

комбинированной обработке и контрастность изображения были выше, чем при обработке только в травителе Сэкко.

Важной особенностью примененного комбинированного травления являлась также более высокая скорость выявления дефектов (более чем на порядок) по сравнению с таковой при обработке только в травителе Сэкко, что важно при травлении толстых пластин. Увеличение скорости травления после комбинированной обработки можно связать также с ослаблением ковалентной связи в Si.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что применение комбинированного травления пластин монокристаллов Si в химических преокислительных составах Каро и перекисно-аммиачном в сочетании с электронной микроскопией не только позволяет выявлять дефекты в едином технологическом цикле изготовления приборов с диоксидной изоляцией, но и способствует получению более четкой картины дефектов при увеличении скорости процесса по сравнению с таковой при обработке только в избирательном травителе.

1. Веселовская Н. В., Шейхет Э. Г., Неймарк К. Н. // Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок.— Новосибирск: Наука, 1977.— Ч. 2.— С. 284—290.
2. Литовченко В. Г. // ПТМ.— 1981.— № 33.— С. 3—17.
3. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии.— М.: Мир, 1984.
4. Dash W. C. // J. Appl. Phys.— 1956.— 27, N 10.— P. 1193—1195.
5. Осадчая Н. В., Скороход М. Я., Шейхет Э. Г. // Поверхность. Физика, химия, механика.— 1984.— № 5.— С. 138—143.

Учеб.-науч.-произв. центр
Одес. ун-та им. И. И. Мечникова

Получено 02.04.90

РЕЗЮМЕ. Використання хімічних складів Каро і перекисно-аміачного дало можливість підвищити швидкість травлення монокристалів Si вибірними травниками, а також одержати більш чітку картину кластерних дефектів за допомогою електронної скануючої мікроскопії.

SUMMARY. It is shown that the use of Caro's and ammonia-peroxide chemical compositions in etching of silicon single crystals before etching in selective etchants in combination with scanning electron microscopy allowed getting a clearer picture of revealing structural and cluster defects.

УДК 533.9

М. В. Дудик

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

1. В низкотемпературной плазме при высоких плотностях эффекты межчастичного взаимодействия оказывают существенное влияние на самосогласованный спектр одноэлектронных состояний, по которому в основном определяются многие термодинамические и электрофизические свойства веществ. В частности, эти эффекты в щелочных металлах и ртути приводят в прикритической области к диэлектрическим аномалиям, резким изменениям электропроводности, термо-эдс, магнитной восприимчивости и сдвига Найта, трактуемым как переход металл—неметалл [1].

Для изучения этих свойств в щелочных металлах примем модель, в которой вещество представляет собой двухкомпонентную плазму, со-

стоящую из однозарядных ионов и электронов. Атомы в этой модели рассматриваются как связанные состояния электронов с ионами. Эффекты электрон-ионного взаимодействия учитываются в удельной одно-электронной плотности состояний, которую можно представить в виде разложения по степеням концентрации ионов n_i [2]:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\theta(\varepsilon)(2em^3)^{1/2}}{\pi^2\hbar^3} + n_i \left[\sum_j v_j^{(1)} \delta(\varepsilon - \varepsilon_j^{(1)}) - \frac{\theta(\varepsilon)}{2\pi i} \frac{d}{d\varepsilon} \ln \det S_1(\varepsilon) \right] +$$

$$+ \frac{n_i^2}{2!} \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) \left[\sum_j v_j^{(2)} \delta(\varepsilon - \varepsilon_j^{(2)}(\mathbf{r})) - 2 \sum_j v_j^{(1)} \delta(\varepsilon - \varepsilon_j^{(1)}) - \right.$$

$$\left. - \frac{\theta(\varepsilon)}{2\pi i} \frac{d}{d\varepsilon} \ln \det \frac{S_2(\varepsilon, \mathbf{r})}{S_1^2(\varepsilon)} \right] + \dots, \quad (1)$$

где m — масса электрона, $\theta(\varepsilon)$ — функция Хевисайда, $\varepsilon_j^{(1)}$, $v_j^{(1)}$ — энергия и кратность вырождения связанного состояния электрона с отдельным ионом, $S_1(\varepsilon)$ — матрица рассеяния электрона на отдельном ионе, $\varepsilon_j^{(2)}(\mathbf{r})$, $v_j^{(2)}$, $S_2(\varepsilon, \mathbf{r})$ — соответствующие величины для взаимодействия электрона с парой ионов, разделенных расстоянием \mathbf{r} , $g(\mathbf{r})$ — парная корреляционная функция.

Первое слагаемое в (1) есть плотность распределения уровней свободного электронного газа. Второе слагаемое описывает вклад в плотность состояний взаимодействия электронов с отдельными ионами. Третье слагаемое — поправка, обусловленная неприводимым взаимодействием электронов с двумя ионами, которая не может быть сведена к вкладам взаимодействия с каждым ионом в отдельности; это слагаемое, в частности, предусматривает возможность образования двухатомных молекул и молекулярных ионов.

Согласно теории Мотта [3] переход металл—неметалл происходит вследствие возникновения связанного состояния электрона и иона при расширении вещества. Образование молекул и молекулярных ионов в этой области невозможно, а ее близость для щелочных металлов к критической точке позволяет из-за ослабления межчастичных корреляций пренебречь в (1) слагаемыми с квадратичными и более высокими степенями по n_i . Тогда в окрестности перехода металл—неметалл приемлемо линейное по n_i выражение для $\rho(\varepsilon)$, которое для сферически-симметричного потенциала электрон-ионного взаимодействия принимает вид [2]

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\theta(\varepsilon)(2em^3)^{1/2}}{\pi^2\hbar^3} + n_i \sum_{v,l} (2l+1) \delta(\varepsilon_{v,l} - \varepsilon) + \frac{2n_i}{\pi} \theta(\varepsilon) \times$$

$$\times \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l(\varepsilon)}{d\varepsilon}, \quad (2)$$

где l — орбитальное квантовое число, $\varepsilon_{v,l}$ — энергия связанных состояний, $\delta_l(\varepsilon)$ — фазы рассеяния электрона на ионе.

Подставляя (2) в выражение для концентрации электронов

$$n_e = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, \mu) d\varepsilon, \quad (3)$$

где $f(\varepsilon, \mu) = \{1 + \exp[\beta(\varepsilon - \mu)]\}^{-1}$ — равновесная функция распределения Ферми, $\beta = 1/k_B T$, μ — химический потенциал электронов, с учетом условия электронейтральности ($n_e = n_i \equiv n$) можно получить уравнение для плотности частиц:

$$n = \frac{\int_0^{\infty} (2\epsilon m^3)^{1/2} f(\epsilon, \mu) d\epsilon / \pi^2 \hbar^3}{1 - \sum_{\nu, l} (2l + 1) f(\epsilon_{\nu, l}; \mu) - \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \int_0^{\infty} f(\epsilon, \mu) d\delta_l(\epsilon)} \quad (4)$$

Потенциал электрон-ионного взаимодействия выберем в виде псевдопотенциала Хеллмана

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} (1 - Ae^{-\alpha r}), \quad (5)$$

параметры которого A и α определены из условия равенства рассчитанных и экспериментальных [4] энергий основного и возбужденного состояний изолированного атома.

Чтобы учесть экранирование, необходимо формфактор псевдопотенциала разделить на диэлектрическую проницаемость и совершить обратное фурье-преобразование к пространственным координатам. Диэлектрическая проницаемость в динамическом экранировании является функцией волнового вектора \mathbf{q} и частоты ω , однако для плотной низкотемпературной плазмы щелочных металлов в прикритической области оправдано адиабатическое приближение, позволяющее использовать статическую диэлектрическую проницаемость $\epsilon(q)$.

При уменьшении плотности до критической среднее межчастичное расстояние возрастает; большим также является радиус образующегося при этом связанного состояния. Это свидетельствует о важности в плазме процессов с малыми q , для которых диэлектрическая проницаемость всегда имеет следующий вид:

$$\epsilon(q) = 1 + (qr_0)^{-2}, \quad (6)$$

где r_0 — радиус экранирования, определяемый соотношением

$$r_0^{-2} = 4\pi e^2 \partial n_e / \partial \mu. \quad (7)$$

Таким образом, в прикритической области в достаточно хорошем приближении может быть принята $\epsilon(q)$ в виде (6).

Подставляя в (7) выражение (3) и учитывая (2), получим

$$r_0^{-2} = 4\pi e^2 \beta n_e \left[1 - \sum_{\nu, l} (2l + 1) f^2(\epsilon_{\nu, l}; \mu) - \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \times \right. \\ \left. \times \int_0^{\infty} f^2(\epsilon, \mu) d\delta_l(\epsilon) \right] - \frac{4e^2 \beta}{\pi \hbar^3} \int_0^{\infty} (2\epsilon m^3)^{1/2} f^2(\epsilon, \mu) d\epsilon. \quad (8)$$

Особенностью выражения (8) является учет в нем связанных состояний электронов наравне со свободными, что оправдывается принципом тождественности частиц, поскольку в соответствии с этим принципом в электронном газе нет критерия для разделения электронов на локализованные (связанные) и свободные.

2. Уравнения (4) и (8) образуют замкнутую систему для определения μ и n по заданному r_0 и температуре.

Порядок расчетов, основанных на формулах (4) и (8), может быть следующим. Вначале путем численного решения уравнения Шредингера для электрона в поле экранированного псевдопотенциала Хеллмана при заданном r_0 определяются собственные значения энергии $\epsilon_{\nu, l}$. Методика нахождения собственных значений оператора Шредингера в дискретной области спектра основана на использовании требования обращения в нуль волновой функции на бесконечности [5]. Фазы рас-

сеяния также могут быть найдены численно интегрированием фазового уравнения [6]

$$\delta'_i(r) = - \frac{2mV^{\text{экр}}(r)}{k\hbar^2} [\cos \delta_i(r) j_l(kr) - \sin \delta_i(r) n_l(kr)]^2 \quad (9)$$

как предел фазовой функции $\delta_i(r)$ при $r \rightarrow \infty$ (здесь $j_l(kr)$ и $n_l(kr)$ — функции Риккати—Бесселя, k — волновой вектор). Фактически интегрирование должно вестись до конечного достаточно большого r , на

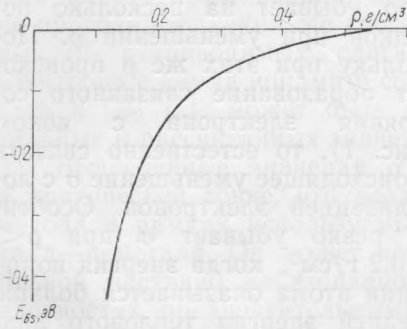


Рис. 1

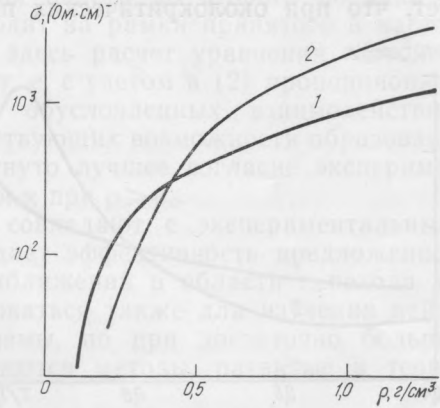


Рис. 2

котором экранированный псевдопотенциал оказывается значительно меньшим кинетической энергии электрона $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Затем при том же r_0 из уравнений (4) и (8) могут быть найдены n и μ . Проведя указанные вычисления при различных r_0 и температурах, можно таким образом определить, например, зависимость $\epsilon_{v,l}$ от плотности и температуры и использовать полученные результаты для вычисления различных термодинамических и электрофизических величин щелочных металлов.

3. Применим описанную выше методику для расчета электрофизических свойств Cs, по которым имеется обширный экспериментальный материал. Чтобы проследить за поведением Cs при непрерывном изменении его плотности ρ , вычисления велись при критической температуре 2073 К (критические параметры Cs по разным источникам различаются; например, в [1] приводятся критические значения плотности и температуры соответственно $\rho_c = 0,41$ г/см³, $T_c = 2010$ К, а согласно [7] $\rho_c = 0,37$ г/см³, $T_c = 1930$ К). Результаты расчета зависимости энергии основного состояния атома Cs от ρ при $T = 2073$ К приведены на рис. 1. Возбужденные состояния при рассматриваемых плотностях отсутствуют.

Электропроводность рассчитывалась по известной формуле из теории линейного отклика [8]:

$$\sigma = - \frac{2e^2}{3m} \int_0^\infty \epsilon \rho(\epsilon) \tau(\epsilon) \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon}, \quad (10)$$

где $\tau(\epsilon)$ — время релаксации, связанное с сечением рассеяния $\sigma(\epsilon, \theta)$ электронов на ионах соотношением [8]

$$\tau^{-1}(\epsilon) = \frac{2\pi^3 \hbar^3 \rho(\epsilon) n}{m^2} \int_0^\pi \sigma(\epsilon, \theta) S(\epsilon, \theta) (1 - \sin \theta) d\theta, \quad (11)$$

$S(\epsilon, \theta)$ — структурный фактор. Сечение рассеяния при этом вычислялось через полученные при решении фазового уравнения (9) фазы $\delta_l(k)$ по фор-

муле [9]

$$\sigma(\varepsilon, \theta) = \frac{1}{k^2} \sum_{l, l'} (2l + 1)(2l' + 1) P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin \delta_l(k) \sin \delta_{l'}(k) \times \cos(\delta_l(k) - \delta_{l'}(k)), \quad (12)$$

где $k = (2em/\hbar^2)^{1/2}$ — волновой вектор, $P_l(\cos \theta)$ — полиномы Лежандра. При всех вычислениях мы ограничивались только фазами с $l=0, 1, 2$, структурный фактор брали из модели твердых сфер.

Из результатов расчетов, приведенных на рис. 2 (кривая 1), следует, что при околоскритических плотностях наблюдается излом зависимости $\sigma(\rho)$ и при $\rho < \rho_c$ σ быстро убывает на несколько порядков при уменьшении ρ . Поскольку при этих же ρ происходит образование связанного состояния электрона с ионом (рис. 1), то естественно связать происходящее уменьшение σ с локализацией электронов. Особенно резко убывает σ при $\rho < 0,2$ г/см³, когда энергия ионизации атома оказывается больше средней энергии теплового движения $k_B T$. Рассчитанная зависимость $\sigma(\rho)$ удовлетворительно согласуется с экспериментальной,

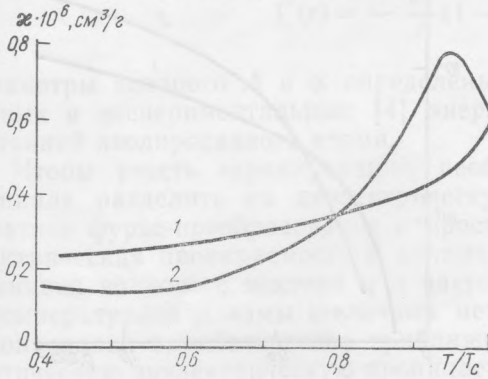


Рис. 3

полученной при $T = 1,05 T_c$ [10] (рис. 2, кривая 2).

Сравнение выражения для электронной парамагнитной восприимчивости [11]

$$\chi = -\mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (13)$$

с выражением для r_0 (7) с учетом (3) дает простую связь между ними:

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{4\pi e^2 r_0^2}. \quad (14)$$

Это соотношение позволило найти зависимость удельной парамагнитной восприимчивости $\kappa = \chi/\rho$ от температуры (рис. 3) для Cs в жидкой фазе вдоль кривой сосуществования жидкость—пар. Используемые при этом экспериментальные данные, в частности уравнение состояния, были взяты из работы [7]. Приведенная на рис. 3 (кривая 2) экспериментальная зависимость имеет максимум при околоскритической температуре $T = 0,97 T_c$. Отсутствие максимума на расчетной кривой 1 может быть связано с тем, что выражения (8), (13) не учитывают обменно-корреляционных эффектов в плотной плазме, роль которых в жидкометаллической области, как показано в [12], может быть весьма существенной. Кроме того, в выражениях (13), (14) не учтены диамагнитные свойства электронного газа по Ландау, примерно на 1/3 уменьшающие полную магнитную восприимчивость.

4. Предлагаемая в настоящей работе схема расчета электрофизических свойств щелочных и не только щелочных металлов обладает тем преимуществом, что не требует никаких подгоночных величин, кроме параметров псевдопотенциала, определяемых не по термодинамическим или электрическим измерениям в плотной фазе, а по спектроскопическим данным для свободного атома. В этом смысле описанный выше метод является самосогласованным, так как в нем свойства вещества в плотной фазе определяются только свойствами отдельного

атома, радиусом экранирования и температурой и не требуют знания уравнения состояния. Более того, следующим шагом в описанной схеме может быть как раз расчет свободной энергии и уравнения состояния, поскольку входящие во второй вириальный коэффициент фазы рассеяния и энергии связанных состояний вычисляются на предыдущем этапе при определении плотности.

Однако для хорошего количественного согласия уравнения состояния с экспериментом требуется строгий последовательный учет всех типов межчастичного взаимодействия вплоть до второго порядка по концентрации частиц [13], что выходит за рамки принятого в настоящей работе приближения, поэтому здесь расчет уравнения состояния не проводился. Таким же способом, т. е. с учетом в (2) пропорциональных n^2_i неприводимых слагаемых, обусловленных взаимодействием электрона с двумя ионами и соответствующих возможности образования Cs^+_2 и Cs_2 [2], может быть достигнуто лучшее согласие экспериментальных и рассчитанных значений σ и κ при $\rho > \rho_c$.

Вычисленные значения σ и κ совпадают с экспериментальными в критической точке, что подтверждает эффективность предложенного метода в рамках используемых приближений в области перехода металл—неметалл. Он может использоваться также для изучения неидеальной частично ионизованной плазмы, но при достаточно больших плотностях предпочтительными являются методы, развитые в теории жидких металлов.

В заключение автор выражает глубокую признательность В. М. Адамяну за плодотворные обсуждения настоящей работы.

1. Hensel F. // Physics and chemistry of electrons and ions in condensed matter.— Dordrecht : Reidel, 1984.— P. 401—425.
2. Адамян В. М., Ренке Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Статистическая физика конденсированного состояния», Львов, 1987 г.— Киев : Наук. думка, 1989.— С. 20.
3. Мотт Н. Ф. Переходы металл—изолятор.— М. : Мир, 1979.
4. Эбелинг В., Крефт В., Кремл Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле.— М. : Мир, 1979.
5. Дудик М. В. // УФЖ.— 1986.— 31, № 4.— С. 549—551.
6. Бабиков В. В. Метод фазовых функций в квантовой механике.— М. : Наука, 1988.
7. Hensel F. // Trends in physics : Proc. 6 gen. conf. Europ. phys. soc., Prague, Aug. 27—31 1984.— Prague : S. n., 1985.— Vol. 2.— P. 388—393.
8. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников.— М. : Наука, 1977.
9. Давыдов А. С. Квантовая механика.— М. : Наука, 1973.
10. Yonezawa F., Ogawa T. // Progr. Theor. Phys. Suppl.— 1981.— 72.— P. 1—80.
11. Вонсовский С. В., Кацнельсон М. И. Квантовая физика твердого тела.— М. : Наука, 1983.
12. Гельчинский Б. Р., Ватолин Н. А. // ТВТ.— 1987.— 25, № 5.— С. 891—899.
13. Bratkovsky A. M., Vaks V. G., Trevilov A. V. // J. Phys. F.— 1983.— 13, N 12.— P. 2517—2542.

Уман. пед. ин-т им. П. Г. Тычины

Получено 06.04.90

РЕЗЮМЕ. Запропоновано самоузгоджений метод розрахунку електрофізичних властивостей лужних металів у прикритичній області, в якому використовується узагальнений вираз для радіуса екранування, що враховує нарівні з вільними і зв'язані стани електронів. Розраховано залежності енергії основного стану атома Cs і електропровідності від густини Cs при $T=2073$ К та температурну залежність магнітної сприйнятливості вздовж кривої співіснування рідина—пара. Підтверджено зв'язок переходу метал—неметал з локалізацією електронів провідності, що починається поблизу критичної точки при розширенні речовини.

SUMMARY. A self-consistent method is suggested for calculation of electromagnetic properties of alkali metals in the liquid-vapour critical region. The method uses a generalized expression for the radius of screening. This expression takes into account both free and bound states of electrons. Calculations of the density dependence of the energy spectrum and electrical conductivity at the supercritical temperature of 2073 K and tem-

perature dependence of the magnetic susceptibility along the liquid-vapour coexistence curve are made for cesium. The connection of the metal-nonmetal transition with localization of conduction electrons is substantiated.

УДК 621.315.592

Г. И. Бондарь, В. В. Слынько, В. М. Фрасуняк

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{CdP}_2:\text{Mn}$

Примеси с незаполненными d - или f -оболочками, растворяясь в диамагнитной матрице, оказывают существенное влияние на многие физические свойства кристаллов. По мере увеличения концентрации примеси возникает возможность их магнитного упорядочения [1, 2]. Последнее отражает тот факт, что однородное распределение дефектов решетки при высоких концентрациях является неустойчивым.

Исследования магнитных восприимчивости χ и анизотропии $\Delta\chi$ позволяют получить информацию о состоянии магнитных примесей в зависимости от концентрации, температуры, напряженности магнитного поля и условий термической обработки. В настоящей работе такие исследования проведены на кристаллах CdP_2 тетрагональной модификации, легированных Mn.

Монокристаллы $\text{CdP}_2:\text{Mn}$ выращивались методом Бриджмена из поликристаллического материала, предварительно полученного методом двухтемпературного синтеза [3] с использованием исходных компонентов Cd — чистоты В-4 и P — чистоты В-5. Легирование осуществлялось введением Mn в навеску для кристаллизации с массовым содержанием $N_{\text{Mn}}=0,05\text{--}0,5\%$. Однородность кристаллов контролировалась методом рентгеновской топографии и микроструктурными исследованиями. Плотность дислокаций, оцененная из металлографического анализа, составляла $10^3\text{--}10^4\text{ см}^{-2}$. Ориентация образцов осуществлялась рентгеновским методом.

Магнитная восприимчивость $\text{CdP}_2:\text{Mn}$ исследовалась методом Фарадея в интервале 77—300 К [4]. В качестве эталона использовались образцы KCl ($\chi=-0,5193\cdot 10^{-6}\text{ см}^3/\text{г}$). Погрешность измерений составляла 1,5%. Магнитная анизотропия определялась при комнатной температуре по методике, описанной в [5]. Чувствительность измерения $\Delta\chi$ составляла $3\cdot 10^{-10}\text{ см}^3/\text{г}$, относительная погрешность — 0,5%.

Магнитная восприимчивость легированных диамагнитных полупроводников определяется их электронной структурой и может быть представлена в виде [6]

$$\chi = \chi_A + \chi_L + \chi_G + \chi_P, \quad (1)$$

где χ_A , χ_L , χ_G , χ_P — соответственно восприимчивости решетки, носителей заряда, дефектов и примесных центров.

Магнитная восприимчивость решетки CdP_2 определена на достаточно совершенных и прошедших специальный высокотемпературный отжиг в парах P образцах и составляет $\chi_A=-0,415\cdot 10^{-6}\text{ см}^3/\text{г}$ [7]. Согласно измерениям эффекта Холла в кристаллах $\text{CdP}_2:\text{Mn}$ концентрация свободных носителей не превышает 10^{14} см^{-3} и поэтому вкладом χ_L в χ можно пренебречь.

Обработка поверхности и соответствующий термический отжиг в парах P [7] кристаллов $\text{CdP}_2:\text{Mn}$ позволили свести к минимуму χ_G .