

УДК 621.315.592

ФОСФИД ИНДИЯ — ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА*Талызин В. П., Нашельский А. Я.*

Обзор посвящен последним работам по синтезу поликристаллов и выращиванию монокристаллов фосфида индия для современных областей электронной техники. Рассмотрены вопросы синтеза поликристаллов фосфида индия различными методами. Особое внимание уделено рассмотрению работ по методам получения высокочистого материала, выращивания мало-дислокационных монокристаллов и монокристаллов, ориентированных по $\langle 100 \rangle$.

Библиография — 45 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1083
II. Получение высокочистых поликристаллов фосфида индия	1083
III. Выращивание монокристаллов фосфида индия методом жидкостной герметизации расплава	1088

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы, в связи с развитием работ по оптоэлектронике (использование оптических и электронных эффектов в полупроводниках для создания принципиально новых типов приборов и информационных систем) и СВЧ (сверхвысокочастотной)-техники, резко возрос интерес к монокристаллическому фосфиду индия. По важности применения в приборах специального назначения фосфид индия вышел сейчас на третье место в мире после кремния и арсенида галлия. Нелегированный монокристаллический фосфид индия используют в качестве подложек для получения приборов СВЧ-техники. Основное требование к такому материалу — низкая концентрация примесей, ухудшающих параметры приборов и низкая плотность дислокаций. На подложках из монокристаллов полуизолирующего фосфида индия с высоким удельным сопротивлением ($\rho > 10^7$ Ом·см) создаются полевые транзисторы. Но основное применение монокристаллический фосфид индия нашел в оптоэлектронике для изготовления излучателей и приемников излучения, работающих в диапазоне длин волн 1,0—1,6 мкм.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ФОСФИДА ИНДИЯ

Нелегированный поликристаллический фосфид индия получают, в основном, следующими методами: горизонтальной направленной кристаллизацией, горизонтальной зонной плавкой, кристаллизацией расплавов нестехиометрического состава в градиенте температуры (так называемый «синтез с диффузией через расплав») и синтезом в квазигерметичных реакторах. Поликристаллический фосфид индия применяют в качестве шихты жидкофазной эпитаксии и в качестве исходного материала для получения монокристаллов.

1. Метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК)

Синтез фосфида индия методом ГНК проводят в автоклаве [1, 2]. В запаянную кварцевую ампулу (реактор) помещают лодочку из пиролитического нитрида бора (ПНБ) или кварца с индием и красный фос-

фор. Синтез проводят при температуре расплава индия — фосфид индия (1070°C) и равновесном давлении пара фосфора 27,5 атм (температура участка ампулы, где находился фосфор $\sim 600^{\circ}\text{C}$). Лодочку с индием нагревают со скоростью 20—35 град/ч, а фосфор — 10 град/ч. Одновременно повышалось давление инертного газа в автоклаве. Низкие скорости нагрева предотвращают взрыв ампулы при увеличении давления пара фосфора. По окончании реакции температуру горячей зоны (зоны расплава индия — фосфид индия) снижали со скоростью, обеспечивающей кристаллизацию (0,2—0,5 см/ч). Через 170 ч получали слитки фосфида индия массой 110 г [2]. Концентрация основных носителей заряда в таких слитках равна $n = (2 \div 5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (300 K).

В работе [3] методом ГНК получали поликристаллические слитки фосфида индия массой 1100 г. Синтез проводили в автоклаве, в кварцевой ампуле диаметром 34—38 мм и длиной 300 мм. Получен материал с $n = (5\text{—}50) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью основных носителей заряда $u = (1,5\text{—}2,5) \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 K). Концентрация кремния не превышала $(2\text{—}3) \cdot 10^{-5} \text{ ат.}\%$ или $(4\text{—}6) \cdot 10^{15} \text{ атом/см}^3$. Авторы считают, что главный источник кремния в фосфиде индия — примеси, содержащиеся в исходном индии.

Для повышения чистоты фосфида индия в работе [4] индий прокаливали при 700°C последовательно (100 ч) в токе влажного водорода и в вакууме $10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$, а фосфор нагревали в вакууме при $300\text{—}335^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч. Кварцевые детали реактора после травления перед сборкой реактора прокаливали в вакууме при 1000°C . Специальной обработке подвергли также лодочки из ПНБ. В таких условиях полученные слитки поликристаллического фосфида индия с $n = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = (3\text{—}4) \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 K).

Существенное повышение чистоты поликристаллического фосфида индия достигают перекристаллизацией его нестехиометрических расплавов. В работе [5] показано, что синтезированный при равновесном давлении пара фосфора фосфид индия имел $n = 3,50 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = 2,52 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 K), а материал, полученный при пониженном (менее 10 атм) давлении пара фосфора над расплавом, имел $n = 3,16 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = 3,89 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Однако кристаллизация расплавов нестехиометрического состава требует снижения скорости кристаллизации (12 мм/сутки).

Для повышения чистоты фосфида индия, синтезируемого методом ГНК, в реактор вводили $10^{-4}\text{—}10^{-3} \text{ ат. долей}$ оксида индия (III). Легирование кислородом проводили при двух режимах роста — с одной высокотемпературной зоной (1080°C) в ампуле длиной 100 мм, и с двумя зонами (1080 и 630°C), в ампуле длиной 300 мм [6].

Измерения электрических параметров методом Холла показали уменьшение концентрации носителей заряда и увеличение их подвижности по сравнению с нелегированными кислородом образцами только при выращивании легированного фосфида индия в одной высокотемпературной зоне: $(1,5\text{—}7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $(2\text{—}3,3) \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 K) соответственно. Влияние кислорода в этих условиях определяется уменьшением концентрации мелкой донорной примеси кремния в кристалле фосфида индия.

Для повышения производительности процесса синтеза фосфида индия методом ГНК и исключения возможности взрыва герметичных кварцевых реакторов их снабжают кварцевым сильфоном, который соединен кварцевым штоком с датчиком давления в автоклаве [7]. Сигнал датчика поступает в систему, выравнивающую давление в реакторе и автоклаве (рис. 1). В автоклаве, снабженном такой системой, можно синтезировать за час 2 кг фосфида индия с параметрами: $n = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $u = 1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 K).

В работе сотрудников одной из ведущих фирм, производящих полупроводниковые соединения — Metall Chemical Products (Англия) [8] для регулирования давления в ампуле и в автоклаве использовали кварцевый реактор, в торец которого впаяна рифленая кварцевая диаф-

рагма, соединенная штоком с датчиком давления. Сигнал от датчика приводил в действие соленоидные клапаны, для подачи газа в автоклав или сброса давления при увеличении упругости пара фосфора в реакторе. В зависимости от чувствительности диафрагмы, такая система обеспечивала дифференциальную разность давлений от 0,25 до 0,5 атм.

В этой же работе исследованы условия получения слитков фосфида индия с улучшенными параметрами. Для этого, в первую очередь, необходима дополнительная обработка исходных материалов. Индий прокаливали в вакууме при 900°С (12 ч). Продолжительность синтеза

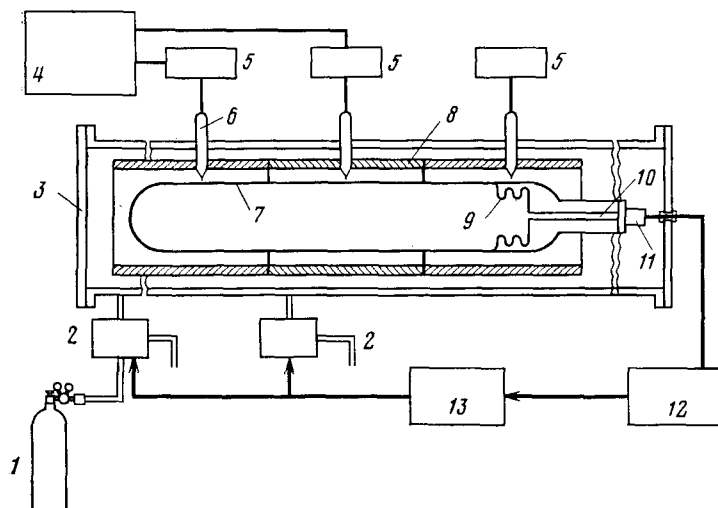


Рис. 1. Блок-схема установки высокого давления для синтеза поликристаллических слитков фосфида индия, снабженной системой, балансирующей давление в реакторе и автоклаве: 1 — баллон с инертным газом, 2 — вентиль высокого давления, с электроприводом, 3 — автоклав, 4 — потенциометр, 5 — блоки высокоточных регуляторов температуры (BPT), 6 — реактор, содержащий лодочку с индием и красным фосфором (на схеме не показаны), 7 — термopара, 8 — нагреватель, 9 — кварцевый сильфон, 10 — шток, 11 — датчик высокого давления, 12 — усилитель, 13 — автоматический регулятор, управляющий работой вентилей высокого давления [7]

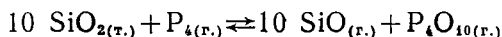
расплава массой 2 кг в кварцевых лодочках под давлением пара фосфора 24,5—30 атм составляла 20 ч, а скорость кристаллизации — 10—20 мм/ч. Полученные в таких условиях поликристаллические слитки фосфида индия имели $n = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = (2-4) \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 К); концентрация кремния — $2 \cdot 10^{-5} \text{ масс. \%}$ или $2 \cdot 10^{15} \text{ атом/см}^3$.

2. Метод горизонтальной зонной плавки (ГЗП)

Направленная кристаллизация методом ГЗП широко применяется западноевропейскими фирмами для получения поликристаллического фосфида индия высокой чистоты. Продукт синтезировали в автоклаве, в запаянной кварцевой ампуле [9, 10]. Температура расплавленной зоны 1100°С, давление паров фосфора 27,5 атм. Ампулу перемещали относительно индуктора со скоростью 6 см/ч и за 6 ч получили 1,3 кг поликристаллического фосфида индия [10]: $n = (5-10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; $u = 3700-4700 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (300 К). Концентрация кремния в полученных слитках фосфида индия не превышала $1 \cdot 10^{16} \text{ атом/см}^3$. Главный источник кремния в продукте — примеси в исходном индии.

При повышении температуры расплавленной зоны с 1050 до 1180°С концентрация основных носителей заряда увеличилась примерно на два порядка, что связано с ростом концентрации кремния [11]. Авторы отмечают, что снижение давления паров фосфора в ампуле до 2 атм позволяет примерно в пять раз уменьшить концентрацию основных носителей заряда. Для повышения чистоты получаемых поликристаллов исходный индий предварительно прокаливали в вакууме (3 ч) при 450—950°С. Оказалось, что температурные условия предварительной вакуум-

ной обработки исходного индия оказывают наиболее заметное влияние на чистоту синтезированного фосфида индия. По мнению авторов концентрация кремния в поликристаллическом фосфиде индия уменьшается, если исходный металлический индий содержит оксиды, которые разлагаются в вакууме при $>800^\circ\text{C}$. При увеличении температуры прокаливания индия с 700 до 800°C в получаемых поликристаллах фосфида индия резко увеличивалась концентрация, как основных носителей заряда, так и кремния. Авторы считают, что при взаимодействии оксидов индия с парами фосфора образуется оксид фосфора (V), парциальное давление которого в ампуле возрастает и равновесие реакции [12], приводящей к загрязнению фосфида индия кремнием из кварцевой лодочки, смещается влево:



В работе [11] был получен поликристаллический фосфид индия высокой чистоты с $n=3,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u=3,7 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 K).

3. Метод кристаллизации расплава нестехиометрического состава в градиенте температуры

Этот метод синтеза фосфида индия, называемый, «синтез с диффузией через расплав» используют, в основном, японские фирмы. Однако в последнее время он заинтересовал и западноевропейских исследователей. Основные достоинства — простота оборудования, не требующего применения автоклавных установок, и высокая, по сравнению с методами ГНК и ГЗП, чистота получаемого материала, обусловленная проведением синтеза при низких температурах (850 — 910°C).

В работе [13] фосфид индия синтезировали в запаянной кварцевой ампуле, помещенной в двухзонную печь. Исходные материалы — 5 г красного фосфора и $37,5 \text{ г}$ индия, предварительно прокаленного в токе водорода при 850°C в течение 72 ч . В верхней части ампулы помещали кварцевый тигель с красным фосфором, в нижней — индий. Синтез проводили при 850°C и давлении паров фосфора $0,8 \text{ атм}$ (температура верхней части ампулы 400°C). По высоте расплава металла создавали градиент температуры, необходимый для кристаллизации фосфида индия из насыщенного раствора. В таких условиях синтез продолжали 10 дней и получили монокристаллический слиток фосфида индия длиной и диаметром 15 мм , массой $5,5 \text{ г}$, с плотностью дислокаций $N_a = 10^2 \text{ см}^{-2}$. По окончании процесса в индии находили тонкие пластинки фосфида индия размером в несколько миллиметров. Скорость роста составляла $0,15 \text{ см/сутки}$. Полученный в таких условиях фосфид индия имел $n=2,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $u=5,02 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 K).

Для повышения чистоты продукта наряду с предварительным прокаливанием индия при 900°C в течение 6 ч , прогревали и красный фосфор (120°C в течение 6 ч). При температуре расплава 910°C и температурном градиенте в расплаве 20°C/см синтезировали фосфид индия с $n=6,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (300 K) и $u=7,91 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 K) [14]. Позднее эти же авторы сообщили о получении фосфида индия с $n=5,9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (300 K) и $u=9,67 \cdot 10^4/(\text{В} \cdot \text{с})$ [15]. Основные донорные примеси в фосфиде индия — кремний и сера.

4. Синтез фосфида индия в квазигерметичных реакторах

Наиболее производительным методом получения поликристаллического фосфида индия является синтез в квазигерметичных реакторах, в автоклавной установке. На рис. 2 приведена схема аппарата для синтеза поликристаллических слитков фосфида индия [16]. Для соединения отдельных частей реактора — кварцевой, содержащей красный фосфор и графитовой, содержащей кварцевый тигель с индием, применяли гидравлический затвор.

В тигель помещали навеску индия (от одного до нескольких килограммов). В кварцевую часть реактора помещали соответствующее стехиометрическое количество красного фосфора плюс избыток, рассчитан-

ный на заполнение свободного объема реактора и потери через гидрозатвор (несколько процентов от общего количества). Камеру высокого давления вакуумировали, а затем заполняли инертным газом под таким давлением, чтобы после включения нагревателей рабочее давление в ней составило 60—70 атм. Затем красный фосфор нагревали до температуры, обеспечивающей создание в реакторе давления паров фосфора, превышающее равновесное давление их над расплавом соединения стехиометрического состава (25 атм), а тигель с расплавом индия нагревали до 1060°С и давали выдержку времени, для полного протекания синтеза. Медленно понижая температуру расплава в тигле, получали поликристаллический слиток соединения. Материал имел электронный тип проводимости и $n = (1-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $u = 3500-4500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (300 К) [16].

Время, необходимое для проведения синтеза в квазигерметичном реакторе и методами ГЗП и ГНК, рассчитывали по уравнению Нернста [17]:

$$\tau = \frac{-2,303 \cdot V \cdot \lg [(C_p - C_t)/(C_p - C_0)]}{F \cdot \alpha}$$

где: α — коэффициент взаимодействия (константа скорости реакции первого порядка, протекающей на поверхности расплава), см/с; F — поверхность расплава, см²; C_p и C_0 — равновесная (для данной температуры расплава и давления пара летучего компонента) и начальная концентрации летучего элемента в расплаве, г/см³ или ат/см³; V — объем расплава нелетучего элемента, см³; C_t — концентрация летучего элемента в расплаве в момент времени τ , г/см³ или ат/см³.

Термохимические параметры реакции синтеза фосфида индия достаточно полно приведены в монографии [18].

5. Совмещенный процесс

Для повышения чистоты поли- и монокристаллов фосфида индия применяют совмещенный процесс: синтез проводят непосредственно в установке для выращивания монокристаллов; пары фосфора (30,6 атм) подают в расплав индия, находящийся под слоем расплавленного борного ангидрида (рис. 3) [19]. Синтез проводят при температуре расплава индий — фосфид индия (1100°С) в течение 1,5 ч. Таким методом были получены кристаллы фосфида индия с $n = (1,85-2,57) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = (3,03-3,18) \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 К). Параметры кристаллов фосфида индия, полученных в тиглях из кварца и ПНБ, а также содержание кремния $[(0,3-0,5) \cdot 10^{-4} \text{ масс.}\% \text{ или } (6-10) \cdot 10^{15} \text{ атом/см}^3]$ мало различались. Примерно такое же количество кремния содержит поликристаллический фосфид индия, синтезированный другими методами.

Подводя итог рассмотрению методов синтеза поликристаллического фосфида индия, можно сделать следующие выводы:

1. Для получения слаболегированных монокристаллов с концентрацией носителей заряда менее 10^{17} см^{-3} наиболее пригоден метод горизонтальной зонной плавки. При освоении систем, регулирующих давле-

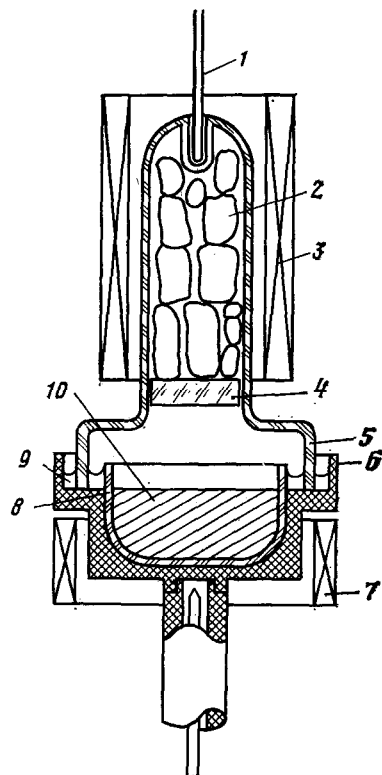


Рис. 2. Схема квазигерметичного аппарата для синтеза фосфида индия путем взаимодействия пара фосфора с расплавом индия: 1 — термопара, 2 — фосфор, 3 — электронагреватель сопротивления, 4 — кварцевая пластина, 5 — кварцевый реактор, 6 — графитовая подставка, 7 — нагреватель тигля, 8 — кварцевый тигель, 9 — канал гидравлического затвора, заполненный индием, 10 — расплав индия [16]

ние в герметичном реакторе и давление газа в автоклаве, такой метод будет отвечать всем требованиям экологической чистоты и техники безопасности.

2. Материал, предназначенный для выращивания сильнолегированных монокристаллов фосфида индия, лучше всего синтезировать в квазигерметичном реакторе. Этот метод отличается большой производительностью и низкой себестоимостью конечного продукта.

3. В качестве шихты для жидкофазной эпитаксии слоев фосфида индия и твердых растворов на его основе требуется относительно небольшое количество высокочистого поликристаллического фосфида индия. Такой материал может быть получен с применением различных вариантов направленной кристаллизации расплавов индий — фосфор нестехиометрического состава. Проведение кристаллизационного процесса при температурах не выше 900°C обеспечивает минимальное загрязнение конечного продукта за счет взаимодействия расплава с материалом контейнера.

III. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФОСФИДА ИНДИЯ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ГЕРМЕТИЗАЦИИ РАСПЛАВА

1. Аппаратура и режимы выращивания монокристаллов фосфида индия без двойников

Одним из наиболее распространенных вариантов метода Чохральского [18] является, так называемый, метод жидкостной герметизации расплава флюсом (ЖГР), широко используемый для выращивания монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений. Монокристаллы фосфида индия выращивают методом ЖГР в автоклавных установках с использованием резистивного или высокочастотного нагрева. Процесс проводят в атмосфере инертного газа (азота или аргона) под давлением 30—60 атм. В качестве флюса применяют борный ангидрид.

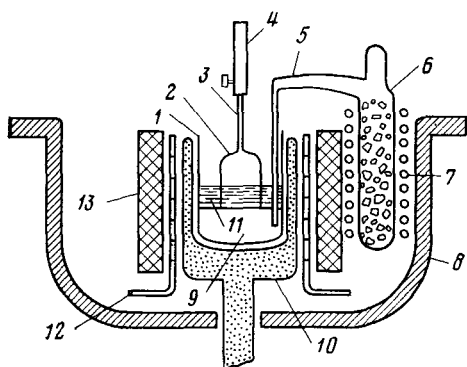


Рис. 3. Схема теплового узла установки высокого давления для получения кристаллов фосфида индия совмещенным процессом (синтез с последующим выращиванием кристалла): 1 — тигель, 2 — кристалл, 3 — затравка, 4 — затравкодержатель, 5 — трубка для подачи паров фосфора из резервуара, 6, 7 — проволочный электронагреватель, 8 — корпус автоклава, 9 — расплав, 10 — графитовая подставка, 11 — слой флюса (B_2O_3), 12 — графитовый электронагреватель, 13 — теплоотражающий экран [19]

Монокристаллы фосфида индия выращивают методом ЖГР в автоклавных установках с использованием резистивного или высокочастотного нагрева. Процесс проводят в атмосфере инертного газа (азота или аргона) под давлением 30—60 атм. В качестве флюса применяют борный ангидрид.

Сотрудники фирмы Nippon Telegraph and Telephone Public Corp. (Япония) выращивали монокристаллы фосфида индия в установках высокого давления MSR6R фирмы Metals Research (Англия) с использованием резистивного нагрева. Температуру расплава в кварцевом тигле с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ поддерживали с помощью размещаемой у дна тигля термопары. Исходный материал, синтезированный методом ГЗП $n = (8-40) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (300 K), загружали в тигли диаметром 50 или 100 мм (95 и 300 г соответственно). Толщину слоя

флюса изменяли от 6 до 24 мм [20—22]. Монокристаллы фосфида индия выращивали в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$ со скоростью подъема затравки 10—12 мм/ч. Тигель и затравку вращали в одну и ту же сторону со скоростями 5 и 3 об/мин соответственно. В камере поддерживали давление азота 35 атм. Получены нелегированные монокристаллы фосфида индия диаметром 25 мм с $n = 4,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = 2,68 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 K) [22].

Для выращивания монокристаллов фосфида индия специалисты фирмы Bell (США) применяли автоклавную установку с индукционным нагревом (450 кГц). Исходный поликристаллический материал с $n = (2-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (77 К) был синтезирован методом ГНК. Выращивание монокристаллов в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$ проводили при следующих условиях: давление азота в камере — 38 атм; скорость подъема затравки — 13—17 мм/ч; скорость вращения — 20—30 об/мин; толщина слоя флюса — 5 мм (15 г борного ангидрида). Тигли диаметром 38 мм изготовлены из кварца или ПНБ. Нелегированные монокристаллы фосфида индия диаметром 30 и длиной 80 мм имели $N_a = 7 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ [1, 2, 23].

Монокристаллы фосфида индия большого (свыше 40 мм) диаметра выращивают в установках высокого давления MSR6R и «Melbourn» (Англия). В первой установке выращивание в кристаллографических направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ проводят в тиглях из кварца или ПНБ диаметром и высотой 100 мм, загрузка — 1 кг исходного поликристаллического фосфида индия. При скорости кристаллизации 9 мм/ч получены нелегированные монокристаллы фосфида индия диаметром 45—60 мм, массой 800 г с $N_a = (1-10) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ [10].

Монокристаллы фосфида индия диаметром 80 мм, массой 3 кг выращены на установке «Melbourn» из тиглей диаметром и высотой 150 мм (загрузка — 3,5 кг исходного поликристаллического фосфида индия). Плотность дислокаций в этих кристаллах равна $(3-8) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ [10].

Главной технологической трудностью выращивания монокристаллов фосфида индия методом ЖГР является двойникование кристаллов на начальной стадии роста. При проведении процесса в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$, для предотвращения двойникования кристалл разращивают от затравки до постоянного диаметра под углом $\leq 19^\circ 68'$ относительно оси роста [1, 2, 20—28]. Такой режим разращивания препятствует двойникованию по плоскостям (111) (рис. 4), расположенным под углом $70^\circ 32'$ к направлению выращивания.

При выращивании монокристаллов фосфида индия в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$ вероятность двойникования существенно снижается, если разращивать кристалл от затравки до постоянного диаметра без вертикального перемещения затравки (угол разращивания относительно оси роста равен $\sim 90^\circ$) [10].

В процессе выращивания двойники в кристалле могут возникать из-за попадания на фронт кристаллизации посторонних включений (оксидов, пузырьков газов и др.), находящихся на поверхности расплава фосфида индия. Особую подготовку флюса для получения чистого (без пузырьков) расплава проводили в платиновом тигле при 1000°C в вакууме в течение 24 ч [1, 29]. До употребления борный ангидрид хранят в кварцевой ампуле в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Остаточные пузырьки удаляются из флюса вращением затравки с повышенной (более 20 об/мин) скоростью.

При термическом разложении монокристалла фосфида индия после его выхода из-под слоя флюса, выделяющийся свободный индий стекает по кристаллу и может попасть на фронт кристаллизации [21]. Поэтому, чтобы предотвратить разложение поверхности монокристалла фосфида индия, необходимо, чтобы после выхода из-под слоя флюса он

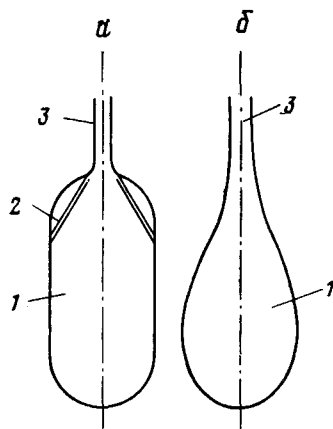


Рис. 4. Профиль монокристаллов фосфида индия, разращивание которых от затравки до номинального диаметра проводилось в направлении $\langle 111 \rangle$ с углом свыше (а) и менее $19^\circ 68'$ (б): 1 — монокристалл, 2 — двойниковые плоскости, 3 — затравка [2]

был покрыт его тонкой пленкой. Для реализации этого условия нужно поддерживать на поверхности флюса температуру $\sim 550^\circ \text{C}$.

Вероятность двойникования монокристаллов фосфида индия уменьшается при понижении термоупругих напряжений, возникающих в процессе роста, а также при легировании фосфида индия упрочняющими примесями — цинком и серой (не более $1 \cdot 10^{18}$ атом/ см^3) [29], или сурьмой — $(1,7-7,2) \cdot 10^{-3}$ масс. % [30].

2. Получение высококислых нелегированных монокристаллов фосфида индия

В процессе выращивания монокристаллов фосфида индия методом ЖГР продукт загрязняется примесями, захваченными границами зерен исходного поликристаллического материала и примесями, содержащимися во флюсе (борном ангидриде) [29]. Еще один источник загрязнения — испарение примесей из графитовых экранов [15]. Так, при использовании экранов, предварительно прокаленных в вакууме при 1300°C , концентрация основных носителей заряда в фосфиде индия понизилась примерно в два раза. Кремний — основная фоновая примесь, которая существенно изменяет характеристики приборов, получаемых на основе фосфида индия [15, 21, 22, 29]: концентрация кремния равна $(6-16) \cdot 10^{15}$ атом/ см^3 [22, 31].

Во время выращивания монокристаллов в кварцевом тигле кремний переходит в расплав в результате реакции между фосфидом индия и оксидом кремния (IV) [15]. Для снижения концентрации кремния в расплаве и кристалле применяют тигли, изготовленные из ПНБ. Другой источник кремния — легкоплавкое боросиликатное стекло, тонкий слой которого образуется на стенках кварцевого тигля [32]. Вследствие ослабления в нем химической связи кремния с кислородом, переход кремния в расплав фосфида индия облегчается. Обнаружено повышение концентрации кремния во флюсе (борном ангидриде) после выращивания кристаллов фосфида индия в кварцевом тигле. Во флюсе, находящемся в центре тигля, концентрация кремния возросла в 62 раза по сравнению с его содержанием в исходном борном ангидриде, а у стенки кварцевого тигля — в 2200 раз. В то же время, при использовании тиглей из ПНБ содержание кремния во флюсе после выращивания кристаллов фосфида индия не изменилось. Этот результат подтверждает необходимость применения тиглей из ПНБ для выращивания кристаллов фосфида индия высокой чистоты методом ЖГР.

В [32] обнаружено изменение характера распределения кремния в кристалле, выращенном в тигле из ПНБ — увеличение его эффективного коэффициента распределения до значений $k > 1$. Это изменение, по-видимому, связано с экстракцией кремния из расплава фосфида индия флюсом — оксидом бора (III).

Следует, однако, учитывать, что использование тиглей из ПНБ приводит к заметному загрязнению фосфида индия бором, а в некоторых случаях и к появлению предвыделений второй фазы в процессе роста из-за взаимодействия оксида бора с ПНБ [9].

Для повышения чистоты фосфида индия в работе [33] проводили кристаллизацию расплавов нестехиометрического состава — исходный поликристаллический материал, синтезированный методом ГЗП в установке высокого давления, перекристаллизовывали (со скоростью 6 мм/ч) методом ЖГР с добавлением 10 и 20 масс. % индия. Добавление 20 масс. % индия дает лучшие результаты. В первом случае (10 масс. % индия) из исходного материала с $n = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = 1,815 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 К) был получен кристалл фосфида индия с $n = 3,24 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = 3,015 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 К). Во втором (20 масс. % индия) из материала с $n = 9,02 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = 7,5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ был получен кристалл с $n = 9,36 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = 1,517 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 К). Концентрация кремния в лучших образцах фосфида индия, полученных методом ЖГР составляла $(1,0-1,5) \cdot 10^{-6}$ ат. % или $(2-3) \cdot 10^{14}$ атом/ см^3 .

3. Производство легированных монокристаллов фосфида индия

Для получения монокристаллов с электронной и дырочной проводимостью и высокой концентрацией основных носителей заряда, применяемых для создания оптоэлектронных приборов, фосфид индия легируют донорными примесями олова и серы и акцепторной примесью цинка (см. таблицу).

В СССР производят также монокристаллы фосфида индия, легированные теллуром (диаметр 20—40 мм; длина не менее 25 мм), с $n = (5-500) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $u = (1-2,5) \cdot 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (300 К) и $N_a < 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Легирование фосфида индия примесями железа и хрома позволяет получать монокристаллы с высоким удельным сопротивлением. Удельное сопротивление (ρ) монокристаллов фосфида индия, легированных хромом не превышает $5 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [35], тогда как при легировании железом материал приобретает $\rho > 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [2, 15, 19, 35—38]. Поэтому обычно для получения полуизолирующего фосфида индия применяют железо.

Монокристаллы полуизолирующего фосфида индия выращивают методом ЖГР в кристаллографических направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Исходным материалом служит фосфид индия максимальной степени чистоты ($n = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = (2,5-3,5) \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) [15, 34]), что позволяет получать кристаллы с $\rho > 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при низких концентрациях железа в расплаве (0,002—0,04 масс. %).

На рис. 5 представлена зависимость удельного сопротивления фосфида индия от доли закристаллизовавшегося расплава при различных концентрациях железа в нем. Очевидно, что для получения кристаллов с $\rho > 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ по всей длине необходимо вводить в расплав 0,02—0,04 масс. % железа. При увеличении концентрации железа в расплаве до 0,1 масс. % получение монокристаллов затрудняется двойникованием из-за неметаллических включений на поверхности расплава [15]. Для обеспечения термостабильности материала при отжиге после ионной имплантации необходимо снизить концентрацию железа до 0,022 масс. %. Если содержание железа в кристалле будет превышать $8,8 \cdot 10^{15} \text{ атом/см}^3$, то после отжига образцов фосфида индия при 750°С удельное сопротивление снизится [36].

Монокристаллы полуизолирующего фосфида индия диаметром 45—55 мм выращивают в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$ в автоклавных установках под давлением азота 50 атм (скорость подъема затравки — 7—10 мм/ч, скорость вращения затравки и тигля — 7—15 об/мин) из-под слоя флюса толщиной 18—20 мм. Температурный градиент в области границы флюс — расплав составляет около 100°С/см . Плотность дислокаций в начальной части слитков — $(2-4) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, в конечной — $(6-15) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ [36].

Авторы работы [26] использовали в качестве исходного материала поликристаллический фосфид индия с $n = (2-4) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $u = (2,5-3,0) \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 К), был получен легированный кобальтом ($2 \cdot 10^{-3}$ масс. %) полуизолирующий фосфид индия с $\rho > 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

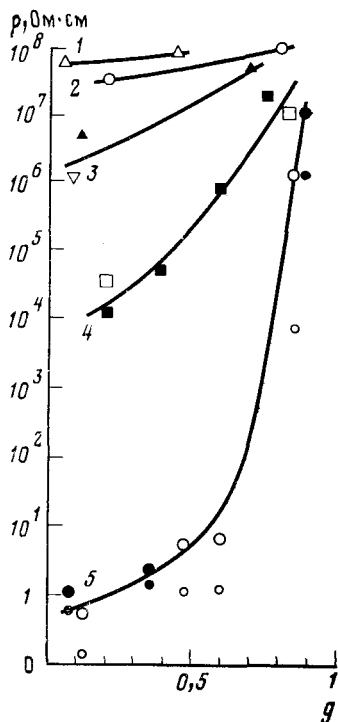


Рис. 5. Распределение удельного сопротивления по длине монокристалла (g) полуизолирующего фосфида индия, легированного примесью железа (масс. % в расплаве): 1 — 0,15; 2 — 0,04; 3 — 0,02; 4 — 0,01; 5 — 0,005 [15]

Параметры монокристаллов фосфида индия диаметром 40—55 мм, выпускаемых фирмой Sumitomo (Япония), в 1982 г. [34]

Легирующая примесь	Электрфизические параметры при 300 К			Плотность дислокаций, см^{-2} , не более
	концентрация основных носителей заряда, см^{-3}	подвижность основных носителей заряда, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	удельное сопротивление, Ом·см	
Олово	$5 \cdot 10^{17}$ — $6 \cdot 10^{18}$	1200—2500	$5 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^4$
Сера	не менее $2 \cdot 10^{18}$	800—1800	не более $1,8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^3$
Цинк	не менее $2 \cdot 10^{18}$	35—60	не более $5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^3$
Цинк	$1 \cdot 10^{15}$ — $5 \cdot 10^{16}$	80—150	1,5—80	$5 \cdot 10^4$

Эффективный коэффициент распределения кобальта в фосфиде индия был равен $4 \cdot 10^{-5}$, а концентрация кобальта в начальной части кристалла — $4 \cdot 10^{15}$ атом/см³. Однако при таком содержании кобальта в кристаллах наблюдалось интенсивное выделение вторых фаз — фосфида кобальта (III) и фазы неопределенной структуры, состоящей из 70 масс.% фосфора и 30 масс.% кобальта [26, 39]. Выделение вторых фаз начиналось, примерно, с половины длины слитка.

4. Получение мало- и бездислокационных монокристаллов фосфида индия

Для получения мало- и бездислокационных монокристаллов полупроводников термоупругие напряжения $\tau_{\text{ту}}$, возникающие в кристалле в процессе роста и охлаждения, не должны превышать критических напряжений образования дислокаций $\tau_{\text{кр}}$. Снизить величины $\tau_{\text{ту}}$ и получить минимальную плотность дислокаций в монокристаллах фосфида индия можно при выращивании в температурных условиях, обеспечивающих минимальные осевые и радиальные градиенты температуры.

Бездислокационные нелегированные монокристаллы фосфида индия диаметром не более 15 мм удается получать с помощью выращивания на затравке тонкой «шейки» [20—22]. Этот прием позволяет получать бездислокационные монокристаллы из затравок с плотностью дислокаций $1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. После аннигиляции дислокаций в «шейке» новые дислокации возникают в кристалле при превышении критического диаметра, который зависит от величины осевого и радиального градиентов. Малые градиенты температуры dT/dx достигаются увеличением толщины слоя борного ангидрида (δ). Так, при $\delta = 6$ мм, $dT/dx = 175$ град/см, что обеспечивает получение нелегированных бездислокационных монокристаллов фосфида индия диаметром 8 мм. При $\delta = 13$ мм и $dT/dx = 55$ град/см диаметр бездислокационных кристаллов возрастает до 15 мм [21].

Теоретический расчет [21] показывает, что для получения нелегированных бездислокационных монокристаллов фосфида индия диаметром 25 мм необходимо уменьшить градиент температуры до 20 град/см, а диаметром 50 мм — до 5 град/см. Однако практически невозможно получить такие градиенты ни за счет увеличения толщины слоя флюса, ни другими путями. Поэтому максимальный диаметр нелегированных бездислокационных монокристаллов фосфида индия не превышает 15 мм. При увеличении диаметра кристалла дислокации генерируются по периферии слитка и размножаются вглубь кристалла.

Для снижения плотности дислокаций в кристаллах фосфида индия большого диаметра (свыше 40 мм) в процессе роста используют систему автоматического регулирования диаметра методом взвешивания тигля [15, 24—27, 36]. Напряжения в кристалле после выращивания снимали отжигом под высоким давлением инертного газа (~ 38 атм) [2, 23]. Это способствовало уменьшению плотности дислокаций примерно в десять раз [2].

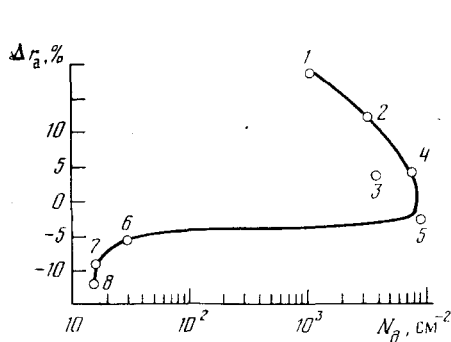


Рис. 6

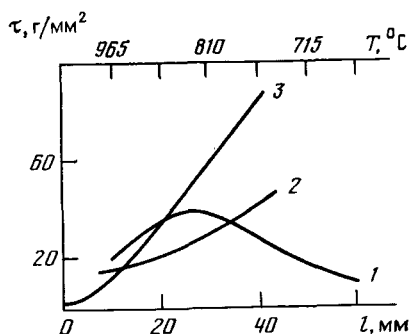


Рис. 7

Рис. 6. Влияние разности тетраэдрических радиусов примеси и замещаемого атома соединения (Δr_A) на плотность дислокации (N_d) в монокристаллах фосфида индия и арсенида галлия, легированных различными примесями: 1 — $\text{InP}(\text{Te})$; 2 — $\text{GaAs}(\text{Te})$; 3 — $\text{InP}(\text{Se})$; 4 — $\text{GaAs}(\text{Zn})$; 5 — $\text{InP}(\text{Sn})$; 6 — $\text{InP}(\text{S})$; 7 — $\text{InP}(\text{Zn})$; 8 — $\text{GaAs}(\text{S})$ [40]

Рис. 7. Сравнение термоупругих напряжений ($\tau_{\text{ту}}$) по оси кристаллов фосфида индия с критическими напряжениями образования дислокаций ($\tau_{\text{кр}}$) при соответствующих температурах; на расстоянии l от фронта кристаллизации; 1 — $\tau_{\text{ту}}$; 2 — $\tau_{\text{кр}}$ для нелегированного фосфида индия; 3 — $\tau_{\text{кр}}$ для фосфида индия, легированного цинком ($\rho = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) [42]

Более перспективное уменьшение плотности дислокаций в фосфиде индия — повышение величины $\tau_{\text{кр}}$ за счет легирования упрочняющими примесями. Атомы примесей, размер которых меньше размера атомов замещаемых компонентов полупроводникового соединения, сильно понижают плотность дислокаций в монокристаллах этих соединений. В меньшей степени это относится к крупным атомам (рис. 6) [40]. В качестве таких примесей применяют цинк, серу и германий [24, 41, 42].

Как показывает расчет, максимум термоупругих напряжений, действующих при выращивании монокристаллов фосфида индия соответствует 800°C . Разница в значениях $\tau_{\text{кр}}$ для нелегированного и легированного цинком ($2 \cdot 10^{18} \text{ атом/см}^3$) монокристаллов весьма значительна (рис. 7). Этот расчет хорошо подтверждает температурный диапазон образования дислокаций, полученный из анализа особенностей дислокационной структуры [42].

При повышении концентрации цинка до $1 \cdot 10^{19} \text{ атом/см}^3$ и серы до $1 \cdot 10^{19} \text{ атом/см}^3$ можно получить бездислокационные монокристаллы фосфида индия диаметром не более 30 мм [41]. Применение совместного легирования цинком и серой в суммарной концентрации $2 \cdot 10^{19} \text{ атом/см}^3$ позволило снизить плотность дислокаций в монокристаллах фосфида индия диаметром 30 мм до 10^2 – 10^3 см^{-2} [43].

В работе [24] при выращивании монокристаллов фосфида индия диаметром 26 мм в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$ проводили легирование германием ($1,5 \cdot 10^{17}$ – $1,6 \cdot 10^{19} \text{ атом/см}^3$). Бездислокационные кристаллы получены при $n = 1,1 \cdot 10^{19}$ и $n = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; в остальных случаях плотность дислокаций составляла $(2,2$ – $5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Снижение плотности дислокаций начинается при концентрациях германия $> 7 \cdot 10^{18} \text{ атом/см}^3$. Недостаток метода легирования германием заключается в появлении в структуре фосфида индия необычных по форме (овальных), крупных дефектов ($> 50 \text{ нм}$), располагающихся на линиях дислокаций [25, 27, 37, 42, 44]. Поэтому для понижения плотности дислокаций практическое применение нашло легирование фосфида индия цинком и серой. В Японии малодислокационные монокристаллы фосфида индия с $N_d < 1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$, диаметром 20–30 мм получают в промышленном масштабе.

Попытки легирования фосфида индия изовалентными примесями, хорошо проявившими себя при легировании арсенида галлия (сурьма, мышьяк и др.) существенных результатов, пока, не дали [45].

5. Некоторые особенности дислокационной структуры монокристаллов фосфида индия

Методом избирательного химического травления в образцах фосфида индия выявлены несколько типов ямок травления, соответствующих линейным дислокациям, дислокационным петлям и дислокационным кластерам. Кроме этого в некоторых образцах обнаружены *s*-образные ямки травления недислокационного характера (мелкоточечный фон). Этот фон наблюдали в монокристаллах фосфида индия, легированных оловом ($2 \cdot 10^{18}$ атом/см³; плотность *s*-образных ямок травления $6 \cdot 10^4$ см⁻²) и серой ($1 \cdot 10^{19}$ атом/см³; плотность *s*-образных ямок травления $2 \cdot 10^3$ см⁻²) [41].

Дефекты структуры типа дислокационных кластеров определены методами избирательного химического травления и рентгеновской топографии как в нелегированных, так и в легированных германием, оловом, железом и селеном монокристаллах фосфида индия [21, 25, 27, 37, 41, 44]. Размер кластеров колеблется от 5 до 200 нм. Они состоят из центральной области, окруженной призматическими дислокационными петлями, упорядоченными вдоль двенадцати осей $\langle 110 \rangle$. Центральная область представляет собой плотное скопление дислокаций и содержит комплексы двух типов: триангулярные — размером 0,5—8 нм и сферические — 5—8 нм [25, 40]. Химическая природа кластеров неясна, однако исследования показали, что в местах их расположения имеется избыток индия. Авторы работы [37] предложили модель возникновения кластеров, основанную на взаимодействии антиструктурных дефектов с движущимися дислокациями.

В работе [27] дислокационные кластеры плотностью 10^2 — 10^3 см⁻³ выявлены в нелегированных и легированных германием монокристаллах фосфида индия. Не обнаружено никакой взаимосвязи между концентрацией германия и появлением кластеров. Распределение кластеров по длине слитка было равномерным, хотя в некоторых образцах наблюдали снижение их плотности к концу слитка. Плотность кластеров повышалась с увеличением количества макроскопических дефектов (таких, как двойники). После отжига образцов при 800°С в течение 1,4 и 8 ч плотность кластеров возрастала с $1,8 \cdot 10^2$ до $4,3 \cdot 10^2$ см⁻². Если образец не содержал кластеров, то в процессе отжига они не образовывались. Важная особенность отжига — увеличение размеров кластеров за счет укрупнения дислокационных петель, а не увеличения количества дислокаций.

По мнению авторов работ [25, 27] основная причина появления кластеров — наличие воды во флюсе. При взаимодействии воды с фосфидом индия выделяются пары фосфора, включения которого приводят к возникновению напряжений и к образованию кластеров. Обезвоживание флюса прокаливанием позволило получить кристаллы без дислокационных кластеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonner W. A. *Mat. Res. Bull.*, 1980, v. 15, p. 63.
2. Bonner W. A. *J. of Cryst. Growth*, 1981, v. 54, p. 21.
3. Couille R., Toudic Y., Gauneau M., Grandpierre, Paris J. C. *Ibid.*, 1983, v. 64, p. 23.
4. Bonner W. A., Temkin H. *Ibid.*, 1983, v. 64, p. 10.
5. Adamski J. A. *Ibid.*, 1983, v. 64, p. 1.
6. Pak K., Nakano T., Nichinaga T. *Japan J. of Appl. Phys.*, 1981, v. 20, p. 1815.
7. Allred W. P., Burns J. W., Hunter W. L. *J. of Cryst. Growth*, 1981, v. 54, p. 41.
8. Wardill J. E. *Ibid.*, 1983, v. 64, p. 15.
9. Oberstar J. D., Streetman B. G., Baker J. E., Williams P., Henry R. L., Swiggard E. M. *Ibid.*, 1981, v. 54, p. 443.
10. Rumsby D., Ware R. M., Whitaker M. *Ibid.*, 1981, v. 54, p. 32.
11. Yamamoto A., Shinoyama S., Uemura C. *J. of Electrochem. Soc.*, 1981, v. 128, p. 585.
12. Bachman K. J., Buehler E., Shay J. L., Malm D. L. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 1975, № 24, p. 21.
13. Engh R., Peterson S. R., Thorne J. P., Petersen P. E. *Appl. Phys. Letters*, 1981, v. 38, p. 243.
14. Kubota E., Sugii K. *J. of Appl. Phys.*, 1981, v. 52, p. 2983.
15. Kubota E., Ohmori Y., Sagii K. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 1981, № 63, p. 31.

16. Селин В. В., Антонов В. А. Электронная техника. Сер. Материалы, 1978, вып. 1, с. 57.
17. Нашельский А. Я., Ведерников Л. А., Якобсон С. В., Гнилов С. В., Минакова Н. Ю. Журн. физ. химии, 1978, № 6, с. 1503.
18. Марина Л. И., Нашельский А. Я., Колесник Л. И. Полупроводниковые фосфиды $As^{III}V^V$ и твердые растворы на их основе, 1974. М.: Металлургия.
19. Hyder S. B., Holloway C. J. J. of Electronic Mat., 1983, v. 12, p. 575.
20. Shinoyama S., Tohno S., Uemura C. Inst. Phys. Conf. Ser., 1981, № 63, p. 25.
21. Shinoyama S., Uemura C., Yamamoto A. J. of Electronic Mat., 1981, v. 10, p. 941.
22. Uemura C., Shinoyama S., Yamamoto A., Tohno S. J. of Cryst. Growth, 1981, v. 52, p. 591.
23. Bonner W. A. J. of Electrochem. Soc., 1980, v. 127, p. 1798.
24. Brown G. T., Cockayne B., MacEwan W. R. J. of Mat. Sci., 1980, v. 15, p. 2785.
25. Cockayne B., Brown G. T., MacEwan W. R. J. of Cryst. Growth, 1983, v. 64, p. 48.
26. Cockayne B., MacEwan W. R., Brown G. T. Ibid., 1981, v. 55, p. 263.
27. Cockayne B., Brown G. T., MacEwan W. R. Ibid., 1981, v. 51, p. 461.
28. Muller G., Volkl J., Tomzig E. Ibid., 1983, v. 64, p. 40.
29. Iseler G. W. Ibid., 1981, v. 54, p. 16.
30. Ballman A. A., Brown H., Blitzer L. D. Ibid., 1982, v. 57, p. 516.
31. Cockayne B., MacEwan W. R., Brown G. T. J. of Mat. Sci., 1980, v. 15, p. 2758.
32. Muller G., Pfannenmuller G., Tomzig E., Volkl J., Kohl F. J. of Cryst. Growth, 1983, v. 64, p. 37.
33. Grant I., Li L., Rumsby D., Ware R. M. Ibid., 1983, v. 64, p. 32.
34. Проспект японской фирмы Sumitomo, Sumitomo III—V Semiconductors for electronic devices, 1982, № 8.
35. Oberstar J. D., Streetman B. G., Baker J. G., Williams P. J. of Electrochem. Soc., 1981, v. 128, p. 1814.
36. Morioka M., Kikuchi K., Kohe K., Akai S. Inst. Phys. Conf. Ser., 1981, № 63, p. 37.
37. Augustus P. D., Stirland D. J., Yates M. J. of Cryst. Growth, 1983, v. 64, p. 121.
38. Cockayne B., Brown G. T., MacEwan W. R. Ibid., 1981, v. 54, p. 9.
39. Harris J. R., Smith N. A., Cockayne B., MacEwan W. R. Ibid., 1983, v. 64, p. 115.
40. Suchow L. Mat. Res. Bull., 1982, v. 17, p. 1401.
41. Mahajan S., Chin A. K. J. of Cryst. Growth, 1981, v. 54, p. 238.
42. Беркова А. В., Меженный М. А., Нашельский А. Я., Освенский В. Б., Смирнова В. А., Шифрин С. С., Якобсон С. В. Научн. тр. Гиредмета, 1982, т. 112, с. 39.
43. Ballman A. A., Glass A. M., Nahory R. E., Brown H. J. of Cryst. Growth, 1983, v. 62, p. 198.
44. Stirland D. I., Hart D. G., Clark S. Ibid., 1983, v. 62, p. 645.
45. Yacob G., Duseaux M., Farges J. P., Van den Boom M. N. B., Rocknoer P. J. Ibid., 1983, v. 61, p. 417.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической
промышленности «Гиредмет», Москва