

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ СТРУКТУРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ И МЕТОДА ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА

В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, В. З. Куцова, А. Р. Регель, С. В. Сиротюк,
Ю. Н. Таран, Э. С. Фалькевич

Московский институт электронной техники, 103498, Москва, Россия
(Получена 29 октября 1992 г. Принята к печати 18 ноября 1992 г.)

На основе экспериментальных результатов исследования физико-химических свойств кремния, показавших наличие структурных превращений в материале, протекающих при изменении температуры, сделана теоретическая оценка температуры первого фазового превращения. Расчеты проводили на основе статистической теории растворов и метода псевдопотенциала. Рассчитанная температура полиморфного превращения лежит в конце экспериментально наблюдаемого температурного интервала немонотонности изменения исследованных ранее физических свойств, и тот факт, что при этой температуре образуется всего только 5% новой фазы, свидетельствует о правильности сделанного предположения о малой объемной скорости наблюдаемых фазовых превращений.

В результате полиморфного превращения при переходе вещества из одного кристаллического состояния в другое, как известно, изменяются все его свойства — тепловые, объемные, механические, электрические и др. Изучение зависимостей свойство—температура, свойство—давление является способом выявления фазовых переходов.

В работах [1–4] приведены результаты исследования температурной зависимости относительного удлинения, твердости, коэффициента линейного расширения, электрических свойств, а также данные дифференциально-термического анализа кремния различных промышленных марок (различной степени чистоты и структурного совершенства) в твердом состоянии. На температурных зависимостях в определенных интервалах температур наблюдались немонотонности в изменении указанных свойств и характеристик. Сделан вывод, что эти немонотонности обусловлены структурными превращениями в кремнии. Результаты рентгеновского анализа и данные электронной микроскопии [5] подтвердили сделанное на основе исследования физических свойств заключение о наличии структурных превращений в кремнии при изменении температуры.

В данной работе, основываясь на полученных экспериментальных результатах по исследованию различных физических свойств кремния, мы провели теоретическую оценку температуры первого фазового превращения.

Обычно структурные превращения в твердом состоянии развиваются с большой скоростью. Однако последнее справедливо в отношении не всего объема кристалла кремния, а отдельных его участков, как показали исследования различных физических свойств кремния в режиме нагрева и охлаждения со скоростью менее 5 град/мин. Объемная скорость превращения, определяемая размерами и числом участков новой фазы, образующихся в единицу времени в кремнии, очень мала, хотя скорость образования самих участков, по-видимому, достаточно велика.

Поэтому при расчете температуры фазового перехода будет правильным принять, что концентрация монокристаллов новой фазы — обозначим ее как C_2 —

составляет всего несколько процентов, а концентрация атомов, находящихся в решетке алмаза — C_1 — близка к 100%. В этом случае двухфазная система может рассматриваться в приближении бинарного раствора, и, следовательно, к ней применимы результаты, полученные для бинарной системы методом коллективных переменных [6, 7].

Для расчета температуры фазового превращения в кремнии прежде всего необходимо установить, какую решетку будет иметь новая кристаллическая модификация кремния.

Сравнивая энергию связи кремния в решетке типа алмаза E_d^{sj} с энергиями связи других кристаллических модификаций кремния, полученных при высоких давлениях, можно прийти к выводу, что наиболее близка по энергии связи к алмазоподобной решетке кремния гексагональная решетка (энергия связи E_h^{si}) [8]

$$E_d^{sj} = -7.8885 \text{ Ry}, \quad E_h^{si} = -7.8874 \text{ Ry}.$$

Как отмечается в работе [8], переход в другие структурные модификации, характеризующиеся более высокими энергиями связи атомов, менее вероятен при низких температурах, сравнимых с температурой Дебая $T_D = 625 \text{ K}$.

Согласно [6, 7], температура фазового перехода может быть представлена в виде

$$T_c = -\frac{1}{k_B} \bar{V}_2(K^*) 4C_1 C_2, \quad (1)$$

где K^* — точка из первой зоны Бриллюэна, в которой потенциал упорядочения $\bar{V}_2(K^*)$ имеет минимум; k_B — постоянная Больцмана. Потенциал упорядочения $\bar{V}_2(K^*)$ характеризует отличие взаимодействия пар одноименных ионов и ионов разных сортов. Выразим потенциал $\bar{V}_2(K^*)$ иначе, через потенциал $V_2(K^*)$, следующим соотношением:

$$\bar{V}_2(K^*) = V_2(K^*) - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \frac{(P_{K\epsilon_{K,\lambda}})^2}{M\omega_{K,\lambda}^2}. \quad (2)$$

В потенциале $\bar{V}_2(K^*)$ по существу учтена перенормировка $V_2(K^*)$ за счет фононных колебаний с частотами $\omega_{K,\lambda}$ атомов кремния массы M , γ — та или другая определенная ветвь фононного спектра, а величина $(P_{K\epsilon_{K,\lambda}})^2$ описывает квадрат силы, действующей на колеблющийся атом кремния. Запишем фурье-образ потенциала упорядочения для алмазоподобной фазы данного раствора:

$$\begin{aligned} V_2(K) = & \frac{\Omega_0}{16\pi} \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \left\{ [W_1(\mathbf{K} + \mathbf{G}) - W_2(\mathbf{K} + \mathbf{G})] S^*(\mathbf{G}) S(\mathbf{G}) \times \right. \\ & \times \frac{1 - \epsilon_H(\mathbf{K} + \mathbf{G})}{\epsilon(\mathbf{K} + \mathbf{G})} + (Z_1 - Z_2)^2 \frac{4\pi}{\Omega_0 |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2}{4\xi}\right) \left. \right\} - \\ & - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\xi}{\pi}} (Z_1 - Z_2)^2 + \frac{1}{2} (W_1^c - W_2^c) (Z_1 - Z_2) - \frac{\pi}{4\xi\Omega_0} (Z_1 - Z_2)^2, \quad (3) \end{aligned}$$

где \mathbf{G} — вектор обратной решетки, Ω_0 — атомный объем кремния в решетке типа алмаза, W_1 и W_2 — формфакторы псевдопотенциалов кремния в алмазоподобной и гексагональной решетках W_1^c и W_2^c — соответствующие некулоновские части псевдопотенциалов, $S(\mathbf{G})$ — структурный фактор решетки типа алмаза, ϵ_H —

диэлектрическая динамическая функция Хартри, ε — диэлектрическая функция с учетом обменно-корреляционных эффектов, а ξ — параметр Эвальда. Поскольку согласно [5] для кремния $Z_1 = Z_2 = 4$, то четыре последних составляющих в (3) исчезают, и по этой причине мы их не детализируем. Следовательно, выражение (3) можно записать в виде

$$V_2(\mathbf{K}) = \frac{\Omega_0}{16\pi} \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 |S(\mathbf{G})|^2 [W_1(\mathbf{K} + \mathbf{G}) - W_2(\mathbf{K} + \mathbf{G})]^2 \times \\ \times \frac{1 - \varepsilon_H(\mathbf{K} + \mathbf{G})}{\varepsilon(\mathbf{K} + \mathbf{G})}. \quad (4)$$

Учитывая тот факт, что атомные объемы алмазоподобной и гексагональной решеток кремния близки между собой [8], положим $\Omega_0 = a^3/8$, где постоянная решетки $a = 5.4370 \text{ \AA}$. Расчет $|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2$ и $|S(\mathbf{G})|^2$ при данных \mathbf{K} и \mathbf{G} для структуры типа алмаза осуществляется по методике [9].

Рассчитаем псевдопотенциалы W_1 и W_2 кремния в алмазоподобной и гексагональной решетках [9, 10]:

$$W_1 = \frac{u_1}{\Omega_1}, \quad W_2 = \frac{u_1}{\Omega_2}, \quad (5)$$

где u_1 — формфактор псевдопотенциала иона кремния, а Ω_1 и Ω_2 — атомные объемы кремния в алмазоподобной и гексагональной решетках.¹ Для расчета $u_1(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \equiv u_1(\mathbf{q})$ воспользуемся аналитическим выражением для псевдопотенциала, предложенным в работе [9], которое позволяет хорошо воспроизвести электронные термы иона Si^{4+} и максимумы зарядовой плотности электронных облаков ионов. Аналитический псевдопотенциал в прямом пространстве задается зависимостью [9]

$$u_1(r) = \frac{2Z}{r} e^{-\alpha r} + A r e^{-\alpha r} - \frac{2Z}{r} - B e^{-\beta r} \quad (6)$$

с параметрами $A = 399 \text{ а. е.}$, $B = 29 \text{ а. е.}$, $\alpha = 4.7 \text{ (а. е.)}^{-1}$, $\beta = 4.3 \text{ (а. е.)}^{-1}$. В обратном пространстве выражение (6) запишется в виде

$$u_1(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} u_1(r) d\mathbf{r}. \quad (7)$$

Подставляя соотношение (6) в выражение (7), после несложных преобразований имеем

$$u_1(\mathbf{q}) = \frac{8\pi Z}{\Omega_0(q^2 + \alpha^2)} + \frac{4\pi A}{\Omega_0} \left[\frac{8\alpha^2}{(q^2 + \alpha^2)^3} - \frac{2}{(q^2 + \alpha^2)^2} \right] - \\ - \frac{8\pi Z}{\Omega_0 q^2} - \frac{8\pi B\beta}{\Omega_0(q^2 + \beta^2)^2}, \quad (8)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{K} + \mathbf{G}$.

Диэлектрическая функция Хартри согласно [11] может быть представлена выражением

¹ Различие между $W_1(\mathbf{K} + \mathbf{G})$ и $W_2(\mathbf{K} + \mathbf{G})$ обусловлено только различием атомных объемов кремния Ω_1 и Ω_2 .

$$\varepsilon_H(q) = 1 + \frac{me^2}{4\pi K_F \hbar^2 \eta^2} \left(\frac{1 - \eta^2}{e\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| + 1 \right), \quad (9)$$

где $\eta = q/2K_F$ — импульс передачи, K_F — импульс электрона на уровне Ферми, m — масса электрона, e — заряд электрона, \hbar — постоянная Планка. Импульс электрона на уровне Ферми определялся из модели свободных электронов [11]

$$K_F = \left(\frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0} \right)^{1/3}. \quad (10)$$

Функция экранирования, определяемая соотношением (9), не учитывает обменно-корреляционные эффекты. Последние учитываются в функции экранирования Пенна [12]:

$$\varepsilon(q) = 1 + A(1 + Bq^2)^{-2}, \quad (11)$$

где $A = 10.7$, $B = 2.43$. Коэффициенты A и B выбирались таким образом, чтобы функция $\varepsilon(q)$ имела бы правильный длинноволновый предел — диэлектрическую постоянную кремния [13]: $\lim_{q \rightarrow 0} \varepsilon(q) = \varepsilon_0 = 11.7$.

Непосредственный численный расчет по соотношениям (9), (11) показывает, что они практически совпадают при больших импульсах. Суммирование в соотношении (3) идет по векторам обратной решетки типа алмаза:

$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a} (h, k, l)$. Даже для первых векторов обратной решетки, т. е. $[1, 1, 1]$, $[2, 0, 0]$, $[3, 1, 1]$, различие между функциями экранирования небольшое и оно уменьшается с ростом $|\mathbf{G}|$. Зато при малых значениях $|\mathbf{q}|$ функция $\varepsilon_H(q) \rightarrow \infty$, а $\varepsilon(q) \rightarrow \varepsilon_0$. Однако область малых импульсов \mathbf{q} не используется при суммировании в выражении (3), поэтому выбор $\varepsilon_H(q)$, применимой для металлов, не внесет значительной погрешности в расчет суммы (3) для кристалла. Согласно [14], квазиволновой вектор \mathbf{K} выбирается из первой зоны Бриллюэна, $\mathbf{K} = \mathbf{K}^*$, где $V_2(\mathbf{K}^*)$ имеет минимум. В качестве \mathbf{K}^* для алмазоподобной решетки выбирались векторы, которые определяют специальные точки зоны Бриллюэна:

$$\Gamma - \mathbf{K} = \frac{2\pi}{a} (0, 0, 0); \quad X - \mathbf{K} = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0); \quad L - \mathbf{K} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

и др. Непосредственный расчет по формуле (4) позволяет сделать выбор: $\mathbf{K}^* = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$.

Рассмотрим теперь вклад второго члена уравнения (2) в искомый потенциал упорядочения кремния. Для этого воспользуемся спектром фононных колебаний, приведенным в работе [15] для кремния. По данным [15], частоты фононных колебаний $\omega_{\mathbf{K}^*, \lambda}$ следующие:

$$\omega_{\mathbf{K}^*, 1} = 4.5 \cdot 10^{12} \text{ Гц}; \quad \omega_{\mathbf{K}^*, 2} = 12 \cdot 10^{12} \text{ Гц};$$

$$\omega_{\mathbf{K}^*, 3} = 12 \cdot 10^{12} \text{ Гц}; \quad \omega_{\mathbf{K}^*, 4} = 14 \cdot 10^{12} \text{ Гц}.$$

Отметим, что первые две величины соответствуют акустическим колебаниям, а две последние — оптическим. При температурах, сравниваемых по величине с температурой Дебая, можно воспользоваться квазиклассическими представлениями, согласно которым средний квадрат смещения атома из положения равновесия равен

$$\Delta X^2 = \frac{k_B T}{m\omega^2}, \quad (12)$$

где ω — циклическая частота колебаний, а T — температура, измеряемая в К. Чтобы рассчитать фурье-образ потенциала упорядочения $\bar{V}_2(\mathbf{K}^*)$ по выражению (2), необходимо иметь перенормированный для фононов второй член уравнения, в котором векторная функция квазимульса есть [7]

$$P_{\mathbf{K}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g}} \{ (\mathbf{g} - \mathbf{K}) [V_{11}(\mathbf{q} - \mathbf{K}) - V_{22}(\mathbf{g} - \mathbf{K})] - (\mathbf{g} + \mathbf{K}) \times \\ \times [V_{11}(\mathbf{g} + \mathbf{K}) - V_{22}(\mathbf{g} + \mathbf{K})] \}, \quad (13)$$

где \mathbf{q} — перенормированный вектор обратной решетки, V_{ij} — потенциалы межионного взаимодействия.

Последовательный расчет величины $P_{\mathbf{K}}$ достаточно сложен, так как для этого необходимо знать ее зависимость от энергетической зонной структуры. В данной работе мы предлагаем квазиклассический вариант решения задачи при расчете второго члена соотношения (2). Величина $(P_{\mathbf{K}} \epsilon_{\mathbf{K}, \lambda})$ имеет размерность $(\text{дж/м})^2 = H^2$. Энергия осциллятора, как известно, равна

$$\Delta E = \frac{f \Delta X^2}{2} \quad (14)$$

или

$$\frac{\Delta E}{\Delta X} = \frac{1}{2} f \Delta X, \quad (15)$$

т. е. усредненной величине силы, действующей на расстоянии ΔX . Возведя в квадрат обе части равенства (15), получим, что квазиклассическим аналогом микроскопической величины $(P_{\mathbf{K}} \epsilon_{\mathbf{K}, \lambda})^2$ будет служить величина

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta X} \right)^2 = \frac{1}{4} f^2 (\Delta X)^2, \quad (16)$$

где f — коэффициент упругости.

Далее

$$\sum_i \left(\frac{\Delta E}{\Delta X_i} \right)^2 = \frac{1}{4} f^2 \sum_i (\Delta X_i)^2 \quad (17)$$

или

$$\sum_i \left(\frac{\Delta E}{\Delta X_i} \right)^2 = \frac{1}{4} f^2 \frac{k_B T}{m} \sum_i \frac{1}{\omega_i^2}. \quad (18)$$

Следовательно, динамический вклад в температуру фазового перехода, согласно [6, 7], запишется в виде

$$T_{c, \omega} = -\frac{1}{k_B} \left(-\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \frac{\frac{1}{4} f^2 \frac{k_B T}{m} \sum_{\lambda} \frac{1}{\bar{\omega}_{\mathbf{K}^*, \lambda}^2}}{m \bar{\omega}_{\mathbf{K}^*, \lambda}^2} 4C_1 C_2 \right) = \frac{1}{2} C_1 C_2 \frac{f^2 T}{m^2} \sum_{\lambda} \frac{1}{\bar{\omega}_{\mathbf{K}^*, \lambda}^4}, \quad (19)$$

где f — коэффициент упругости, определяемый массой иона и ионно-плазменной частотой ω_p оптического фонона при $\mathbf{q} \rightarrow 0$,

$$f = \frac{1}{2} m \omega_p^2. \quad (20)$$

В нашем случае $f \approx 5.952 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-2}$.

Положим в формуле (19) $T = T_D = 625 \text{ К}$, и концентрации атомов, находящиеся в гексагональной и алмазоподобной решетке, соответственно $C_2 = 0.05$, $C_1 = 0.95$. Такое соотношение концентраций вполне разумно, так как параметр решетки изменяется с ростом температуры незначительно.

Тогда сумма $\sum_{\lambda} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}^*, \lambda}^4}$ будет равна

$$\sum_{\lambda} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}^*, \lambda}^4} = \left(\frac{1}{4.5^4} + \frac{2}{144^2} + \frac{2}{144^2} + \frac{1}{196^2} \right) \cdot 10^{-48}.$$

Значит, вклад второго члена в температуру фазового превращения в соотношении (2) составит величину

$$T_{c, \omega} = 647 \text{ К}.$$

Кроме того, вклад первого слагаемого в температуру фазового перехода из соотношения (2) дает величину $T_{c, \nu} \approx 31 \text{ К}$. Следовательно, температура первого полиморфного превращения кремния будет равна $T_c = T_{c, \nu} + T_{c, \omega} = 678 \text{ К}$. Необходимо заметить, что рассчитанная в данной работе температура полиморфного превращения кремния лежит внутри экспериментально найденного в работах [1-4] первого температурного интервала, в котором наблюдается отклонение различных исследованных нами физических свойств кремния от монотонной зависимости. Даже для наиболее чистых бездислокационных кристаллов кремния, полученных методом бестигельной зонной плавки с содержанием кислорода $N_{O_2} \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и углерода $N_C \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, этот температурный интервал составляет 532—683 К.

Рассчитанная нами температура полиморфного превращения лежит на границе экспериментально рассматриваемого интервала, и тот факт, что при этой температуре образуется всего только 5% новой фазы, говорит о правильности сделанного предположения относительно малой объемной скорости наблюдаемых фазовых превращений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, К. И. Узлов, Э. С. Фалькевич, Б. Л. Шкляр. Высокочистые вещества, вып. 4 (1989).
- [2] Ю. И. Таран-Жовнир, Н. М. Кочегура, С. П. Казачков, В. Р. Пилипчук, Е. А. Марковский, В. З. Куцова, К. И. Узлов. ДАН СССР, 305, 865 (1989).
- [3] В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, В. З. Куцова, А. Р. Регель, Ю. Н. Таран, Г. Г. Тимошина, К. И. Узлов, Э. С. Фалькевич. Электрон. техн. Материалы, вып. 4 (249), 53 (1990).
- [4] В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, В. З. Куцова, А. Р. Регель, Ю. Н. Таран, Г. Г. Тимошина, К. И. Узлов, Э. С. Фалькевич. ФТП, 25, 588 (1991).
- [5] P. Pirrouz. Acta Metall. Mater., 38, 325 (1990).
- [6] И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, И. Р. Зеленчук. Препринт ИТФ-88-22Р. Киев (1980).
- [7] З. О. Гурский. УФЖ, 35, 1738 (1990).
- [8] M. T. Jin, M. L. Colien. Phys. Rev. B, 26, 5668 (1982).
- [9] R. Bertoncini, F. Meloni. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 17, 2705 (1984).
- [10] Я. О. Довгий, М. К. Заморский, И. В. Китык, Н. И. Колянько, С. В. Сиротюк. Препринт ИТФ-89-195. Киев (1989).
- [11] У. Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов. М. (1968).
- [12] W. Brinkman, V. Goodman. Phys. Rev., 149, 597 (1966).
- [13] А. Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М. (1974).
- [14] И. Р. Юхновский, З. А. Гурский. ФММ, 56, 672 (1983).
- [15] Дж. Бирман. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. М. (1978).