

распределением полного числа состояний между ними. По-видимому, и в зонной теории можно получить спектр типа b при последовательной реализации двухконфигурационного приближения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Мошалков В. В., Брандт Н. Б. УФН, 1986, т. 149, № 4, с. 585—634.
 [2] Ирхин Ю. П. Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 33, № 3, с. 205—209.
 [3] Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 640 с.
 [4] Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 440 с.
 [5] Farberovich O. V., Nizhnikova G. P., Vlasov S. V., Domashevskaya E. P. Phys. St. Sol. (b), 1984, vol. 121, N 1, p. 241—247.
 [6] Jansen H. J. F., Freeman A. J., Monnier R. Phys. Rev., 1985, vol. B 31, N 6, p. 4092—4095.

Институт физики металлов
 УрО АН СССР
 Свердловск

Поступило в Редакцию
 9 ноября 1987 г.

УДК 536.311.33

Физика твердого тела, том 30, в. 4, 1988
 Solid State Physics, vol. 30, № 4, 1988

АНОМАЛИИ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЯ С ПРИМЕСЬЮ НИКЕЛЯ

Х. Т. Игамбердыев, А. Т. Мамадалимов, К. Махмудов,
 Ш. О. Турсунов, П. К. Хабибуллаев

Исследования физических свойств кристаллов кремния, легированного примесными атомами с глубокими энергетическими уровнями, актуальны в связи с широким применением этих кристаллов в практике. В ряде работ сообщаются противоречивые сведения о температурном поведении физических характеристик таких кристаллов, в частности

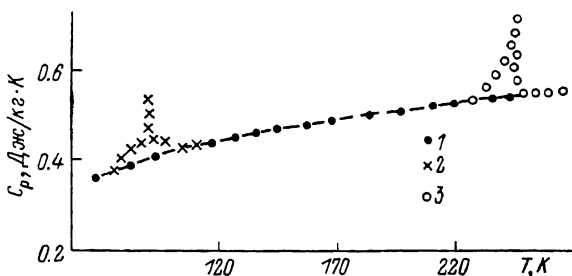


Рис. 1. Теплоемкость кремния с примесью никеля.

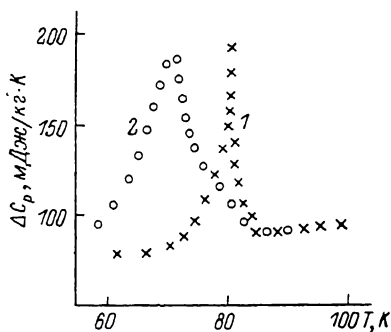
1 — Si, 2 — p-Si (Ni), 3 — n-Si (Ni).

в интервале температур 60—300 К обнаружены ряд аномалий физических свойств, наличие которых связывается с возможным фазовым переходом, индуцированным вводимой примесью [1].

В настоящей работе сообщаются первые результаты исследований температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ кремния, легированного никелем. Использованы исходные монокристаллические образцы кремния n - и p -типа. Технология диффузионного легирования кремния никелем, контроль параметров легированных образцов подробно приведены в [2], отметим лишь, что с целью исследования концентрационной зависимости теплоемкости диффузия никеля в кремний проводилась в интервале температур 1300—1550 К. Исследования $C_p(T)$ проводились как с использованием вакуумно-адиабатического калориметра, так и методом сканирующего дифференциального калориметра.

1. Экспериментальные результаты

На рис. 1, 2 представлены экспериментальные данные по $C_p(T)$ Si<Ni>. Хорошо видно, что при температурах ~ 231 К в n -Si<Ni> и 60—80 К (в зависимости от концентрации Ni) в p -Si<Ni> наблюдаются ярко выраженные аномалии $C_p(T)$. Кривые характерны для пиков теплоемкости, возникающих при фазовом переходе λ -типа. Действительно, например, как видно из рис. 1, форма максимума $C_p(T)$ хорошо описывается следующими зависимостями



$$C_p(T) \sim (T - T_c)^k \quad T > T_c, \quad k = -2,$$

$$C_p(T) \sim (T - T_c)^k \quad T < T_c, \quad k = -3/2,$$

Рис. 2. Концентрационная зависимость теплоемкости кремния с примесью никеля.

1 — p -Si<Ni>, $T_{\text{диф}}$ 1550 К; 2 — p -Si<Ni>, $T_{\text{диф}}$ 1300 К.

где T_c — температура максимума $C_p(T)$. Необходимо отметить, что исследованиями $C_p(T)$ контрольных образцов кремния, подвергнутых высокотемпературной обработке без источника примеси никеля, выявлено практически полное отсутствие каких-либо аномалий $C_p(T)$. Описанные выше аномалии теплоемкости примесного кремния, по нашему мнению, обусловлены возможным фазовым переходом второго рода, индуцируемым вводимой примесью никеля.

2. Возможные механизмы фазовых переходов

1) n -Si<Ni>. О состоянии атомов никеля в кремнии, изученном методом ЭПР, сообщалось в [3]. Значения g -факторов, соответствующих кристаллографическим направлениям $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ равны 2.0135, 2.0357, 2.033, что указывает на несколько геометрически неэквивалентные положения атомов никеля относительно узлов кристаллической решетки кремния, т. е. нецентральность замещения, что часто обуславливается эффектом Яна—Теллера. Такой эффект имеет место в случае вырожденного электронного состояния, который отвечает неустойчивой ядерной конфигурации. При этом всегда возникают смещения примесных атомов в одном из нескольких эквивалентных направлений, которые, понижая точечную симметрию кристалла, приводят к расщеплению вырожденного состояния и стабилизируют систему [4]. В такой системе возможна переориентация как во внешних, так и внутренних электрических полях. В условиях проведения наших экспериментов наблюдение ян-теллеровских центров становится возможным в результате эффекта внутреннего электрического поля, созданного локальными неоднородностями, возникающими в результате быстрого охлаждения. Тщательные эксперименты, проведенные нами, выявили, что наблюдение фазового перехода в рассматриваемом случае возможно лишь в случае резкого охлаждения образцов после высокотемпературной диффузии, когда в объеме образца возникают электрически активные локальные неоднородности. Внутренние электрические поля, обусловленные этими неоднородностями, «запирают» ян-теллеровские центры в одном из минимумов адиабатического потенциала, переходы между которыми осуществляются термоактивационным путем. Когда вклад подобного эффекта внутреннего электрического поля становится сравним с kT , происходит повышение точечной симметрии до кубической и соответственно реализуется фазовый переход.

2) p -Si<Ni>. В этом случае в отличие от n -Si<Ni> температура аномалии $C_p(T)$ существенно зависит от концентрации атомов никеля (рис. 2). Следует отметить, что аномалия $C_p(T)$ наблюдается только в сильно

компенсированных образцах. Ранее исследованиями теплопроводности образцов p -Si<Ni> при сверхнизких температурах ($T < 10$ К) [5] нами было обнаружено образование «крупных» дефектов или скоплений примесных атомов никеля, геометрические размеры которых зависят от температуры диффузии или концентрации примесных атомов никеля. Как следует из [6], такие скопления представляют собой области, соответствующие минимуму крупномасштабного потенциального рельефа, в которых компенсирующие глубокие примесные центры (при $T > 60$ К) полностью ионизованы. При понижении температуры образца в его объеме будет увеличиваться напряженность электрического поля, создаваемого заряженными скоплениями, поскольку уменьшается концентрация экранирующих свободных носителей заряда. Увеличение энергии электрического поля приведет к дополнительной деформации образца вследствие электрострикции и переходу образца в электрически неоднородное состояние. Подобный переход «порядок—беспорядок» будет, видимо, сопровождаться появлением фазового перехода [7].

По поводу концентрационно-зависящих эффектов аномалии $C_p(T)$, видимо, можно сказать следующее. Электрострикционный механизм наблюдаемого фазового перехода, как было показано в [8], существенно зависит от концентрации примесей

$$\Delta q \sim \frac{DNd^2}{(kT)^2},$$

где Δq — константа электрострикции, N — концентрация примесей.

Таким образом, полученные нами первые экспериментальные данные обосновывают необходимость проведения прямых экспериментальных исследований возможных фазовых переходов в легированном кремнии.

Л и т е р а т у р а

- [1] Адилов К. А., Вахабов Д. А., Закиров А. С., Игамбердыев Х. Т., Мамадалимов А. Т., Турсунов Ш. О., Хабибуллаев П. К. ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1918—1920.
- [2] Игамбердыев Х. Т., Мамадалимов А. Т., Хабибуллаев П. К. Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат. наук, 1983, № 2, с. 39—42.
- [3] Омеляновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М.: Металлургия, 1983. 192 с.
- [4] Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. М.: Мир, 1986. 304 с.
- [5] Муминов Р. А., Джулиев Х. Х., Игамбердыев Х. Т., Мамадалимов А. Т. Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы, 1985, т. 21, № 6, с. 1040—1041.
- [6] Карпов В. Г. ФТП, 1981, т. 15, № 2, с. 217—223.
- [7] Борисов В. С. Автореф. канд. дис. Воронеж, 1986.
- [8] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д. УФН, 1985, т. 146, № 3, с. 459—491.

Институт химии и физики
полимеров АН УзССР
Ташкент

Поступило в Редакцию
8 апреля 1987 г.
В окончательной редакции
10 ноября 1987 г.

ДИНАМИКА ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА Mn^{2+} В BaF_2 В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

В. С. Вихнин, А. А. Волков, Ю. Г. Гончаров, Г. В. Козлов

В последнее время в ряде работ при изучении спектров ЭПР в ионных примесных кристаллах KCl и BaF_2 [1-3] было наблюдеено расщепление линий магнитного резонанса примеси, происходящее при некоторой температуре T_x и сохраняющееся при дальнейшем охлаждении образца.