

05;06

Термоэлектрические свойства кремния при высоком давлении в области перехода полупроводник—металл

© В.В. Щенников, С.Викт. Попова, А. Misiuk

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: vladimir.v@imp.uran.ru
Institute of Electron Technology,
Al. Lotnikow 32/46, PL-02-668 Warsaw, Poland

Поступило в Редакцию 20 февраля 2003 г.

На образцах кремния, выращенных методом Чохральского и отожженных при 450°C, выполнены измерения термоэдс в камере с синтетическими алмазами при давлении до 16 GPa. Установлена корреляция экспериментальных зависимостей термоэдс от давления и, в частности, величины давления перехода полупроводник—металл, и механических свойств (микротвердости, сжимаемости) для образцов кремния с различным содержанием кислорода. Определены значения термоэдс в металлических фазах высокого давления.

Исследование кремния при высоком давлении на протяжении многих лет остается актуальной задачей, поскольку он широко используется в тензометрических устройствах и датчиках давления, а в последнее время — в микроэлектромеханических, микрооптоэлектромеханических и других системах (MEMS, MOEMS) [1]. Обработка высоким давлением образцов кремния, получаемых методом Чохральского (Cz—Si) и используемых в производстве микросхем, модифицирует первичную структуру дефектов, связанную с остаточным кислородом [2–4]. Кислород в Cz—Si, находящийся главным образом в междоузлиях, при термообработке образует электрически активные кластеры (термодоноры) и собирается в электрически неактивные преципитаты (которые могут достигать микронных размеров) в области структурных дефектов [2–4]. Состояние дефектов и кислорода в Cz—Si определяет и механические свойства, и особенности электронной структуры кристаллов [4]. Поэтому весьма информативным методом исследования Cz—Si представляются термоэлектрические измерения в

широком интервале давлений P , включающем область структурных и электронных превращений 9–16 GPa [5–14]. Поведение термоэлектродвижущей силы (термоэдс) S характеризует тип и концентрацию носителей заряда, а также позволяет определить давление фазового перехода полупроводник–металл [11–14], которое может зависеть от состояния дефектов. Переход полупроводник–металл в Si под давлением по изменению термоэдс впервые наблюдался в [14], где было показано, что, как и у металлических фаз высокого давления полупроводников II–IV и III–V групп, $S \leq +10 \mu\text{V/K}$ [15,16]. Эти результаты позволили авторам [17] объяснить наблюдаемое в эксперименте снижение термоэдс на точечных контактах Si. (Эксперименты на точечных контактах являются инструментом исследования электрон-фононного взаимодействия и фононной плотности состояний [17]). Таким образом, исследования $S(P)$ образцов Cz–Si в широком диапазоне давлений до ~ 16 GPa представляют большой интерес для решения различных технологических задач.

Основная цель настоящей работы состояла в том, чтобы исследовать возможность аттестации образцов Cz–Si, различающихся концентрацией кислорода и состоянием дефектной структуры, с помощью термоэлектрических измерений при высоком давлении.

Исследования $S(P)$ при гидростатическом давлении в диапазоне, где Si испытывает фазовые переходы, в настоящее время не проводятся. Так, в камере со сжимаемой капсулой [18], а также в алмазных камерах с электрическими контактами, нанесенными методом ионной имплантации на поверхности алмазной наковальни [19], интервал измерения S пока не превышает ~ 10 GPa. Методика исследования $S(P)$ в более широком диапазоне до 25–40 GPa была разработана в [20,21], где квазигидростатическое давление в микрообразце с прижимными контактами создается алмазными наковальнями в твердой среде — полимерной пленке [21], или катлините [20]. В настоящей работе были проведены измерения $S(P)$ и электросопротивления $\rho(P)$ образцов Cz–Si при квазигидростатическом давлении до ~ 9 и ~ 16 GPa в камерах с наковальнями из твердого сплава и синтетических алмазов соответственно [14,20]. Величины давления определялись с помощью градуировочных графиков, построенных по регистрации фазовых превращений в реперных веществах ZnSe, CdTe и других с точностью 10% [14,20]. Использовались две алмазные камеры с независимой градуировкой с рабочим диаметром наковален ~ 0.8 –1.0 mm. Образцы

Параметры исходных образцов Cz–Si при температуре 293 К

Номер образца	A1	A2	A3	A4
Время отжига t при 450°С, h	0	10	20	40
Концентрация носителей заряда $N_{p,n} \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	1.88 (p -тип)	2.2 (n -тип)	3.3 (n -тип)	5.12 (n -тип)
Концентрация кислорода $C_0, \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	11–11.5	11.3	9.1	10.0

размерами $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.1$ и $\sim 0.4 \times 0.4 \times 0.2$ mm для алмазных и твердосплавных камер соответственно помещались в контейнер из катлинита, игравшего роль среды, передающей давление. Для создания градиента температур одна наковальня нагревалась и с помощью термопар измерялись температуры в фиксированных точках наковален [22,23]. Методика измерений $S(P)$ и $\rho(P)$ соответствовала [14,20]. Измерения проводились с помощью автоматизированной установки, позволяющей одновременно регистрировать и накапливать в энергозависимой памяти значения давления (усилия), разности температур, сигнала от образца, смещения подвижной наковальни (сжатие образца) и другие параметры эксперимента с последующей передачей данных на компьютер [22,23]. Погрешности определения ρ и S (без учета изменения формы образцов при сжатии) составляли ~ 5 и $\sim 20\%$.

Образцы были отрезаны от одной пластины Cz–Si (001) с высоким содержанием кислорода (образец A1) и подвергнуты отжигу при атмосферном давлении и температуре 450°С (образцы A2–A4). Концентрация кислорода определялась методом инфракрасной Фурье-спектроскопии (калибровочный множитель $2.45 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) [3] (см. таблицу).

Кристаллическая структура образцов A1 до и после обработки давлением ~ 9 и ~ 16 GPa была исследована по дифрактограммам, полученным в рентгеновском Cu K_α излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). С помощью микротвердомера ПМТ-3 проводились измерения микротвердости исходных образцов Cz–Si при нагрузке 20 g (A1) и 50 g (A2, A3, A4) в течение 10 s. (Первый образец при нагрузке 50 g получал большие сколы).

Под действием давления кремний испытывает серию структурных фазовых превращений: из структуры алмаза в объемно-центрированную тетрагональную (β -Sn) при 9–11.5 GPa, затем при ~ 13 GPa — в промежуточную орторомбическую фазу и при ~ 14 –16 GPa — в примитивную гексагональную решетку [5–10]. Переход полупроводник–металл происходит при первом структурном превращении [5,11–14]. В наших экспериментах электрическое сопротивление образцов Si с ростом давления испытывало скачки в области $P \sim 6$ –10 GPa, отвечающие переходу в металлическую фазу (не показано). Такое же поведение $\rho(P)$ наблюдалось в предшествующих работах [5,6,24]; снижение давления перехода полупроводник–металл и вид барических зависимостей зависят от пластичности квазигидростатической среды, передающей давление [5,6,11,24]. В то же время даже гидростатическое сжатие (до 1 GPa) образцов Si с высокой концентрацией дефектов приводит к необратимым изменениям [2–3]. Из зависимостей $\rho(P)$ видно, что переход в металл при сжатии образцов Cz–Si в алмазной камере до ~ 16 GPa завершался полностью, а при сжатии до ~ 9 GPa в твердосплавной камере оставался незавершенным.

Определенные в алмазных камерах исходные значения S образцов A1–A4 составляли $S \approx +0.60$, -0.40 , -0.56 и -0.50 mV/K соответственно. С ростом P значения термоэдс уменьшались по модулю вплоть до давлений ~ 7 –10 GPa, где происходил переход в металл (рис. 1). У отожженных образцов Si n -типа термоэдс меняла знак (рис. 1). Давления перехода полупроводник–металл P_t , оцененные из зависимостей $S(P)$ и $\rho(P)$ в разных камерах, согласуются между собой (рис. 2). Вблизи 12 GPa зависимости $S(P)$ имели изломы, которые могли быть связаны со следующим структурным фазовым переходом (рис. 1) [7–10]. При уменьшении давления изменение значений S было обратимым в твердосплавной камере и необратимым в алмазной камере, где S оставалось положительным после снятия нагрузки (рис. 1). При сбросе давления в кремнии обнаружено появление нескольких промежуточных метастабильных фаз (например, вблизи ~ 9 GPa — фаза Si-XII [9,10], а при ~ 2 GPa — Si-III) [7–10,25]. Немонотонное поведение кривой $S(P)$ при снятии давления может быть связано с этими превращениями. После обработки образцов Si давлением ~ 16 GPa в алмазной камере они распадались на пластинки толщиной ~ 0.04 mm, параллельно плоскости наковален.

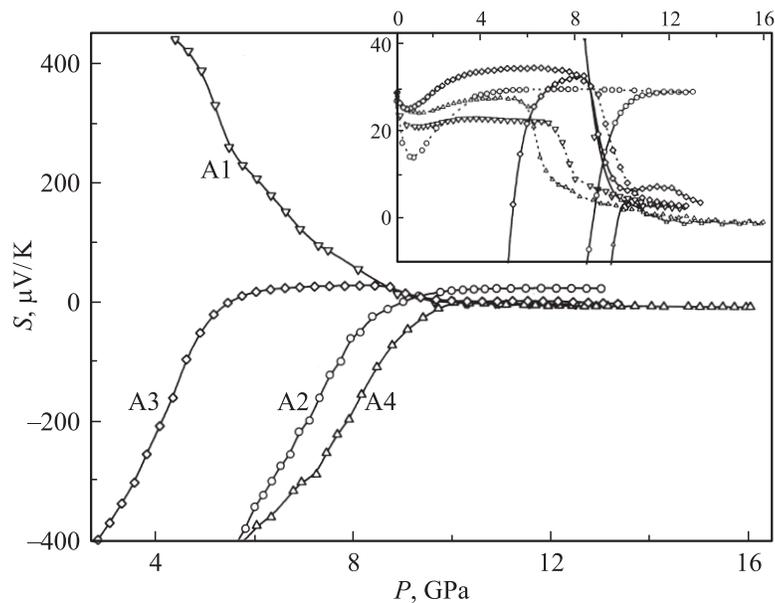


Рис. 1. Зависимости коэффициента термоэдса S образцов кремния (номера указаны возле кривых) от квазигидростатического давления P при $T = 293$ К, снятые в камере с алмазными наковальнями. На вставке в увеличенном масштабе показан ход $S(P)$ в области переходов полупроводник–металл при увеличении (сплошные линии) и снижении (пунктирные линии) давления.

Рентгенографические исследования обработанных давлением образцов позволили установить, что после нагружения до ~ 9 GPa сохранилась сильно текстурированная исходная структура алмаза, а после ~ 16 GPa присутствует смесь исходной фазы I и тетрагональной фазы Si-IX с параметрами $a = 5.33$ Å и $a = 7.50$ Å, $c = 3.87$ Å соответственно. Близкие параметры $a = 7.482$ Å, $c = 3.856$ Å для фазы Si-IX были получены в работе [25] после выдержки под давлением 12 GPa.

Результаты измерений микротвердости H исходных образцов показали, что существует корреляция между поведением H и P , в зависимости от термообработки (состояния кислорода) (рис. 2). Для кремния при комнатной температуре величина микротвердости примерно равна

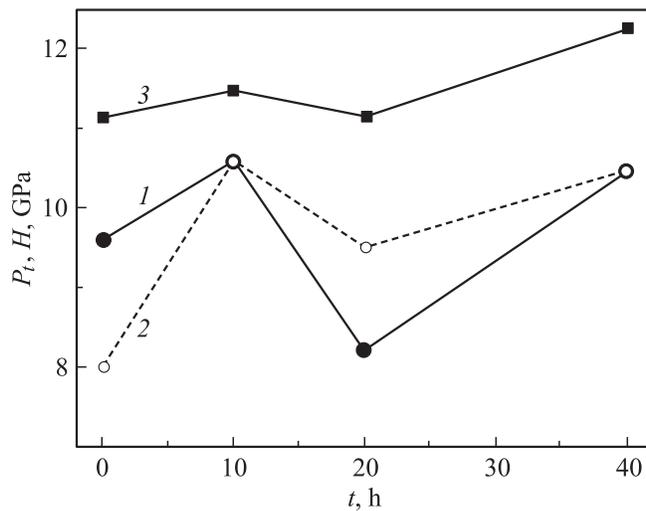


Рис. 2. Зависимости давления перехода полупроводник–металл P_t , определенного по резкому изменению наклона кривых $S(P)$ в алмазной (1) и твердосплавной (2) камерах высокого давления, и микротвердости H (3) от времени отжига t образцов кремния.

давлению перехода полупроводник–металл [26–28]. При измерениях микротвердости Si под индентором действительно происходит такой фазовый переход [27,28]. Вероятно, изменение дефектно-кислородной структуры одинаково влияет на H и P_t . Отметим, что в работах [29–31], где проводилось микроиндентирование образцов Cz–Si, не было получено явной зависимости микротвердости от концентрации разных типов кислородных дефектов. В отожженных образцах уменьшение концентрации кислорода (в междоузлиях) (см. таблицу) связано с образованием термодоноров, поставляющих электроны в зону проводимости, и электрически неактивных преципитатов [29–31]. Из результатов работ [29–31] с учетом роста электронной концентрации при отжиге (см. таблицу) можно сделать оценку, что наибольшая концентрация кислородных преципитатов — у образца А3 (с наименьшей концентрацией кислорода в междоузлиях), у которого раньше всех происходит изменение знака S и переход в металлическую фазу (рис. 1). Различие

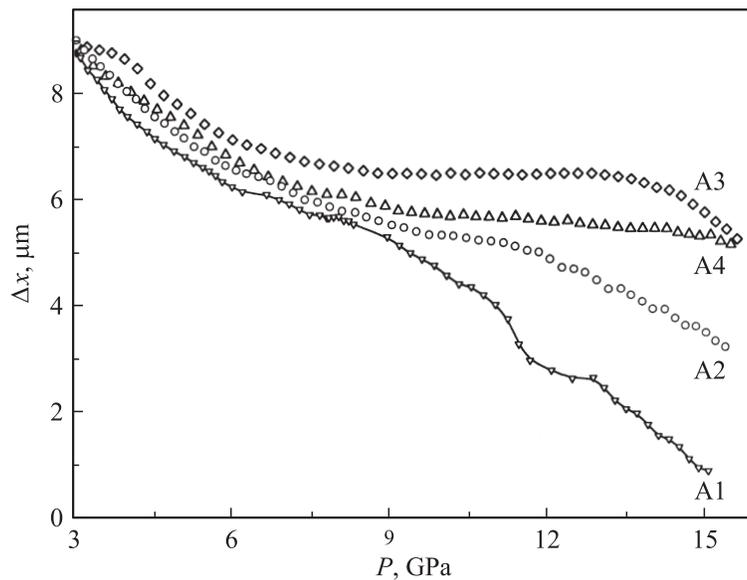


Рис. 3. Относительное смещение подвижной наковальни Δx с давлением P для разных образцов кремния (после вычитания линейного вклада $\alpha \times P$, где α — численный коэффициент, одинаковый для всех образцов).

механических свойств образцов Si проявляется также на зависимости смещения наковален (сжатия образца) от давления (рис. 3). Наиболее сильное сжатие достигается в исходном образце p -типа, где вблизи P_t заметен скачок объема (рис. 3) на кривой $\Delta x(P)$ (согласно [5–10], он составляет около 10% при переходе в фазу β -Sn).

Полученные данные показывают однозначную связь зависимости $S(P)$ с механическими свойствами (которые представлены значениями P_t и H) и с содержанием кислорода. Например, чем меньше P_t и H , тем раньше происходит изменение знака $S(P)$ (рис. 1). Поведение термоэдс под давлением является более чувствительным к изменению концентрации кислорода (и связанных с ним дефектов), чем механические характеристики P_t и H . Это позволило использовать термоэлектрические измерения под давлением для тестирования выращенных методом Чохральского и термообработанных образцов Si с разным

содержанием кислорода, что может иметь значение для технологии приготовления этих материалов.

Авторы выражают благодарность Н.Ю. Фроловой за проведение экспериментов по микроиндентированию и В.П. Сазоновой за помощь в проведении рентгеновских исследований.

Работа частично поддержана проектом РФФИ № 01-02-17203.

Список литературы

- [1] *Eaton W.P., Smith J.H.* // *Smart Mater. Struct.* 1997. V. 6. P. 530–539.
- [2] *Antonova I.V., Misiuk A., Popov V.P.* et al. // *Physica B.* 1996. V. 225. P. 251–257.
- [3] *Antonova I.V., Misiuk A., Popov V.P.* et al. // *Physica B.* 1998. V. 253. P. 131–137.
- [4] *Емцев В.В., Оганесян Г.А., Шмальц К.* // *ФТП.* 1993. Т. 27. № 9. С. 1549–1555.
- [5] *Minomura S., Drickamer H.D.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1962. V. 23. P. 451–456.
- [6] *Bundy F.P.* // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. N 12. P. 3809–3814.
- [7] *Olijnyk H., Sikka S.K., Holzapfel W.B.* // *Physics Letters.* 1984. V. 103A. P. 137–140.
- [8] *Jing Zhu Hu, Merkle L.D., Menoni C.S.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. P. 4679–4684.
- [9] *McMahon M.I., Nelmes R.J., Wright N.G.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. P. 739–743.
- [10] *Hebbache M., Mattesini M., Szefiel J.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 205201–1–6.
- [11] *Mignot J.M., Chouteau G., Martinez G.* // *Physica B.* 1985. V. 135. N 1–3. P. 235–238.
- [12] *Biswas R., Kertesz M.* // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. N 4. P. 1791–1797.
- [13] *Gilev S.D., Trubachev A.M.* // *Phys. Stat. Sol. b.* 1999. V. 211. N 1. P. 379–383.
- [14] *Щенников В.В.* // *ФММ.* 1989. Т. 67. № 1. С. 93–96.
- [15] *Shchennikov V.V., Derevskov A.Yu.* et al. // XXXVI EHPRG Meeting. Catania. Italy, 1998. Book of Abstracts. P. 121–122. // *Process. Equipment and Materials Control in Integrated Circuit Manufacturing III.* Eds. Ghanbari, A.J. Toprac. *Proceedings of SPIE.* 1997. V. 3213. P. 261–268.
- [16] *Shchennikov V.V.* // *Phys. Stat. Sol. b.* 2001. V. 223. N 1–2. P. 561–565.
- [17] *Weber L., Lehr M., Gmelin E.* // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 9511–9514.
- [18] *Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.F., Uliyanitskaya N.M.* // *High Temp.-High. Pres.* 1973. V. 5. P. 261.
- [19] *Polvani D.A., Meng J.F., Hasegawa M.* et al. // *Rev. Sci. Instrum.* 1999. V. 70. P. 3586–3589.

- [20] Цидильковский И.М., Щенников В.В., Глузман Н.Г. // ФТП. 1982. Т. 17. С. 958–960.
- [21] Sakai N., Takemura K., Tsuji K. // J. Phys. Soc. Japan. 1982. V. 51. P. 1811.
- [22] Shchennikov V.V., Bazhenov A.V. // Rev. of High Pres. Sci. & Tech. 1997. V. 6. P. 657.
- [23] Shchennikov V.V., Derevskov A.Yu. // High Pressure Chemical Engineering. Ed. R.V. Rohr and Ch. Trepp. Elsevier Publ. Co. Amsterdam---Tokyo, 1996. P. 667–672.
- [24] Shimomura O., Minomura S., Sakai N. et al. // Phil. Mag. 1974. V. 29. P. 547–558.
- [25] Zhao Y.-X., Buehler F., Sites J.R. et al. // Solid State Commun. 1986. V. 59. P. 679–682.
- [26] Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев: Штиинца, 1986. 294 с.
- [27] Eremenko V.G., Nikitenko V.I. // Phys. Stat. Sol. a. 1972. V. 14. P. 317.
- [28] Gridneva I.V., Milman Yu.V., Trefilov V.I. // Phys. Stat. Sol. a. 1972. V. 14. P. 177–182.
- [29] Lee Y.J., Boehm J. von, Nieminen R.M. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 1453–1455.
- [30] Jurkschat K., Senkader S., Wilshaw P.R. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 3219–3225.
- [31] Harada H., Sumino K. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 7. P. 4838–4842.