

УДК 548.0 : 536.763

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЗОЛОТОМ

Д. А. Вахабов, А. С. Закиров, Х. Т. Игамбердыев, А. Т. Мамадалимов,
Ш. О. Турсунов, Х. С. Юлдашев, П. К. Хабибуллаев

Исследованиями температурной зависимости теплоемкости и теплового расширения в кремнии, легированном золотом, обнаружены три области аномалий. При $T < 90$ К аномалия теплоемкости обусловлена резонансными колебаниями примесного атома, а при $T > 90$ К структурными фазовыми переходами, индуцированными примесными атомами золота.

Характерным поведением примесей с глубокими энергетическими уровнями (ГПУ) в кристаллической решетке кремния является нецентральность замещения [1, 2]. Так называют примесные атомы замещения, равновесное положение которых смещено от узла решетки. Комплекс нецентральная примесь—вакансия может привести к проявлению эффекта Яна—Теллера и соответственно к структурным фазовым переходам (ФП) [3]. В [4] предсказывалось, что при наличии в кристалле «тяжелых» примесных атомов в фононном спектре кристалла возникают резонансные колебания, приводящие также к аномалиям термодинамических свойств.

Особенности поведения примесных атомов золота в кристаллической решетке кремния определяются, во-первых, тем, что они значительно тяжелее атомов Si (в ~ 7 раз), и, во-вторых, являются в Si квазиан-теллеровскими атомами [5]. В связи с вышеизложенным целью данной работы явилось изучение термодинамических свойств кремния, легированного золотом.

1. Методика и результаты эксперимента

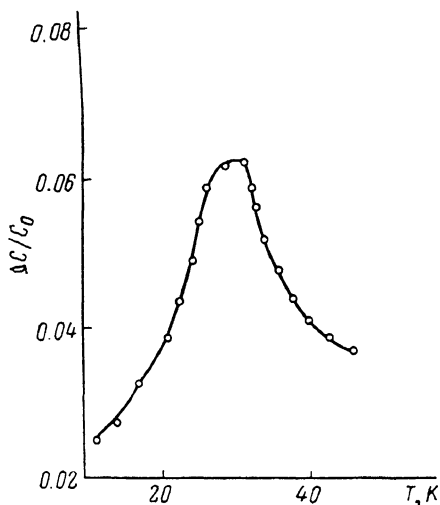
В качестве исходных образцов использованы высокочистый кремний с удельным сопротивлением $\rho = 10^5$ Ом·см при 300 К (образцы 1 типа) и кремний *n*- и *p*-типа, $\rho = 10$ Ом·см при 300 К (образцы типа 2 и 3). Диффузия золота в кремний проводилась при температурах 1500, 1400, 1300 К в течение 15 ч с последующим охлаждением на воздухе со скоростью 10 К/с. Далее травлением был удален приповерхностный слой с неравномерной концентрацией примесных атомов золота. Концентрация золота в контрольных образцах кремния, определенная нейтронно-активационным анализом, была равна $4 \cdot 10^{17}$, $1 \cdot 10^{17}$, $8 \cdot 10^{16}$ см⁻³ независимо от типа исходного кремния при температурах 1500, 1400, 1300 К соответственно.

Измерения теплоемкости проводились на универсальной низкотемпературной теплофизической образцовой установке в интервале температур 200—300 К. Погрешность определения теплоемкости не более 0.1 %. Чувствительность dilatометра порядка 10^{-8} см, температурный шаг 1—10 К в зависимости от температуры. Отметим, что при необходимости нами использовалась установка «СЕТАРАМ», реализующая метод дифференциального сканирующего калориметра (ДСК).

Результаты измерений температурной зависимости теплоемкости C_p (Т) образцов типа 1 представлены на рис. 1. Обнаружена широкая аномалия

теплоемкости, причем использование ДСК позволило выявить отсутствие четко выраженного максимума.

На рис. 2 представлены результаты измерений $C_p(T)$ образцов типа 2. Здесь также обнаружены две области аномалий $C_p(T)$ с характерными температурами 115 и 225 К. Снятие квазистатических термограмм позволило определить, что обнаруженные аномалии $C_p(T)$ соответствуют структурным фазовым переходам. Аномалии теплового расширения, соответствующие ФП, обнаружены также при dilatометрических измерениях (рис. 3) при тех же температурах, что и аномалии $C_p(T)$.



Результаты измерений $C_p(T)$ образцов типа 3 представлены на рис. 4. Как видно, в этом случае также наблюдается аномалия $C_p(T)$ при $T \sim 205$ К; величина аномалии C_p невелика (3 %) и значительно сглажена. Необходимо отметить, что неоднократные измерения теплоемкости, применение ДСК не позволили четко

Рис. 1. Теплоемкость чистого кремния, легированного золотом.

определить температуру и характер аномалии теплоемкости; вероятнее всего это обусловлено размытием ФП.

Исследованиями концентрационной зависимости $C_p(T)$ установлено, что она практически проявляется в изменении величины «пика» теплоемкости; температура и характер аномалии $C_p(T)$ не зависят от концентрации введенных атомов золота.

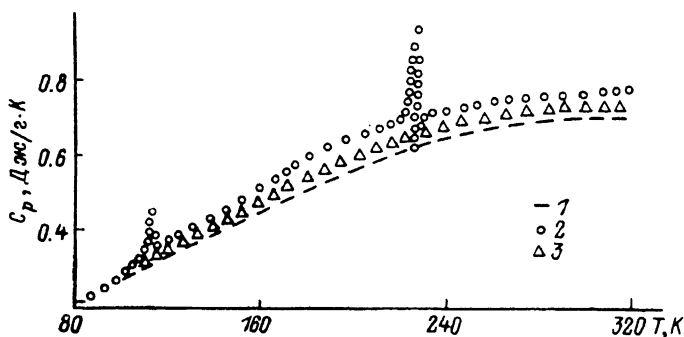


Рис. 2. Теплоемкость кремния *n*-типа, легированного золотом.

1 — Si, 2 — Si (Au), 3 — Si (Au) при низкотемпературном отжиге.

Исследованиями $C_p(T)$ образцов кремния, подвергнутых высокотемпературной обработке без источника примеси золота, установлена идентичность $C_p(T)$ как термообработанного, так и исходного кремния, причем неоднократное охлаждение и нагревание легированных образцов кремния в интервале температур не привело к заметным изменениям наблюдаемых аномалий $C_p(T)$. Учитывая всю совокупность представленных выше результатов, можно считать, что такое поведение теплоемкости и теплового расширения обусловлено примесными атомами золота.

2. Анализ и обсуждение результатов

Как отмечалось выше, при $T < 90$ К наблюдается аномалия $C_p(T)$ в образцах типа 1, причиной которой, видимо, являются резонансные колебания примесного атома золота. В пользу резонансных механизмов аномалии $C_p(T)$ свидетельствуют экспериментальные данные по теплопроводности кремния с примесью золота, где в температурной зависимости теплопроводности наблюдается характерный для резонансных процессов рассея-

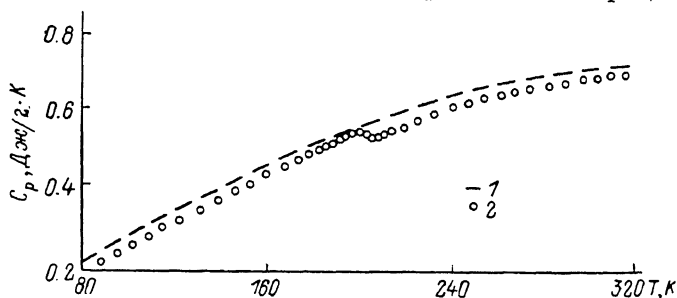


Рис. 3. Теплоемкость кремния p -типа, легированного золотом. Обозначения те же, что и на рис. 2.

ния фононов прогиб теплопроводности [6]. Появление максимума теплоемкости связано с тем, что для примесного атома и его окружения классический температурный предел наступает уже для температур $T_p/\Theta \approx \approx \omega_p/\omega_g$ (ω_p , ω_g — резонансные и дебаевские частоты; Θ — температура Дебая), соответствующих резонансной частоте ω_p , при этом должен наблюдаться четко выраженный максимум функции $\Delta C/C_0$. Непрерывный рост или отсутствие четко выраженного максимума обуславливается не примес-

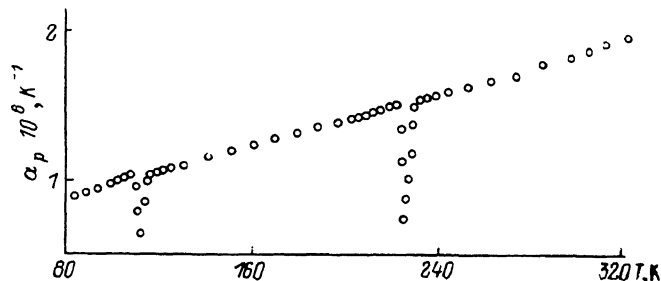


Рис. 4. Тепловое расширение кремния с примесью золота.

ными атомами замещения, а их комплексами [7]. Из-за конфигурации внешних электронных оболочек примесные атомы золота не могут просто внедряться в узлы кристаллической решетки кремния. Для них возможно внедрение в тех местах решетки, где образовались вакансии, т. е. там, где они могут образовать связь с кристаллической решеткой кремния возможно меньшим числом электронов. В [8] установлено, что у большинства примесей с ГПУ концентрация образуемых ими электрически активных центров по порядку величины близка к равновесной концентрации вакансий, соответствующих температурам, при которых осуществлялась диффузия, т. е. наиболее вероятно образование комплекса вакансия—легирующая примесь. Возникновение комплекса и вследствие этого нецентральность замещения обусловлены также значительными различиями в ковалентных радиусах, поляризуемости замещающего и замещаемого атомов. В [9] с помощью метода обратного рассеяния нейтронов показано, что действительно золото в решетке кремния располагается вблизи узлов, причем величина смещения не превышает 0.2 \AA .

Исследования примесных центров золота в кремнии методами двойного ЭПР и внутреннего трения (ВТ) привело к установлению некубического центра, симметрия которого ниже точечной симметрии кристалла [5]. В [5] было показано, что орторомбическая симметрия золота с ориентацией $\langle 100 \rangle$ возникает при смещении примесного атома от узла решетки в одном из шести эквивалентных направлений, переходы между которыми возможны как за счет туннелирования, так и за счет термоактивации. Рассмотрим оба возможных механизма.

Известно, что туннельная диполь-решеточная релаксация центров с реориентирующимися электрическими и упругими дипольными моментами (например, нецентральных и ян-теллеровских примесей) во многом определяет физические свойства кристаллов. В таких объектах, как правило, важную роль играют внутренние электрические поля и их распределения [10]. Действительно, тщательными экспериментами выявлено, что наблюдение ФП в примесных образцах кремния становится возможным только в случае быстрого охлаждения образцов после высокотемпературной диффузии. В этом случае в объеме кремния образуются электрически заряженные локальные неоднородности и вследствие этого внутренние электрические поля. Хотя в [10] было показано, что в «жестких» матрицах, каковыми является кремний, высокочастотные оптические фононы неэффективны в туннельной реориентационной релаксации, доминирующей при низких температурах, однако в локальной динамике решетки при этом имеется мягкий резонанс [11], вносящий существенный вклад в туннельную релаксацию. Кроме того, внутренние электрические поля в кристаллах со структурными фазовыми переходами являются определяющим параметром критических зависимостей диполь-решеточных релаксаций [10].

При термоактивационном механизме наблюдение ян-теллеровских центров становится возможным при локализации центра в одном из минимумов адиабатического потенциала. Внутренние электрические поля «запирают» ян-теллеровские центры в одном из минимумов адиабатического потенциала, и когда вклад подобного внутреннего поля становится сравнимым с kT , происходит повышение точечной симметрии центра до кубической и соответственно реализуется ФП.

Анализ вышеуказанных возможных механизмов ФП показал, что наиболее вероятным, видимо, является термоактивация. В случае туннельных эффектов должно наблюдаться увеличение теплосопrotivления, связанного с рассеянием фононов на туннельных состояниях, сопровождающееся сдвигом максимума теплосопrotivления к более высоким температурам [12], что не проявляется в экспериментах по температурной зависимости теплопроводности примесного кремния [6].

По поводу ФП в образцах типа 3 можно сказать, видимо, следующее. Наблюдение ФП в этих образцах возможно лишь только в сильно электрически неоднородных образцах (при закалке после высокотемпературной диффузии), для которых характерна экспоненциальная зависимость холловской подвижности от температуры [13], причем ФП проявляется в областях температур, соответствующих переходу от степенной зависимости холловской подвижности (характерной для рассеяния на заряженных примесях) к экспоненциальной (характерной для рассеяния на «крупных» неоднородностях). Как следует из [14], такие неоднородности представляют собой области, соответствующие минимуму крупномасштабного потенциального рельефа, в которых компенсирующие глубокие примесные центры (при $T > 180$ К) полностью ионизованы. При понижении температуры образца в его объеме будет увеличиваться напряженность внутреннего электрического поля, 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 [13]. Достаточно хорошее согласие

температуры ФП и температуры термической ионизации примесных центров золота в кремнии дает нам основание считать, что наблюдаемый ФП обусловлен именно этим механизмом.

Таким образом, проведенные нами исследования термодинамических свойств кремния с примесью золота показали, что эти параметры определяются прежде всего особенностями взаимодействия примесей с кристаллической решеткой кремния.

В заключение отметим, что предложенная нами интерпретация наблюдаемых аномалий термодинамических свойств примесных кристаллов кремния может быть уточнена при исследовании акустических и диэлектрических свойств.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Chou S. L.* J. Appl. Phys., 1975, vol. 146, N 6, p. 1197—1206.
- [2] *Омельяновский Э. М., Фистуль В. И.* Примеси переходных металлов в полупроводниках. М.: Металлургия, 1983. 192 с.
- [3] *Кугель К. И., Хомский Д. И.* УФН, 1982, т. 136, № 4, с. 621—684.
- [4] *Каган Ю., Иосилевский Я.* Письма в ЖЭТФ, 1963, т. 45, № 6, с. 819—821.
- [5] *Постников В. С., Кириллов В. И., Капустин Ю. А., Борисов В. С.* ФТТ, 1985, т. 27, № 6, с. 1906—1908.
- [6] *Игамбердыев Х. Т., Мамадалимов А. Т., Хабибуллаев П. К.* Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, 1983, № 2, с. 39—42.
- [7] *Жернов А. Н., Аугуст И.* ФТТ, 1967, т. 9, № 8, с. 2196—2205.
- [8] *Юнусов М. С.* Физические явления в кремнии, легированном элементами платиновой группы. Ташкент: Фан, 1980. 100 с.
- [9] *Corbett W., Watkins G. D.* Phys. Rev., 1961, vol. 121, N 4, p. 1015—1022.
- [10] *Вихнин В. С.* ФТТ, 1985, т. 27, № 3, с. 825—833.
- [11] *Кристофель Н. Н.* ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2827—2829.
- [12] *Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д.* УФН, 1985, т. 146, № 3, с. 459—493.
- [13] *Борисов В. С.* Автореф. канд. дис. Воронеж, ВПИ, 1986. 19 с.
- [14] *Карпов В. Г.* ФТП, 1981, т. 15, № 2, с. 217—223.

Отдел теплофизики АН УзССР
Ташкент

Поступило в Редакцию
4 июля 1986 г.
В окончательной редакции
21 декабря 1987 г.