2 - спектр люминесценции кристалла, облученного рентгеновскими лучами; 3 - спектр возбуждения люминесценции при 3,5 эВ.



Р и с. 5.4. Кинетика затухания КЛ  $MgO:Ga$  ( $Ga \sim 1 \cdot 10^{-2}$  ат.долей).

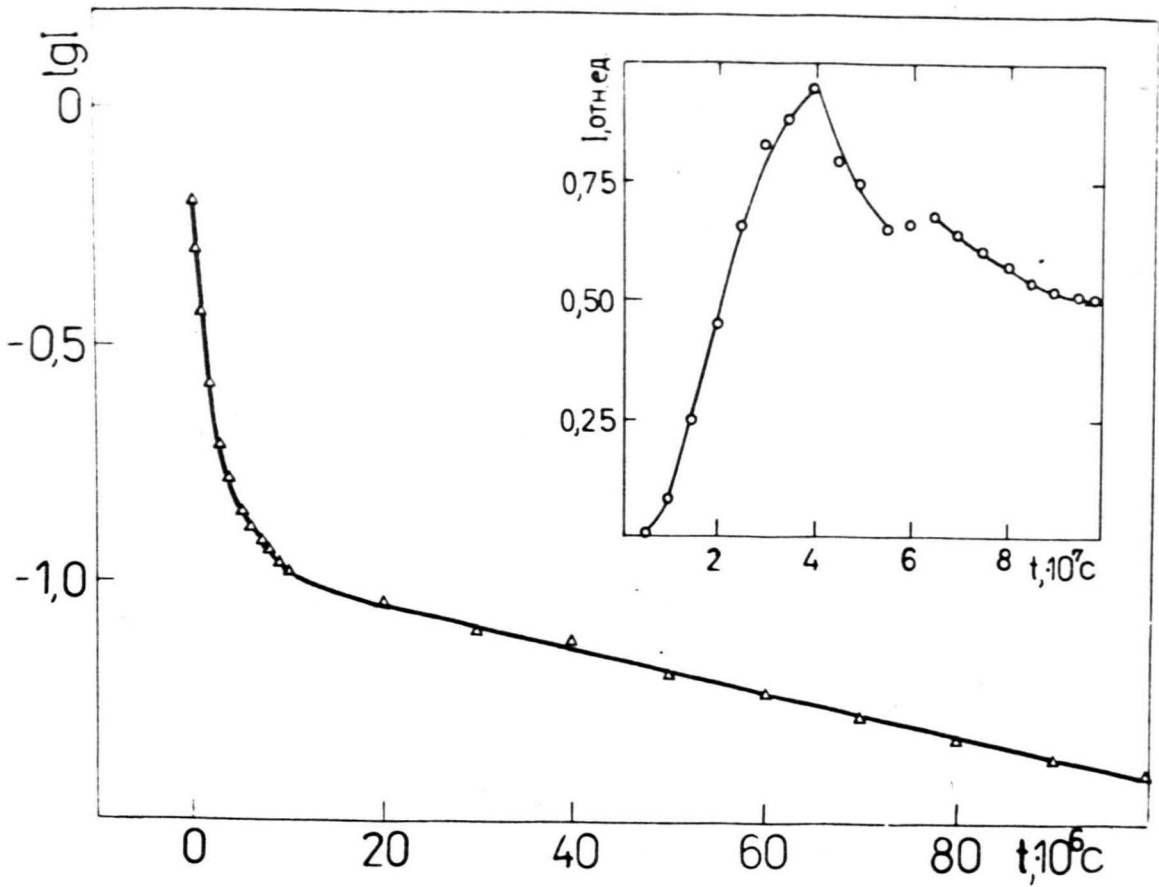
1 - при 3,305 эВ, 80 К; 2 - при 3,305 эВ, 300 К; 3 - при 4,1 эВ, 300 К.



как при временах, превышающих  $5 \cdot 10^{-6}$  с после окончания возбуждающего импульса, интенсивность люминесценции в подполосах убывает по гиперболическому закону, т.е.  $I \sim t^{-\alpha}$ , где  $\alpha$  - постоянная величина. Затухание КЛ в полосе 4,55 эВ может быть представлено суммой двух экспонент с характеристическими временами:  $(4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$  с и  $(6,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$  с (рис. 5.5). По оси абсцисс отложено время от начала возбуждающего импульса длительностью  $3 \cdot 10^{-7}$  с до начала измерительного "импульса" длительностью  $1 \cdot 10^{-7}$  с. Длительность заднего фронта возбуждающего импульса в данном случае не превышала  $5 \cdot 10^{-8}$  с. Как следует из рисунка, разгорание излучения при 3,5 эВ в  $MgO:Ga$  малоинерционно и в начальных стадиях затухания ее не наблюдается быстрых компонент с характеристическими временами меньше  $10^{-6}$  с.

### 5.3. Обсуждение модели центра, ответственного за излучательную рекомбинацию в $MgO:Ga$ при 3,5 эВ

Причиной возникновения неэлементарной полосы КЛ в районе 3,5 эВ в  $MgO$  и  $CaO$  следует считать присутствие ионов  $Ga$ , так как эта полоса наблюдается лишь в кристаллах с галлием. При анализе деталей спектров люминесценции кристаллов  $MgO$  в диапазоне 2-4 эВ следует однако учитывать, что в этой области спектра расположены полосы излучения собственных дефектов решетки ( $F^+$ -центров - 3,12 эВ,  $F$ -центров - 2,4 эВ [1, 165] и дефектов, возникающих при пластической деформации - при 2,9 эВ [166]), а также примесей  $Fe$ ,  $Cr$  [127]. Недавно [151] методом оптического ЭПР было показано, что излучательная рекомбинация в полосах  $F$ -



Р и с. 5.5. Кинетика затухания КЛ  $\text{MgO}:\text{Ga}$  ( $\text{Ga} \sim 1 \cdot 10^{-2}$  ат.до-  
лей) в полосе 4,55 эВ при 80 К. На вставке - разгорание КЛ в  
полосе 3,5 эВ при 300 К.

Время измерялось от начала возбуждающего импульса  $3 \cdot 10^{-7}$  с до  
начала измерительного импульса в  $1 \cdot 10^{-7}$  с.

и  $F^+$ -центров в  $MgO$  не является следствием внутрицентровых переходов, а обусловлено туннелированием между возбужденными состояниями  $F^-$  и  $F^+$ -центров. В выращенных нами монокристаллах  $MgO:Ga$  ( $Ga \sim 5 \cdot 10^{-4}$  ат. долей) интенсивность КЛ в полосе при 3,5 эВ в несколько раз превосходит интенсивность КЛ в районе 3,3 эВ преднамеренно не легированных кристаллов. При содержании примерно  $10^{-2}$  ат. долей это соотношение составляет 50-100 раз. Люминесцентные характеристики  $CaO$  и  $CaO:Ga$  аналогичны.

Галлий в окиси магния в принципе может находиться в трех зарядовых состояниях:  $Ga^+$ ,  $Ga^{2+}$  и  $Ga^{3+}$ .

I.  $Ga^{3+}$  как ион с замкнутой внешней оболочкой имеет высокую энергию первого возбужденного состояния и поэтому его внутрицентровые переходы в исследуемой области спектра не ожидаются. Однако  $Ga^{3+}$  в регулярном катионном узле может вызвать возмущение экситонного перехода с образованием состояния связанного экситона. Следует отметить, что энергия первого экситонного перехода в  $Ga_2O_3$  значительно меньше, чем в  $MgO$ , и составляет лишь 4,9 эВ [167]. Состояние связанного экситона может образоваться в результате захвата свободного экситона или последовательного захвата электрона и дырки ионом  $Ga^{3+}$ .

$Ga^{3+}$  может входить также в состав центра рекомбинации совместно с катионной вакансией. Люминесценция аналогичных центров рекомбинации с максимумом в районе 5,4 эВ хорошо изучена в кристаллах  $MgO$ , легированных алюминием [12, 13, 127].

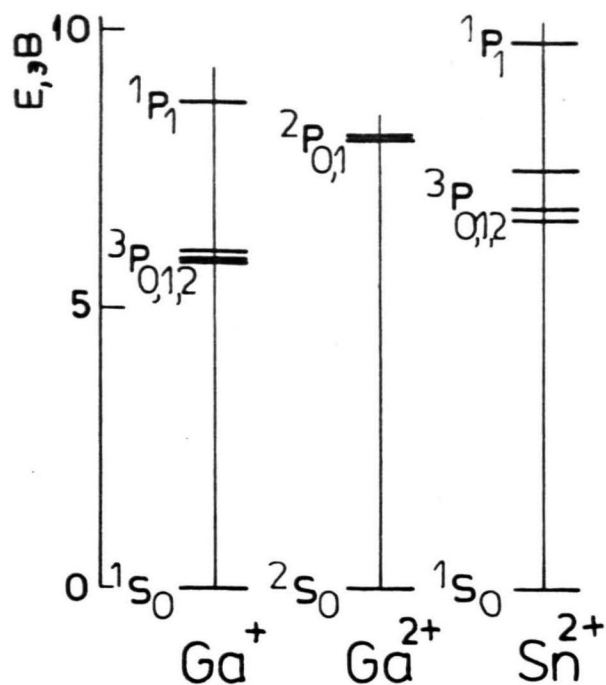
Самая коротковолновая полоса излучения, обусловленная примесью галлия, при 4,55 эВ имеет небольшую энергию активации термического тушения, что делает ее более похожей на излучение связанного экситона чем на рекомбинацию через центр, включающий вакансию. В последнем случае кинетика затухания КЛ (в системе  $MgO:Al$  [12]) имеет гиперболический характер, что не наблюдается

для полосы 4,55 эВ в  $MgO:Ga$ . Можно предположить, что в связи с встраиванием ионов  $Ga^{3+}$  в решетку, концентрации катионных вакансий становятся незначительными и в спектрах КЛ  $MgO:Ga$  аналоги  $V_{Al}$ -центров не наблюдаются. В таком случае характеристическое время затухания КЛ в полосе 4,55 эВ  $(4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$  с можно гипотетически представить временем внутрицентрового перехода связанного экситонного состояния у иона  $Ga^{3+}$ . Экспоненциальный спад интенсивности люминесценции на больших временах  $(6,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$  с может быть связан с освобождением носителей из мелких ловушек.

2. Результаты ЭПР исследований показывают, что ионы  $Ga^{2+}$  в облученных кристаллах  $MgO:Ga$  имеют октаэдрическое окружение, следовательно можно предположить, что основная полоса излучения при 3,5 эВ обусловлена ионами галлия в регулярных узлах решетки. Энергия низших возбужденных состояний свободных ионов  $Ga^{3+}$  и  $Ga^{2+}$  сравнимы с энергией, необходимой для возбуждения иона  $Sn^{2+}$  (рис. 5.6), для которого в  $MgO$  экспериментально подтверждена возможность прямой активации [168]. Остается только определить зарядовое состояние излучающего иона, т.е. выяснить, происходит ли излучение с возбужденного состояния  $Ga^{3+}$  или  $Ga^{2+}$ .

Самый низкоэнергетический переход  ${}^2P_0 \rightarrow {}^2S_0$  в свободном ионе  $Ga^{2+}$  является резонансным, поэтому соответствующая люминесценция  $Ga^{2+}$ -центров в  $MgO$  должна иметь короткое время высвечивания. В полосе КЛ при 3,5 эВ, однако, на всех стадиях наблюдается сравнительно медленное затухание (рис. 5.4 и вставка на рис. 5.5), сравнимое с затуханием люминесценции  $Ga^{3+}$ -центров в ШГК.

3. Время жизни перехода  ${}^3T_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$  для  $Ga^{3+}$  измерено в  $Kl:Ga$ : интегрально -  $1 \cdot 10^{-5}$  с [164] и отдельно в подполосах  $A_x$  (при 2,05 эВ) -  $9 \cdot 10^{-6}$  с в диапазоне температур 50-273 К и  $A_r$  (при 2,5 эВ) -  $5 \cdot 10^{-5}$  с в диапазоне температур 10-50 К



Р и с. 5.6. Схема низкоэнергетических термов свободных ионов Ga<sup>+</sup>, Ga<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>.

[154]. Свойства легких  $ns^2$ -ионов достаточно не выяснены даже в ЩГК, о чем уже отмечено в работе [160].

Из ЩГК, на которых исследовалась люминесценция  $Ga^+$ , наиболее близкими к  $MgO$  характеристиками обладает  $NaCl:Ga$ . В этом кристалле при низких температурах наблюдаются два компонента излучения с максимумами при 2,45 и 3,1 эВ [154], обусловленные переходами из разных минимумов адиабатического потенциала возбужденного состояния. Наблюдаемые в  $MgO:Ga$  два компонента полосы в районе 3,5 эВ могут иметь аналогичное происхождение. При этом интенсивность люминесценции в подполосе 3,4 эВ в  $e$  раз убывает за  $4 \cdot 10^{-6}$  с (80 К), в подполосе 3,75 эВ - за  $2 \cdot 10^{-6}$  с (300 К).

Наблюдаемый в спектре возбуждения максимум при 7,15 эВ может являться аналогом С-полосы возбуждения в ЩГК с  $ns^2$ -ионами, генетически связанным с резонансным переходом  ${}^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$  в свободных ионах. В случае  $MgO:Ga$  нельзя исключить определенную долю D-природы этой полосы, т.е. примешивания состояния около активаторного экситона. То, что в спектре возбуждения не проявляются полосы, аналогичные А- и В-полосам в ЩГК, может быть обусловлено относительной слабостью этих полос в легких ионах  $Ga$  [153] и объясняется недостаточной чувствительностью измерительной аппаратуры в соответствующей области спектра.

Косвенным доводом в пользу того, что люминесценция в районе 3,5 эВ обусловлена переходами в  $Ga^+$ -центрах является уменьшение интенсивности ФЛ после рентгенизации образца. По данным работы [33] при этом одновременно возрастает концентрация  $Ga^{2+}$ -центров, а концентрация  $Ga^+$ -центров уменьшается.

Кинетика затухания КЛ в полосе 3,5 эВ носит сложный характер и определяется в значительной степени процессами захвата и освобождения носителей на мелких ловушках. Не исключено, что затухание гиперболического типа частично обусловлено туннельными про-

цессами с участием неидентифицированных мелких доноров, т.е. аналогично тому, как это происходит в системах с разнообразными  $V$ -центрами в качестве дырочного компонента туннельной пары [12, 31] и также в исследованной нами  $MgO:S$ . Так как туннельные процессы принимают участие в столь разнохарактерных излучательных переходах, в материалах полученных различными способами, можно предположить, что, во-первых, это обусловлено недостаточной чистотой изучаемых монокристаллов, во-вторых, что мелкие доноры универсальны. В литературе пока предложены две гипотетических "кандидатуры":  $OH^{2-}$ -центр [31] и  $F^-$ -центр [12].

Более детальный анализ природы внутрицентровых процессов в  $MgO:Ga$  требует проведения кинетических измерений при селективном оптическом возбуждении, однако приблизительные оценки возможных внутрицентровых времен затухания в полосе при 3,5 эВ в  $MgO:Ga$  -  $(2-4) \cdot 10^{-6}$  с указывают на вероятность переходов, близких к значениям для ионов  $Ga^+$  в ЦГК [154, 160].

## ВЫВОДЫ

1. Доказано, что низкотемпературным галогенидным химическим транспортом в малом зазоре на (001)  $MgO$  осуществимо выращивание как особоцистых эпитаксиальных слоев  $SrO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ , так и твердых растворов замещения  $Ca_xMg_{1-x}O$  ( $x \leq 0,03$ ),  $Sr_xCa_{1-x}O$  ( $x \leq 0,3$ ).

Установлено, что загрязнение номинально чистых слоев происходит в основном только из источников. По сравнению с доступными объемными монокристаллами, эпитаксиальные слои  $MgO$ , выращенные в бромидном транспорте чище по содержанию примесей ( $C$ ,  $OH$ ,  $Al$ ,  $Na$ ). В них меньше плотность дислокаций, границ блоков, отсутствуют газовые включения.

2. Определен механизм низкотемпературного эпитаксиального роста окислов ЩЗМ на (001)  $MgO$ .

Показано, что до температур  $< 0,6 T_{пл}$  и давлений транспортного агента  $7 \cdot 10^3$  Па скорость роста слоев лимитируется кинетикой химических реакций. При гетероэпитаксии  $CaO$  и  $SrO$  на (001)  $MgO$  наблюдаются деструктивные переходные слои с толщиной до 5 мкм, обусловленные полицентрическим (по всей видимостью - трехмерным) зарождением. Проанализирована взаимосвязь внешних условий и морфологических особенностей чистых и легированных эпитаксиальных слоев окислов ЩЗМ, выращенных в различных режимах. Определены коэффициенты переноса примесей  $Ca$ ,  $Be$ ,  $Li$  и  $Ba$  в монокристаллических слоях  $MgO$  и показано, что концентрации встроенных  $Ca$  и  $Be$  в пределах ошибок эксперимента совпадают с значениями даваемыми соответствующими равновесными коэф-



коэффициентами разделения, а концентрация встроенного Li определяется кинетическими ограничениями растворения. Перенос Ga в малом зазоре в системе Mg-Ga-O-Br определяется термодиффузией GaBr<sub>3</sub>.

3. Доказано, что изоэлектронные примеси в монокристаллах окислов щЗМ (S и Be в MgO, Mg в CaO) образуют эффективные каналы излучательной рекомбинации.

Отличия в электронной структуре остова ионов примеси и ионов основной решетки приводит к локализации отдельных носителей и/или к образованию двухчастичных возбуждений - локализованных экситонов. При возбуждении пучком электронов активированных изоэлектронными примесями эпитаксиальных слоев наблюдается:

- а) в MgO:Be - прямая излучательная аннигиляция локализованных экситонов  $\{Be^{2+}eh\}$  ( $E=6,3$  эВ,  $\tau=(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$  с);
- б) в MgO:S - рекомбинационная люминесценция, состоящая из двух спектрально неразделимых компонентов: 1 - излучательной аннигиляции локализованных экситонов  $\{S^{2-}he\}$  ( $E=5,75$  эВ,  $\tau=(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$  с); 2 - туннельной рекомбинационной люминесценции, возникающей между пространственно разделенными мелкими нейтральными донорными центрами и состоянием  $\{S^{2-}h\}$ ;
- в) в CaO:Mg - полоса люминесценции в районе 5,6 эВ.

Представляется возможным, что и в последней системе наблюдается излучательная аннигиляция локализованных экситонов  $\{Mg^{2+}eh\}$ .

4. Установлено, что в активированных галлием монокристаллических слоях MgO наблюдается рекомбинационная люминесценция с участием электронных переходов  ${}^3T_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$  в ионах Ga<sup>+</sup>.

При возбуждении импульсами электронов кинетика затухания в полосе при 3,5 эВ в MgO:Ga аппроксимируется гиперболическим законом. Предполагается, что закон затухания КИ в значительной степени определяется электронными туннельными переходами между

мелкими донорными центрами и возбужденным состоянием  $^3T_{1u}$  ионов  $Ga_{Mg}^+$ . В отличие от алюминия примесь галлия в  $MgO$  не образует ассоциативных центров с катионными вакансиями, или их концентрация ниже пределов детектирования.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hughes A.E., Henderson B. Color centers in simple oxides. -- In: Point defects in solids., 1972, vol.1, p.381-490.
2. Schirmer O.F. Optical absorption of small polarons bound in octahedral symmetry:  $V^-$  type centers in alkaline earth oxides. -- Z. Physik B., 1976, vol.24, p.235-247.
3. Lacy J.B. et al. Oxidation and reduction of lithium-containing MgO at high temperatures. -- Phys.Rev.B, 1978, vol.18, No.8, p.4136-4142.
4. Gandy H.W. Cathodoluminescence of strontium oxide, barium - strontium oxide, and magnesium oxide. -- Phys.Rev., 1958, vol.111, No.3, p.764-771.
5. Duran J., Evesque P., Billardon M. Tunable optical gain in the near uv using  $F^+$  centers in CaO. -- Appl.Phys.Lett., 1978, vol.33, No.12, p.1004-1006.
6. Калдер К.А. и др. Коротковолновая люминесценция кристаллов MgO. -- ЖПС, 1976, Т.XXV, вып.4, с.639-644.
7. Lee K.H., Crawford J.H., Jr. X-ray stimulated luminescence in MgO. -- J. Luminescence, 1979, vol.20, No.1, p.9-15.
8. Daude N., Jouanin C., Gout C. Electronic structure of CaO. -- phys.stat.sol.(b), 1975, vol.72, No.2, p.K173-K176.
9. Daude N., Jouanin C., Gout C. Electronic band structure of magnesium and calcium oxides. -- Phys.Rev., 1977, vol.15, No.4, p.2399-2405.
10. Валбис Я.А. и др. Краевая люминесценция экситонов в кри-

- таллах MgO в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. -- Письма в ЖЭТФ, 1975, Т. 22, вып.2, с.83-85.
11. Валбис Я.А., Рачко З.А., Спрингис М.Е. Краевая люминесценция монокристаллов MgO. -- Уч. записки ЛГУ, 1975, Т.245, с.122-128.
  12. Janson J.L., Rachko Z.A. Nature of impurity-induced UV luminescence of MgO crystals. -- *phys.stat.sol.(a)*, 1979, vol.53, No.1, p.121-126.
  13. Лущик Ч.Б. и др. Электронные возбуждения и люминесценция окиси магния. -- Труды ИФ АН ЭССР, 1977, № 47, с.59-92.
  14. Thomas D.G., Hopfield J.J. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide. -- *Phys.Rev.*, 1966, vol.150, No.2, p.680-689.
  15. Faulkner R.A. Toward a theory of isoelectronic impurities in semiconductors. -- *Phys.Rev.*, 1968, vol.175, No.3, p.991-1009.
  16. Dean P.J. Isoelectronic traps in semiconductors (experimental). -- *J. Luminescence*, 1973, vol.7, No.1, p.51-78.
  17. Baldereschi A. Theory of isoelectronic traps. -- *J. Luminescence*, 1973, vol.7, No.1, p.79-91.
  18. Тресвятский С.Т., Карпенко В.Я., Голдштейн В.Л. Метод выращивания монокристаллов тугоплавких соединений. -- Изобр., Пром. образцы, тов. знаки, 1967, Т 44, № 13, с.525.
  19. Schupp L.J. Magnesia crystals grown in a carbon arc furnace. -- *Elektrochem.Technol.*, 1968, vol.6, No.5-6, p.219-221.
  20. Butler C.T., Sturm B.J., Quincy R.B.Jr. Arc fussion growth of high - purity MgO crystals. -- *J.Cryst. Growth*, 1971, vol.8, No.1, p.197-205.
  21. Abraham M.M., Butler C.T., Chen Y. Growth of high - purity and doped alkaline earth oxides: 1. MgO and CaO. -- *J.Chem.*

- Phys., 1971, vol.55, No.8, p.3752-3756.
22. Booth J.R., Kingery W.D., Bowen H.K. Preparation and properties of MgO single crystals grown by chemical vapor deposition. -- J.Crystal Growth, 1975, vol.29, No.1, p.257-262.
  23. Boas J.F., Clark M.J., Pilbrow J.R. EPR evidence for Mg<sup>+</sup> ions in CaO. -- J.Phys.C: Solid State Phys., 1976, vol.9, p.4053-4056.
  24. Mee J.E., Pulliam G.R. Chemical vapor deposition of single crystal metal oxides. 1. MgO on MgO. -- In: Proc.Int.Conf. Crystal Growth, Boston, 1966, p.333-335.
  25. Gruber P.E. Growth of high purity magnesium oxide single crystals by chemical vapor transport techniques. -- J. Crystal Growth, 1973, vol.18, No.1, p.94-98.
  26. Миронова Н.А., Бандуркина Г.В. Эпитаксиальное выращивание монокристаллических твердых растворов  $Mg_{1-x}Mn_xO$ . -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук, 1975, № 4, с.14-19.
  27. Emmenegger F.P. Preparation of single crystals of  $CaNb_2O_6$  by chemical transport. -- J.Crystal Growth, 1968, vol.2, No.2, p.109-112.
  28. Schäfer H. Preparation of oxides and related compounds by chemical transport. -- In: Proc. of 5<sup>th</sup> Mat.Res. Symposium, N.B.S. special publ. 364, 1972, p.413-435.
  29. Emmenegger F.P. Crystal growth of oxides by chemical transport. -- In: Proc.Conf. Single Crystal Growth of Oxides., Turnov, 1968, p.5-18.
  30. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., Высшая школа, 1971, 336 с.
  31. Williams R.T. et al. Kinetics of radiative recombination in magnesium oxide. -- Phys.Rev.B., 1979, vol.20, No.4, p.1687-1699.

32. Партс Т.М., Хют Т.И., Яэк И.В. Сульфид и окись кальция, активированные ионами переменной валентности. -- Труды ИФ АН ЭССР, 1972, № 41, с.12-28.
33. Holmberg G.H., Lee K.H., Crawford J.H. EPR and optical studies of gallium-doped MgO. -- Phys.Rev.B, 1979, vol.19, No.5, p.2436-2439.
34. Chen Y. et al. Role of hydrogen and deuterium on the  $V^-$ -center formation in MgO. -- Phys.Rev.B., 1975, vol.11, No.2, p.881-890.
35. Freund F., Debras G., Demortier G. Carbon content of magnesium oxide single crystals grown by the arc fusion method. -- J.Crystal Growth, 1977, vol.38, No.2, p.277-280.
36. Chen Y. et al. Color centres in electron irradiated MgO. -- J.Phys.C.: Solid State Phys., 1970, vol.3, p.2501-2507.
37. Vora H., Zupp R.R. Single crystal growth of magnesium oxide by flux method. -- Mater.Res.Bull., 1970, vol.5, No.11, p.977-982.
38. White E.A. Some growth techniques for oxide crystals. In: Proc.Conf. on Single Crystal Growth of Oxides, Turnov, 1968, p.39-60.
39. Шеффер Х. Химические транспортные реакции. -- М., Мир, 1964, 189 с.
40. Wolf E.G., Coskren T.D. Growth and morphology of magnesium oxide whiskers. -- J.Am.Ceram.Soc., 1965, vol.48, No.6, p.279-282.
41. Budnikov P.P., Sandulov D.B. Fandenförmige Ein-kristalle von Magnesium oxid. -- Kristall und Technik, 1967, B 2, H 4, s.549-553.
42. Cockayne G., Filby J.D., Gasson D.B. The growth of MgO crystals from the vapour. -- J. Crystal Growth, 1971,

- vol.9, No.3, p.340-345.
43. Бандуркина Г.В., Миронова Н.А., Поспелова Р.В. Получение монокристаллических эпитаксиальных пленок твердых растворов  $Mg_{1-x}Co_xO$ . -- Изв. АН Латв.ССР, сер. физ. и техн. наук, 1972, № 3, с.32-33.
  44. Ксендзов Я.М., Юрьева Е.К., Червинский М.М. Эпитаксиальный рост монокристаллических пленок окислов переходных металлов. -- В кн.: Процессы синтеза и роста кристаллов и пленок полупроводниковых материалов., Новосибирск, Наука, 1971, с.289-295.
  45. Aboelfoth M.O. Epitaxy of MgO on alkali halides with NaCl.- type structure. -- J.Appl.Phys., 1978, vol.49, No.5, p.2770-2776.
  46. Hand book of Chemistry and Physics, 57<sup>th</sup> ed., CRC Press, Ohio, 1976-1977, D 67-78.
  47. Emmenegger F.P. Crystal Growth of ternary metal oxides by chemical transport. -- J.Crystal Growth, 1968, vol.3/4, p.135-140.
  48. Schäfer H., Odenbach H. Über den Einbau des Transportmittels Iod in Kristalle chemisch transportierte Stoffe.--Z. anorg.allg.Chem., 1966, B.346, p.127-136.
  49. Калдис Э. Принципы выращивания монокристаллов из паровой фазы. В кн.: Рост кристаллов, М., Мир, 1977, с.75-243.
  50. Вейспалс А.А., Лацис И.Э. Синтез эпитаксиальных слоев  $CaO$  методом химических транспортных реакций. -- Изв. АН СССР, сер.неорган. материалы, 1976, Т 12, № 7, с.1318-1319.
  51. Лацис И.Э. Выращивание эпитаксиальных слоев окислов щелочноземельных металлов в малом зазоре. -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук, 1978, № 6, с.64-71.
  52. Kitadawa M., Saraie J., Tanaka T. Heteroepitaxial growth

- of ZnS on GaP by the close-spaced technique. -- J. Crystal Growth, 1978, vol.45, No.2, p.198-203.
53. Pramila B.N., Macmillan W.H. Chemical polishes for (100), (110), and (111) MgO surfaces. -- J.Mater.Sci., 1979, vol.14, No.2, p.494-495.
54. Sangwal K., Sutaria J.N. Etching of MgO crystals in acids: Surface micromorphology. -- J.Mater.Sci., 1976, vol.11, No.12, p.2271-2282.
55. Sangwal K., Patel T.C. Etching behaviour of MgO crystals in relation to chemical reactions. -- Kristall und Technik, 1978, B 13, H 12, p.1407-1412.
56. Harada T. Etchant for revealing dislocations in magnesium oxide single crystals. -- J. Crystal Growth, 1978, vol.44, No5, p.635-637.
57. Анохин Б.Т. и др. Исследования переноса некоторых донорных и акцепторных примесей при эпитаксиальном выращивании кремния сэндвич-методом. -- В кн.: Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Ч.2., Новосибирск, Наука, 1969, с.69-78.
58. Jeffes J.H. The physical chemistry of transport processes. -- J. Crystal Growth, 1968, vol.3,4, p.12-32.
59. Левер Р.Ф., Мандел Г. Диффузия и газовый перенос твердых веществ. -- В кн.: Металлургия в электронике., М., Металлургия, 1970, с.30-32.
60. Noläng I., Richardson W. The transport flux function - a new method for predicting the rate of chemical transport in closed systems. -- J. Crystal Growth, 1976, vol.34, No.2, p.198-214.
61. Zeleznik F.J., Gordon S. Calculation of complex chemical equilibria. -- Ind.Eng.Chem., 1968, vol.60, No.6, p.27-57.



62. Eriksson G. Thermodynamic studies of high temperature equilibria. -- Acta Chem.Scand., 1971, vol.25, No.7, p.2651-2658.
63. Kuznetsov F.A. Chemical thermodynamics for optimization of epitaxial film deposition processes. -- Thin.Sol.Films, 1972, vol.13, No.3, p.303-312.
64. Кузнецов Ф.А., Коковин Г.А., Буждан Я.М. Термодинамический анализ сложных газотранспортных систем. Возможности и общая методика. -- Изв.Сиб.отд. АН СССР, сер.хим.наук, 1975, № 2, вып.1, с.5-24.
65. Schmid H. Die Synthese von Boraziten mit Hilfe chemischer Transportreaktionen. -- J.Phys.Chem.Sol., 1965, vol.26, s.973-988.
66. Люкшин В.В. Скорость роста монокристаллических пленок ферритов при химическом переносе в малом зазоре. -- Изв. АН СССР, сер.неорг. материалы, 1969, Т.5, № 10, с.1745-1749.
67. Вейспалс А.А. Исследование термодинамики химического транспорта трехокси вольфрама. -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук, 1979, № 1, с.60-65.
68. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика, М., Госхимиздат, 1953, 329с.
69. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций., М., Металлургия, 1970, 528 с.
70. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций., М., Химия, 1970, 519 с.
71. Brewer L., Somayajulu G.R., Bracket E. Thermodynamic properties of gaseous metal dihalides. -- Chem.Rev., 1963, vol.63, No.2, p.111-121.
72. JANAF Thermochemical Tables, 2<sup>nd</sup> ed., Nat.Bur.Stand. 37, 1971.

62. Eriksson G. Thermodynamic studies of high temperature equilibria. -- Acta Chem.Scand., 1971, vol.25, No.7, p.2651-2658.
63. Kuznetsov F.A. Chemical thermodynamics for optimization of epitaxial film deposition processes. -- Thin.Sol.Films, 1972, vol.13, No.3, p.303-312.
64. Кузнецов Ф.А., Коковин Г.А., Буждан Я.М. Термодинамический анализ сложных газотранспортных систем. Возможности и общая методика. -- Изв.Сиб.отд. АН СССР, сер.хим.наук, 1975, № 2, вып.1, с.5-24.
65. Schmid H. Die Synthese von Boraziten mit Hilfe chemischer Transportreaktionen. -- J.Phys.Chem.Sol., 1965, vol.26, s.973-988.
66. Люкшин В.В. Скорость роста монокристаллических пленок ферритов при химическом переносе в малом зазоре. -- Изв. АН СССР, сер.неорг. материалы, 1969, Т.5, № 10, с.1745-1749.
67. Вейспалс А.А. Исследование термодинамики химического транспорта трехокси вольфрама. -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук, 1979, № 1, с.60-65.
68. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика, М., Госхимиздат, 1953, 329с.
69. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций., М., Металлургия, 1970, 528 с.
70. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций., М., Химия, 1970, 519 с.
71. Brewer L., Somayajulu G.R., Brackett E. Thermodynamic properties of gaseous metal dihalides. -- Chem.Rev., 1963, vol.63, No.2, p.111-121.
72. JANAF Thermochemical Tables, 2<sup>nd</sup> ed., Nat.Bur.Stand. 37, 1971.

73. Дронюк М.И., Щербай К.С., Варшава С.С. Исследование процесса получения кристаллов арсенида галлия в системе GaAs-Br<sub>2</sub>. -- В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Ч. I, Новосибирск, Наука, 1975, с. 109-112.
74. Краткий справочник физико-химических величин, изд. 5 -- под ред. Мищенко К.П., Ровделя А.А., Химия, 1967, 182 с.
75. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике., М., Наука, 1967.
76. Маслов В.Н., Нечаев В.В. Особенности массообмена в сэндвич - процессе. -- Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 1974, Т. 10, № 3, с. 533-535.
77. Нечаев В.В., Воронин В.А., Сандулова А.В. Некоторые вопросы теории химических транспортных реакций в замкнутом объеме. -- Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 1972, Т. 8, № 4, с. 625-629.
78. Дорфман В.Ф. Газофазная микрометаллургия полупроводников. -- М., Metallurgia, 1974, 191с.
79. Шоу Д.У. Механизмы эпитаксиального роста полупроводников из паровой фазы. -- В кн.: Рост кристаллов Т. I, М., Мир, 1977, с. 11-74.
80. Александров Л.Н. Эпитаксиальный рост полупроводниковых пленок. -- В кн.: Проблемы эпитаксии полупроводниковых пленок., Новосибирск, Наука, 1972, с. 5-30.
81. Александров Л.Н. Эпитаксиальный рост полупроводниковых пленок (термодинамика и кинетика). -- В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Ч. I, Новосибирск, Наука, 1975, с. 5-11.
82. Александров Л.Н. Переходные области эпитаксиальных полупроводниковых пленок. -- Новосибирск, 1978, Наука, 272 с.
83. Александров Л.Н. Кинетика образования и структура твердых

- слоев. -- Новосибирск, 1972, Наука, с.27.
84. Мигаль В.П., Мигаль Н.Н. Особенности роста и свойства эпитаксиальных слоев германия, полученных при 700–890 К в химической газотранспортной системе. -- В кн.: Полупроводниковые пленки для микроэлектроники., Новосибирск, 1977, Наука, с.130–152.
85. Шефталъ Н.Н., Смородина Т.А. Морфология и совершенство эпитаксиальных слоев. -- В кн.: Процессы реального кристаллообразования., Наука, 1977, с.131–143.
86. Александров Л.Н. Переходные области эпитаксиальных пленок полупроводников. -- В кн.: Полупроводниковые пленки для микроэлектроники., Новосибирск, 1977, Наука, с.48–83.
87. Лаврентьева Л.Т., Вилисова М.Д. Переходный слой в автоэпитаксиальных структурах. -- Изв.Сиб.отд. АН СССР, сер.хим. наук, 1975, № 2, вып.1, с.58–77.
88. Monemar B., Lagerstedt O. Properties of VPE-grown GaN doped with Al and some iron-group metals. -- J.Appl.Phys., 1979, vol.50, No.10, p.6480–6491.
89. Dyer L.D., Padovani F. Autodoping and other problems encountered in established a low temperature silicon epitaxial manufacturing process. -- In: Semiconductors. Silicon., Princeton, N .Y, 1973, p.201–212.
90. Sunagawa I. Vapour growth and apitaxy of minerals and synthetic crystals. -- J. Crystal Growth, 1978, vol.45, No.1, p.3–12.
91. Vaulin Jn.D. et al. Influence of crystallization conditions on formation of dislocation structure of germanium homoepitaxial layers produced by gas - transport technique. -- phys.stat.sol.(a), 1973, vol.15, No.2, p.697–710.
92. Стенин С.И., Асеев А.Л. Дефекты в монокристаллических слоях

- полупроводников. -- В кн.: Полупроводниковые пленки для микроэлектроники., Новосибирск, Наука, 1977, с.84-106.
93. Хартман П. Зависимость морфологии кристалла от кристаллической структуры. -- В кн.: Рост кристаллов, Т. VII, М., Наука, с.8-24.
94. Чернов А.А., Панков Н.С. О механизме роста кристаллов при химических реакциях. -- Кристаллография, 1977, Т. 22, вып. I, с.35-43.
95. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. -- М., Наука, 1977, 303 с.
96. Wehmeier F.H. General thermodynamic considerations for the chemical transport of ternary compounds. -- J. Crystal Growth, 1970, vol.6, No.4, p.341-345.
97. Nagai H. A simple analysis of vapor phase growth; Citing an instance of  $Ga_xIn_{1-x}As$ . -- J. Electrochem. Soc., 1979, vol.126, No.8, p.1400-1403.
98. Аризуми Т., Нишинага Т. Транспортные реакции в закрытом процессе. -- В кн.: Металлургия в электронике, М., Металлургия, 1970, с.75-87.
99. Коротков А.С., Чистаков Ю.Д., Тихонов Ю.Н. Использование сэндвич - метода для получения эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов. -- В кн.: Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Ч.2., Новосибирск, Наука, 1969, с.33-39.
100. Mackrodt W.C., Stewart R.F. Defect properties of ionic solids: III The calculation of the point-defect structure of alkaline-earth oxides and CdO. -- J. Phys. C: Solid State Phys., 1979, vol.12, p.5015-5036.
101. Практикум по химии и технологии полупроводников. -- под ред. Угая Я.А., М., Высшая школа, 1978, с.75-84.

102. Foster L.M. A lattice parameter criterion of miscibility gaps in the III-V pseudobinary solid solutions. -- J. Electrochem.Soc., 1974, vol.121, No.12, p.1662-1665.
103. Rachko Z.A., Valbis J.A. Luminescence of free and relaxed excitons in MgO. -- phys.stat.sol.(b), 1979, vol.93, No.1, p.161-167.
104. Грю К.Э., Иббс Т.Л. Термическая диффузия в газах. -- М., Гос. изд-во техн.-теор.лит., 1956, 212 с.
105. Ульянова Т.П., Пунин Ю.О., Петров Т.Г. Основные закономерности расщепления кристаллов при росте. -- В кн.: IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов, Механизм и кинетика роста кристаллов. Ч.2, Ереван, 1972, с.294-297.
106. Auleytner J., Swiderski I., Zahorowski W. Impurity macroincorporation in silicon carbide epitaxial layers. -- J. Crystal Growth, 1977, vol.38, No.2, p.192-196.
107. Leipold M.H., Kapadia C.M. Effect of anions on hot-pressing of MgO. -- J.Am.Ceramic.Soc., 1973, vol.4, p.200-203.
108. Kapadia C.M., Leipold M.H. Grain boundary mobility in anion doped MgO. -- In: Surfaces and interfaces glass and ceram., N. Y. -- London, 1974, p.385-410.
109. Janson J.L., Rachko Z.A., Valbis J.A. Fine structure of the exciton in MgO single crystals. -- phys.stat.sol.(b), 1979, vol.96, No.1, p.K29-K31.
110. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. -- Т.2, М., Мир, 1978, 357 с.
111. Fukushima T., Shionoya S. Luminescence of bound excitons in tellurium-doped zinc sulfide crystals. -- Japan, J. Appl.Phys., 1973, vol.12, No.4, p.549-556.
112. Allen J.W. Theory of isoelectronic traps. -- J.Phys.C.: Solid State Phys., 1971, vol.4, p.1936-1939.

113. Dean P.J., Cuthbert R.T. Interimpurity recombinations involving the isoelectronic trap bismuth in gallium phosphide. -- Phys.Rev., 1969, vol.179, No.3, p.754-763.
114. Sternheim M., Cohen E. Luminescence decay kinetics in GaP:Bi and GaP:N. -- Sol.St. Electronics, 1978, vol.21, No.11/12, p.1343-1346.
115. Ogino T., Aoki M. Photoluminescence in P-doped GaN. -- Japan, J.Appl.Phys., 1979, vol.18, No.6, p.1049-1052.
116. Roessler D.M. Luminescence in tellurium-doped cadmium sulfide. -- J.Appl.Phys., 1970, vol.41, No.11, p.4586-4603.
117. Cuthbert J.D., Thomas D.G. Optical properties of tellurium as an isoelectronic trap in cadmium sulfide. -- J. Appl.Phys., 1968, vol.39, No.3, p.1573-1580.
118. Dean P.J. et al. Optical properties of excitons bound to neutral acceptors in GaP. -- Phys.Rev., 1971, vol.4, No.6, p.1926-1944.
119. Phillips J.C. Cancellation theorem for isoelectronic impurity binding energies. -- Phys.Rev.Lett., 1969, vol.22, No.7, p.285-287.
120. Ong C.K. et al. Electronic structure and luminescence of CsI:Na. -- J.Phys.C: Solid State Phys., 1979, vol.12, p.4641-4646.
121. Валбис Я.А. Рентгенолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов с примесями тяжелых ионов галогидов. -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук, 1965, № 2, с.63-67.
122. Hinks D., Susman S. The optical absorption of  $\text{Br}^-$  in KCl crystals at low  $\text{Br}^-$  concentrations. -- phys.stat.sol.(b), 1972, vol.52, No.2, p.K53-K55.
123. Stevels A.L.N. Recent developments in the application of phosphors. -- J. Luminescence, 1976, vol.12/13, p.97-108.

- I24. Панова А.Н., Ширан Н.В. О природе центров свечения в кристаллах CsI(Na). -- *Опт. и спектр.*, 1972, Т 32, вып. I, с. III-III4.
- I25. Schoemaker D., Kolopus J.L. Electron paramagnetic resonance and optical absorption studies of the  $V_1$   $Li^+$  center in  $KCl:Li^+$ . -- *Phys.Rev.B.*, 1970, vol.2, No.4, p.1148-1159.
- I26. Monnier R. Electron trapping by substitutional alkali ion impurities in CsI. -- *Sol.St.Comm.*, 1976, vol.19, No.7, p.681-683.
- I27. Кярнер Т.Н. Термическая стабильность дырочных центров и дырочная рекомбинация люминесценция  $MgO$ ,  $CaO$  и  $SrO$  с различными примесями. -- *Труды ИФ АН ЭССР*, 1977, № 47, с.93-110.
- I28. Свойства элементов. Ч. I. Физические свойства, изд. II. -- Под ред. Самсонова Г.В., М., *Металлургия*, 1976, 599 с.
- I29. Михайлин В.В., Чернов С.П., Шепелев А.В. Экспериментальное исследование сред для ВУФ лазеров с накачкой мощным рентгеновским синхротонным излучением. -- *Квант. электроника*, 1978, Т 5, № 8, с.1759-1765.
- I30. Sibley W.A., Chen Y., Kolopus J.L. Luminescence in  $MgO$  crystals. -- *Czechosl.J.Phys.*, 1970, vol.B20, No.5, p.640-648.
- I31. Шульгин Б.В. и др. О ТСЛ монокристаллов  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $CaZrO_3$ . -- *ЖПС*, 1976, Т 24, № I, с.49.
- I32. Кярнер Т.Н., Малышева А.Ф., Маароос А.А. Термостимулированная люминесценция монокристаллов  $MgO$  в широком интервале температур. -- *Труды ИФ АН ЭССР*, 1979, № 50, с.35-54.
- I33. Кярнер Т.Н. и др. Термостимулированная люминесценция монокристаллов  $MgO$  в области температур 4,2-600 К. -- *ФТТ*, 1980, Т. 22, № 4, с.1178-1183.



- I34. Рачко З.А. Коротковолновая люминесценция окиси магния. -- Автореферат канд.диссерт., Саласпилс, 1980, 16 с.
- I35. Kanzaki H., Sakuragi S. Optical absorption and luminescence of excitons in silver halides containing isoelectronic impurities. Part III AgBr:Na<sup>+</sup> and AgBr:Li<sup>+</sup>. -- J.Phys. Soc. Japan, 1970, vol.29, No.4, p.936.
- I36. Лущик Н.Е., Мууга И.А. Спектроскопия кристаллов, активированных ртутеподобными ионами. III. Фосфоры на основе кислородо и фторосодержащих соединений. Труды ИФА ЭССР, 1962, № 21, с.61-71.
- I37. Lehman W. Calcium oxides phosphors. -- J. Luminescence, 1973, vol.6, No.5, p.455-470.
- I38. Кинк М.Ф., Партс Т.Э. Электронно-дырочные рекомбинационные процессы в кристаллофосфорах A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, легированных элементами III и VII группы. -- ЖПС, 1978, Т 28, № 4, с.689-694.
- I39. Hall T.P.P. Studies of neutron irradiation damage in CaO. -- J.Phys.C: Solid State Phys., 1976, vol.9, No.8, p.1369-1379.
- I40. Abraham M.M., Chen Y., Boatner L.A. V<sup>-</sup> center in CaO. -- Bull.Am.Phys.Soc., 1974, vol.19, No.10, p.1103-1109.
- I41. Boas J.F., Hall T.P.P., Hughes A.E. Electron paramagnetic resonance and optical studies of the F<sub>A</sub><sup>+</sup> centre in magnesium-doped calcium oxide. -- J.Phys.C: Solid State Phys., 1973, vol.6, No.9, p.1639-1651.
- I42. Hughes A.E., Pells G.P. Polarized luminescence of F<sub>A</sub> centres in CaO. -- J.Phys.C: Solid State Phys., 1975, vol.8, No.21, p.3703-3709.
- I43. Куусман И.Л., Лийдья Г.Г., Лущик Ч.Б. Люминесценция свободных и автолокализованных экситонов в ионных кристаллах. -- Труды ИФ АН ЭССР, 1976, № 46, с.5-80.

144. Whited R.C., Walker W.C. Exciton spectra of CaO and MgO. -- Phys.Rev.Lett., 1969, vol.22, No.26, p.1428-1430.
145. Whited R.C., Walker W.C. Exciton and interband spectra of crystalline CaO. -- Phys.Rev., 1969, vol.188, No.3, p.1380-1384.
146. Whited R.C. et al. Exciton thermoreflectance of MgO and CaO. -- Sol.St.Comm., 1973, vol.13, p.1903-1905.
147. Summers G.P. Optical absorption and emission near the band edge of SrO. -- Phys.Rev.B, 1979, vol.20. No.12, p.5275-5279.
148. Cho K., Toyozawa Y. Exciton-phonon interaction and optical spectra - self-trapping, zero-phonon line and phonon sidebands. -- J.Phys.Soc. Japan, 1971, vol.30, No.6, p.1555-1574.
149. Sumi H. Exciton-phonon interaction in the coherent potential approximation with application to optical spectra. -- J. Phys.Soc. Japan, 1972, vol.32, No.3, p.616-628.
150. Sumi H., Toyozawa Y. Urbach-Martienssen rule and exciton trapped momentarily by lattice vibrations. -- J.Phys.Soc. Japan, 1971, vol.31, No.2, p.342-358.
151. Edel P. et al. Photoluminescence properties of additively coloured MgO:I Effects of uniaxial stress and ODMR. -- J. Phys.C: Solid State Phys., 1979, vol.12, p.5245-5253.
152. Кристофелъ Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. -- М., Наука, 1974, 336 с.
153. Луцик Н.Е. и др. Локализованные электронные возбуждения ионных кристаллов, активированных ртутеподобными ионами. -- Труды ИФА АН ЭССР, 1963, № 23, с.97-108.
154. Fukuda A. Jahn-Teller effect on the structure of the emission produced by exciton in the A band of KI:Tl type phos-

- phors. -- *Phys.Rev.B.*, 1970, vol.1, No.10, p.4161-4178.
155. Яэк И.В., Эллервээ А.Ф. Структура и оптические характеристики  $\text{Bi}$ -центров в  $\text{CaS}$ . -- Труды ИФА АН ЭССР, 1972, № 41, с.29-40.
156. Партс Т.М., Яэк И.В. О природе свинцовых центров в  $\text{CaS}$ . -- Труды ИФ АН ЭССР, 1975, № 44, с.173-183.
157. Тринклер М.Ф., Тринклер Л.Э., Калнынь А.Э. Внутрицентричная люминесценция  $\text{KCl-Pb}$  в температурном районе 8-80 К. -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук, 1978, № 3, с.12-17.
158. Калнынь А.Э., Тринклер М.Ф. Поляризационно-кинетическое исследование А-люминесценции  $\text{KCl-Pb}$ . -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук, 1980, № 3, с. 40-48.
159. Партс Т.М. Химия дефектов в кристаллах  $\text{CaO}$  и  $\text{CaS}$ . -- Автореферат канд.диссерт., Тарту, 1980, 14 с.
160. Le Si Dang D. et al. Luminescence decay times of  $\text{KBr:Ga}^+$ . -- *Phys.Rev.B.*, 1978, vol.18, No.7, p.2989-2994.
161. Ellervee A.F. Luminescence of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  centres in alkali-earth sulphides and oxides. -- *phys.stat.sol.(b)*, 1977, vol.82, No.1, p.91-98.
162. Zavt G.S., Ellervee A.F.  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  impurity centres in alkali-earth oxides. -- *phys.stat.sol.(b)*, 1979, vol.94, No.2, p.757-768.
163. Holmberg G.H., Lee K.H., Crawford J.H. EPR and optical studies of  $\gamma$ -irradiated  $\text{MgO:Ga}$ . -- In: Proc.Int.Conf. Defects in Insulating Crystals 2., Gatlinburg, Tennessee, 1977, p.182-183.
164. Соовик Т.Н., Реало Э.Х. Фотосцинтилляция в активированных ртутеподобными ионами кристаллах. -- Труды ИФА АН ЭССР, 1963, № 23, с.97-108.
165. Kappers L.A., Kroes R.L., Hensley E.B.  $\text{F}^+$  and  $\text{F}$  centres in

- magnesium oxide . -- Phys.Rev.B., 1970, vol.1, No.10, p.4155-4157.
166. Chen Y. Luminescence in deformed MgO, CaO and SrO. -- Phil. Mag., 1975, vol.32, No.1, p.99-112.
167. Васильцев В.И. Исследование процессов захвата и рекомбинации носителей заряда в беспримесных и активированных хромом монокристаллах окиси галлия. -- Автореферат канд.диссерт. 1978, 20 с.
168. Калдер К.А. и др. Экситонный и электронно-дырочный перенос энергии в люминесцирующих кристаллах MgO. -- Изв. АН СССР, сер.физ., 1976, Т 40, № II, с.2313-2316.
169. Валбис Я.А., Лацис И.Э., Рачко З.А. Люминесценция кристаллов окиси магния при возбуждении электронами с энергией 20 кэВ. -- В кн.: Тезисы XXIII Всес.совещ. по люминесц., Кишинев, 1976, с.151.
170. Lācis I., Veispāls Ā., Simanovskis A. Close-spaced epitaxial growth features of alkaline earth oxides. -- In: First European Conf.Cryst. Growth, Zürich, 1976, p.181.
171. Лацис И.Э., Симановский А.А. Особенности роста эпитаксиальных слоев MgO, CaO, SrO высокой чистоты в малом зазоре. -- В кн.: Тезисы V Всес.совещ. по росту кристаллов, Тбилиси, 1977, Т. I, с.78-79.
172. Lācis I.E., Valbis J.A. Vacuum-ultraviolet luminescence of Be-doped MgO epitaxial layers. -- phys.stat.sol.(b), 1979, vol.95, No.1, p.K21-K26.
173. Лацис И.Э., Валбис Я.А. Выращивание и оптические свойства монокристаллов  $MgGa_2O_4$ . -- В кн.: Тезисы I Всес.конф. по методам получения монокристаллов, Харьков, 1979, с.54-55.
174. Валбис Я.А., Лацис И.Э., Рачко З.А., Янсон Я.Л. Люминесценция монокристаллов окиси магния с примесью серы. --

- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук, 1979, № 6, с.117-119.
175. Валбис Я.А., Лацис И.Э., Рачко З.А., Янсон Я.Л. Излучательная рекомбинация в монокристаллах MgO с изоэлектронными анионными и катионными примесями. -- В кн.: Тезисы XXVII Всес.совещ. по люминесц., Эзерниеки, Латв.ССР, 1980, с.141.
176. Валбис Я.А., Лацис И.Э., Янсон Я.Л. Люминесценция монокристаллов MgO и CaO с примесью ионов галлия. -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук, 1980, № 3, с.63-69.
177. Валбис Я.А., Лацис И.Э., Бутлерс П.И. Изоэлектронные примеси как центры излучательной рекомбинации в оксидных кристаллофосфорах. -- В кн.: Тезисы VIII Уральского совещания по спектроскопии, Свердловск, 1980, с.46.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории физики кристаллов Научно-исследовательского института физики твердого тела (до 1977 г. - Проблемной лаборатории физики полупроводников) Латвийского госуниверситета им. П.Стучки в течение 1976-1980 годов.

Автор считает приятным долгом выразить глубокую благодарность Я.А.Валбису за научное руководство, а также А.А.Симановскому за постоянный интерес к работе и ценные указания.

Автор благодарен также сотрудникам НИИ ФТТ за оказанную ему помощь в проведении ряда экспериментов, а также за полезные советы при разработке и оформлении диссертации.