

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Глазов В. М., Кольцов В. Б., Куцова В. З., Регель А. Р.,
Таран Ю. Н., Тимошина Г. Г., Узлов К. И., Фалькевич Э. С.

Приведены результаты исследования температурной зависимости относительного удлинения, коэффициента линейного расширения, электрофизических свойств, а также данные дифференциально-термического анализа кремния различных промышленных марок в твердом состоянии. На температурной зависимости в определенных температурных интервалах отмечены немонотонности исследованных свойств. Сделан вывод, что отмеченные немонотонности обусловлены структурными превращениями в кремнии, протекающими при изменении температуры. Результаты рентгеновского анализа подтвердили сделанное на основе исследования физических свойств заключение о структурных превращениях в кремнии. Многократное термоциклирование в интервале температур 453—953 К позволило зафиксировать ромбическую модификацию кремния при комнатной температуре.

Согласно общепринятым представлениям [1, 2], структурные превращения в кремнии в условиях атмосферного давления при температуре выше комнатной не обнаружены. Однако известно, что при плавлении кремния наблюдается переход полупроводник—металл [3], в то же время при высоком давлении (~12 ГПа) [4] зафиксирован переход от чисто ковалентной структуры алмаза ($K=4$) в ковалентно-металлическую ОЦТ структуру типа β -Sn, а далее (~16 ГПа) в типичную ОЦК — металлическую структуру ($K=8$).

При сжатии в области температур 673—973 К зафиксирован гексагональный кремний [5].

В результате полиморфного превращения при переходе вещества из одного кристаллического состояния в другое скачкообразно изменяются все его свойства: тепловые, объемные, механические и электрические. Изучение зависимости свойства—температура, свойство—давление — способ выявления фазовых переходов.

В настоящей работе изучена температурная зависимость некоторых свойств полупроводникового кремния, в частности коэффициента термического расширения, твердости, параметра решетки и электрофизических свойств, с целью выявления возможных структурных превращений кремния при атмосферном давлении в области температур 293—473 К.

Обычно структурные превращения в твердом состоянии развиваются с большой скоростью; последнее справедливо не ко всему объему, а к отдельным участкам. Объемная скорость превращения, определяемая размерами и числом участков новой фазы, образующихся в единицу времени, зачастую мала, хотя скорость образования самих участков очень велика.

Учитывая это обстоятельство, температурную зависимость свойств кремния изучали при скорости нагрева и охлаждения менее 5 град/мин. Изучение свойств кремния при более высоких скоростях нагрева выявляет монотонную их зависимость от температуры. Эксперименты проводили с использованием монокристаллов полупроводникового кремния, выращенных методом Чохральского и бестигельной зонной плавкой (БЗП) по направлению [111]. Образцы вырезали перпендикулярно направлению выращивания.

Температурную зависимость относительного удлинения сверхчистого кремния при нагреве до 1473 К со скоростью 2—5 град/мин изучали в вакуум-камере dilatометра TA-1500 (Sinku-Rico), точность регистрации сигнала прибора 0.1 мкм, погрешность измерения температуры не более 3 %.

Температурные интервалы фазовых переходов в образцах кремния (в К)

№ образца	Характеристика материала	Температурные интервалы фазовых переходов			
		A		I	
		T_n	T_k	T_n	T_k
1	БЗП, б'д, $N_{O_2}=5 \cdot 10^{15}$, $N_C=10^{16}$	532	683	837	967
2	БЗП, д, $N_{O_2}=4 \cdot 10^{14}$, $N_C=3 \cdot 10^{15}$	527	671	789	1044
3	МЧ, б'д, $N_{O_2}=2.9 \cdot 10^{17}$, $N_C=4 \cdot 10^{16}$	537	735	997	1041
4	МЧ, д, $N_{O_2}=3.2 \cdot 10^{17}$, $N_C=2.5 \cdot 10^{17}$	535	650	1047	1123
5	МЧ, $N_{O_2}=5.5 \cdot 10^{17}$	531	627	915	957
6	«Сырец» из $SiHCl_3$	496	589	703	826
7	«Сырец» из SiH_4	485	719	920	1024
8	Литой, $N_{O_2}=2 \cdot 10^{17}$, $N_C=1.5 \cdot 10^{18}$	485	573	691	756
9	Технический Si, ~99 %	391	567	909	981
10	Легированный Al ~ $1.0 \cdot 10^{15}$	499	681	—	—
11	Легированный Sb ~ $4.5 \cdot 10^{18}$	475	705	—	—

Т а б л. 1 (продолжение)

№ образца	Характеристика материала	Температурные интервалы фазовых переходов				Удлинение Δl , мкм
		II		III		
		T_n	T_k	T_n	T_k	
1	БЗП, б'д, $N_{O_2}=5 \cdot 10^{15}$, $N_C=10^{16}$	1108	1216	1280	1348	48.0
2	БЗП, д, $N_{O_2}=4 \cdot 10^{14}$, $N_C=3 \cdot 10^{15}$	1223	1273	1310	1419	45.6
3	МЧ, б'д, $N_{O_2}=2.9 \cdot 10^{17}$, $N_C=4 \cdot 10^{16}$	1192	1239	1360	1355	73.0
4	МЧ, д, $N_{O_2}=3.2 \cdot 10^{17}$, $N_C=2.5 \cdot 10^{17}$	1256	1407	1442	1483	60.0
5	МЧ, $N_{O_2}=5.5 \cdot 10^{17}$	1135	1353	1387	1457	72.2
6	«Сырец» из $SiHCl_3$	991	1185	1333	1453	70.0
7	«Сырец» из SiH_4	1189	1229	1312	1458	59.4
8	Литой, $N_{O_2}=2 \cdot 10^{17}$, $N_C=1.5 \cdot 10^{18}$	1199	1285	1333	1432	287.1
9	Технический Si, ~99 %	1209	1259	1337	1457	75.8
10	Легированный Al ~ $1.0 \cdot 10^{15}$	1085	1214	1343	1459	65.6
11	Легированный Sb ~ $4.5 \cdot 10^{18}$	974	1209	1343	1473	74.0

Примечание. БЗП — бестигельная зонная плавка, МЧ — метод Чохральского, б'д — бездислокационный, д — дислокационный. T_n — температура начала превращения, T_k — температура конца превращения, N_{O_2} , С, Al, Sb — концентрации примесей (в атсм²).

В качестве объектов исследования (табл. 1) были выбраны бездислокационные монокристаллы (1); монокристаллы с плотностью дислокаций $6 \cdot 10^4$ см⁻² (2), выращенные бестигельной зонной плавкой (БЗП); кремний, выращенный по методу Чохральского: бездислокационный с содержанием кислорода $N_{O_2} = 2.9 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и углерода $N_C = 4.0 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (3); дислокационный легированный совместно углеродом и кислородом $N_{O_2} = 3.2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и $N_C = 2.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ (4); только кислородом $N_{O_2} = 5.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ (5); поликристаллический кремний («сырец»), полученный осаждением из газовой фазы $SiHCl_3$ (6) и SiH_4 (7); литой поликристаллический (8) и технический (9) кремний; кремний, легированный алюминием (10) и сурьмой (11).

Дилатометрическая кривая, характерная для образцов 1—9, приведена на рис. 1, а, для образцов 10, 11 — на рис. 1, б. Анализ дилатометрических кривых свидетельствует о наличии либо четырех (рис. 1, а), либо трех (рис. 1, б) температурных интервалов, в которых наблюдается отклонение температурной зависимости относительного удлинения от линейного характера. Границы ука-

значных интервалов и значения максимального удлинения образцов 1—11 представлены в табл. 1.

Аномальный характер температурной зависимости линейных размеров образцов (рис. 1, а, б) свидетельствует о наличии различных фаз кремния в определенных интервалах температуры, в связи с образованием которых и наблюдаются указанные объемные изменения. Достижение в процессе нагрева определенных температур, соответствующих интервалу III (в некоторых случаях II), сопровождается уменьшением относительного удлинения ($\Delta l/l$). Легирование кремния алюминием и сурьмой приводит к сокращению числа температурных интервалов до трех: на участке А—II наблюдается линейный характер температурной зависимости относительного удлинения (рис. 1, б).

Характер дилатограмм кремниевых образцов 1—11 (табл. 1) в процессе нагрева качественно не изменяется, но в зависимости от способа их производства,

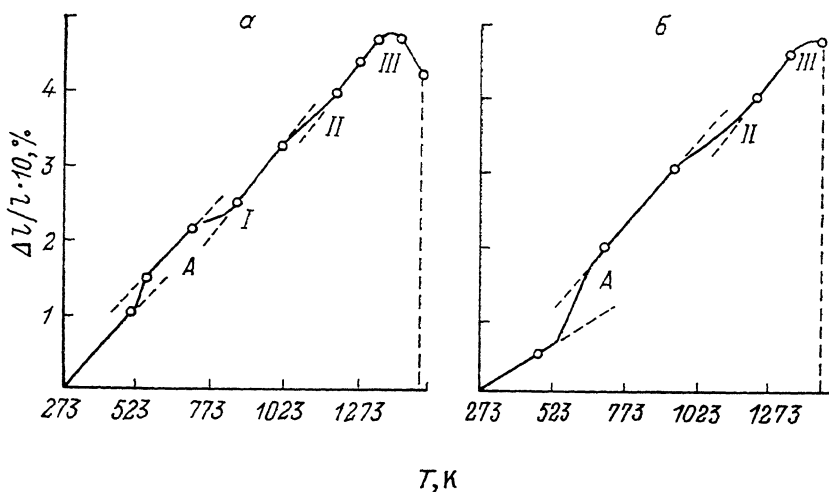


Рис. 1. Температурная зависимость относительного удлинения.

а — для образцов 1—9, б — для образцов 10, 11.

плотности дислокаций, типа и количества легирующей примеси наблюдаются смещение температурных границ интервалов А, I—III (вплоть до подавления отдельных) и изменение величины максимального удлинения.

Температурную зависимость коэффициента линейного расширения указанных выше объектов изучали также на дилатометре АД-80 с кварцевым держателем при нагреве до 1273 К в трубчатой печи сопротивления в атмосфере аргона. Расширение образца в процессе нагрева регистрировали на двухкоординатном регистраторе ПДПЧ-02. Характер изменения кривых температурной зависимости коэффициента линейного расширения (рис. 2) аналогичен кривым, приведенным на рис. 1.

Температурные границы интервалов отклонения зависимости коэффициента термического расширения от линейного характера согласуются с данными табл. 1.

С целью набора данных для статистического анализа были сняты дилатограммы тридцати образцов кремния на приборе ТА-1500, экспериментальные данные подвергнуты статистическому анализу (рис. 3, кривая 1), который подтверждает наличие как минимум двух температурных интервалов (423—553 К и 1273—1473 К) аномального поведения зависимости $\Delta l/l = F(T)$.

Заштрихованная область на графике — доверительный интервал. Следует отметить, что в пределах первого [293—(423—553) К] температурного интервала экспериментальные значения $\Delta l/l = F(T)$ укладываются на одну линию. При более высоких температурах наблюдаются отклонения от среднего значения. На этом же рисунке приведена температурная зависимость относительного удлинения, построенная по литературным данным [6] (рис. 3, кривая 2). Следует отметить, что существует температурный интервал (573—1323 К), в пре-

делах которого зависимость $\Delta l/l = F(T)$, по экспериментальным и литературным данным, носит аналогичный характер. Тот факт, что ранее другие авторы [6, 7] не наблюдали аномального поведения зависимости $\Delta l/l = F(T)$ в области низких и высоких температур, связан, по-видимому, с тем, что в настоящей работе использовали малые скорости нагрева (не более 5 град/мин).

Температурную зависимость твердости кремния БЗП изучали на приборе «QM» Nicon Japan в вакууме ~ 4.0 МПа. Измерения проводили в центре пластины с ориентациями {111} и {100}. В качестве индентора использовали алмазную пирамиду Виккерса, выдержка под нагрузкой 50 г составляла 10 с.

В исследованном интервале температур (293—1073 К) наблюдается понижение твердости, причем зависимость носит сложный характер. На кривой темпера-

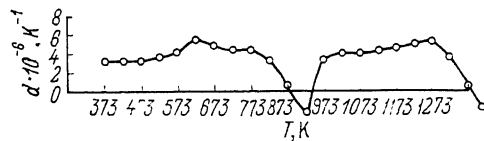


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения БЗП кремния.

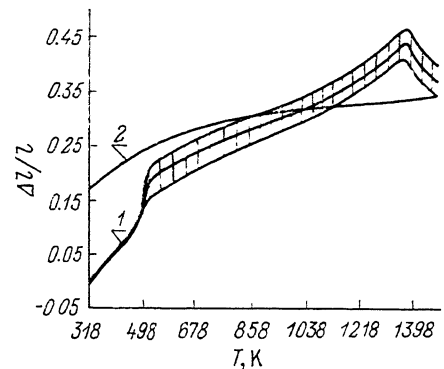


Рис. 3. Температурная зависимость относительного удлинения 30 образцов кремния.

турной зависимости твердости кремния в плоскости {111} (рис. 4) наблюдаются участки с различным характером снижения твердости: 293—593, 593—803, 803—943, 943—1073 К. В интервале 523—593 К твердость кремния постоянна и составляет $HV_{50} \sim 800$, затем при нагреве до 803 К наблюдается резкое снижение до $HV_{50} \sim 390$.

Повышение температуры в интервале 803—973 К приводит к изменению зависимости H от T и снижению твердости до $HV_{50} \sim 200$, и, наконец, при температуре 1073 К кремний приобретает твердость $HV_{50} \sim 90$, характерную для типично металлических фаз. Изменение твердости кремния в направлении [100] аналогично описанному для плоскости {111}. Однако температурные интервалы, в пределах которых наблюдаются отклонения зависимости твердости от линейного характера, смещены в область более низ-

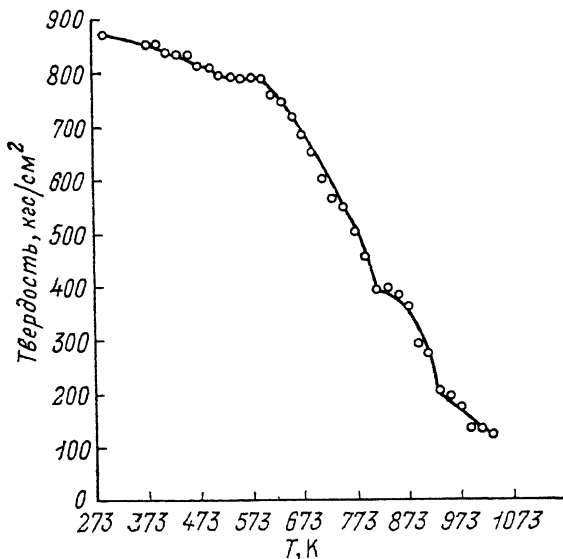


Рис. 4. Температурная зависимость твердости БЗП кремния.

ких температур. При нагреве выше указанного интервала анизотропия твердости практически отсутствует. Уменьшение анизотропии твердости и переход из хрупкого в пластичное состояние связаны, по-видимому, с уменьшением анизотропии связи и повышением симметрии решетки. По данным [5], интервал температур 673—973 К соответствует образованию в условиях сжатия гексагонального кремния. Возможно, что в условиях нашего эксперимента наблюдалась следующая последовательность фазовых превращений: ГЦК 523—593 К \rightarrow ромбическая 593—803 К \rightarrow гексагональная II 803—943 К \rightarrow двойная гек-

Характеристики исследуемых кристаллов кремния

№ образца	Характеристика метода получения	Электропроводность при комнатной температуре, Ом · м	Температурные интервалы отклонения $\lg \sigma$, $\lg \eta$, $\lg \mu = f(1/T)$ от прямолинейной зависимости							
			I		II		III		IV	
			T_H	T_K	T_H	T_K	T_H	T_K	T_H	T_K
1	БЗП (д)	120	523	673	793	1043	1233	1279	1313	1423
2	МЧ (д)	0.25—0.5	533	653	1043	1133	1253	1403	1443	1488
3	МЧ (б/д)	0.8—1	533	733	998	1043	1193	1243	1363	1459
4	Литой поликристаллический	$3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$	493	593	705	828	993	1191	1338	1453
5	Кремний «сырец» трихлорсилан	10—200	483	723	923	1023	1193	1233	1313	1463
6	Кремний «сырец» моносилан	10—200	423	725	908	1045	1197	1227	—	—

сагональная II 943—1473 К → ОЦТ 1473—1673 К → ОЦК, сопровождающихся постепенным переходом от ковалентных к ковалентно-металлическим и, наконец, плотноупакованным металлическим структурам. Температура перехода

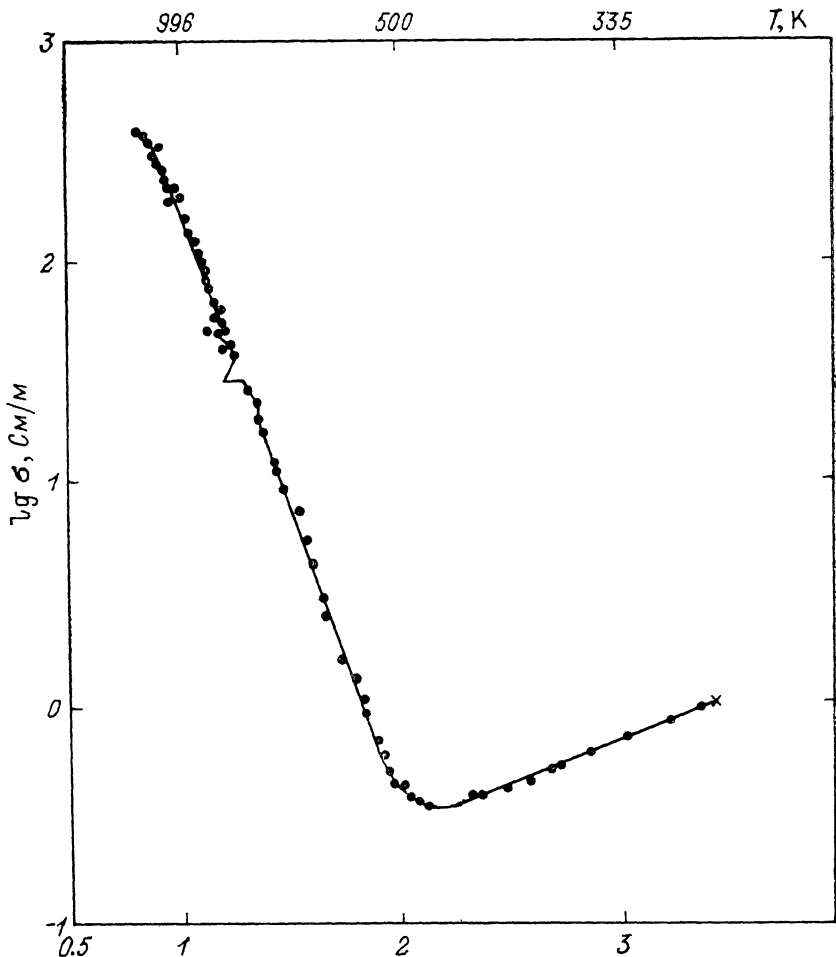


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности кремния, полученного по методу Чохрального (кремний бездислокационный).

из хрупкого состояния в пластичное прекрасно коррелирует с данными работ [8, 9].

Были исследованы также электрофизические свойства (электропроводность и коэффициент Холла) кристаллов кремния различных промышленных марок в широком интервале температур. Измерения эффекта Холла мы проводили широко известным методом переменного тока и переменного магнитного поля [10], а электропроводности — стандартным четырехзондовым методом [11], для чего была собрана специальная измерительная установка, позволяющая проводить измерения постоянной Холла с погрешностью 6 %, а электропроводности — 2.5 % [12].

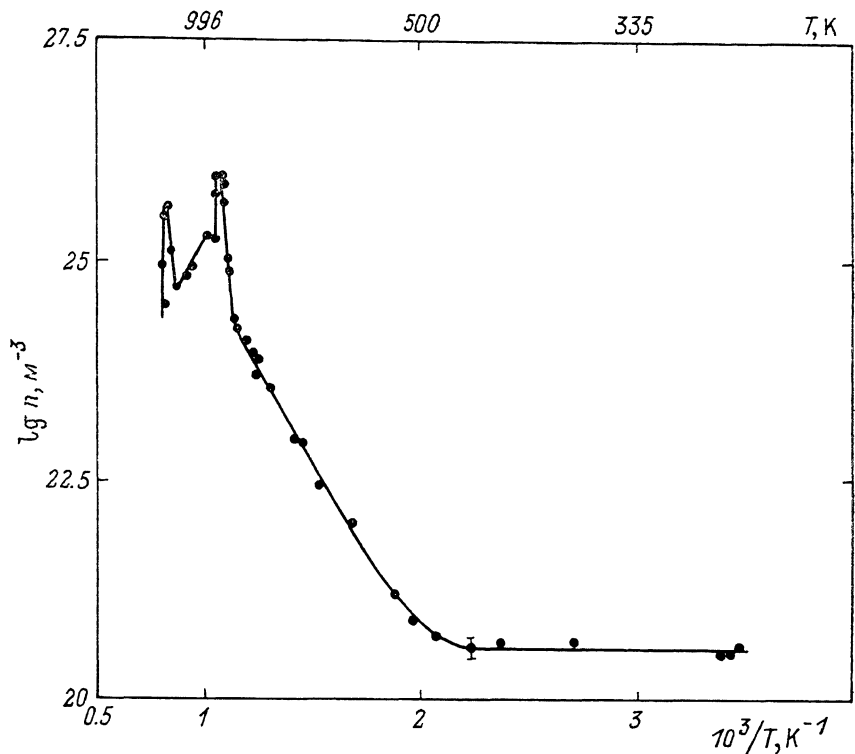


Рис. 6. Температурная зависимость концентрации носителей заряда кремния, полученного по методу Чохральского (кремний бездислокационный).

В табл. 2 приведены характеристики кристаллов кремния различных промышленных марок, а на рис. 5—7 представлены наиболее характерные температурные зависимости электропроводности σ , концентрации и подвижности носителей заряда в твердой фазе для полученного бестигельной зонной плавкой и кремния, выращенного по методу Чохральского (дислокационный). Расчет концентрации носителей заряда n и их подвижности μ мы проводили с использованием простых соотношений теории свободных электронов.

Как отмечалось в работе [13], эти соотношения позволяют правильно оценить соответствующие величины на основе экспериментальных данных по электропроводности и коэффициенту Холла. В интервале температур 473—473 К наблюдаются небольшие отклонения $lg \sigma = f(1/T)$ от прямолинейной зависимости и очень большие (неустойчивости) для $lg n = f(1/T)$ и $lg \mu = f(1/T)$. Обычно такие неустойчивости свойств в кремнии связывают с наличием межзельного кислорода как за счет его диффузии из кристалла наружу, так и за счет образования SiO_x -преципитатов. Однако следует подчеркнуть, что наиболее яркие эффекты наблюдаются в наиболее чистых БЗП монокристаллах с минимальным содержанием кислорода. Поэтому с учетом вышеприведенных результатов измерений теплового расширения и твердости можно утверждать, что наблюдающиеся в указанных интервалах температур неустойчивости электрофизических

зических свойств связаны со структурными превращениями в кремнии, о чем прямо свидетельствует скачкообразное изменение подвижности и концентрации носителей заряда. Отметим, что интервалы указанных неустойчивостей электрофизических свойств хорошо согласуются с интервалами немонотонного изменения коэффициента линейного расширения (табл. 1, 2).

Высокотемпературным рентгеноструктурным анализом проведено изучение изменения параметра решетки (a), межплоскостных расстояний и интенсивности

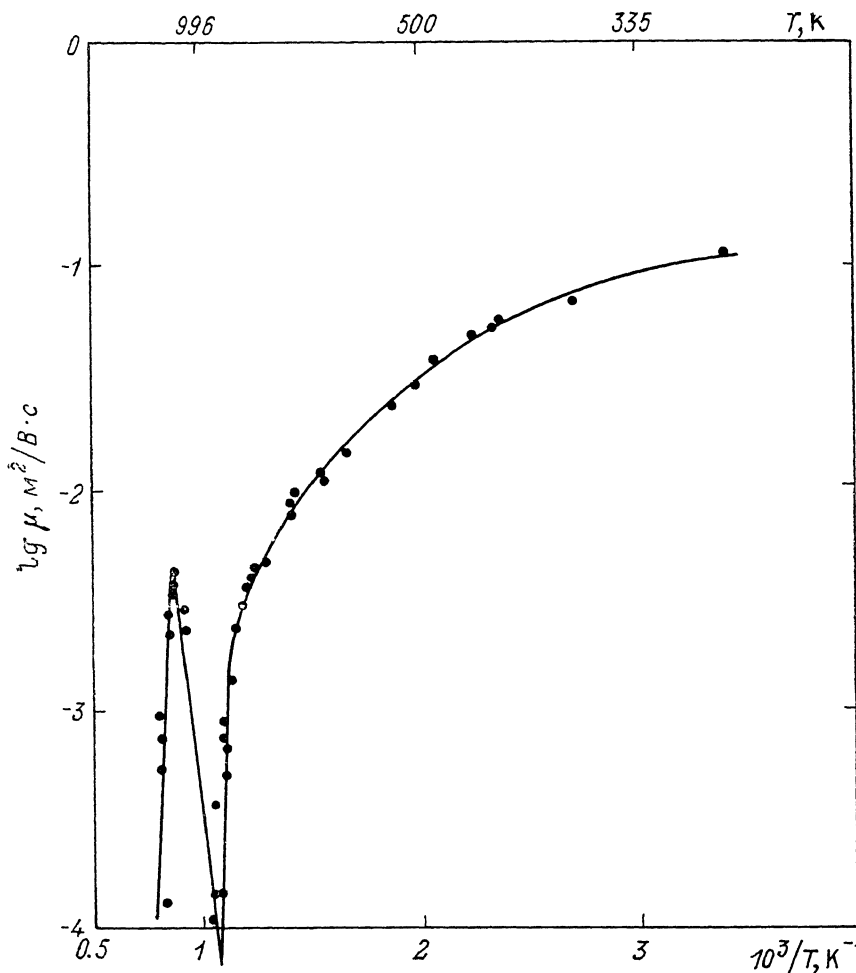


Рис. 7. Температурная зависимость подвижности носителей заряда кремния, полученного по методу Чохральского (кремний бездислокационный).

линий высокочистого и технического кремния в интервале температур 293—1473 К. Температурную зависимость параметра решетки кремния изучали параллельно на рентгеновской высокотемпературной установке «Philips PW-1316» в монохроматизированном $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении и в специальной вакуумной камере УРВТ в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. В первом случае в качестве объектов использовали мелкий порошок, полученный измельчением монокристаллов кремния в агатовой ступке. Съемку объектов производили в течение 12 ч при скорости нагрева около 1 град/мин. Для исследования в камере УРВТ применяли поликристаллические образцы кремния. Рентгенограммы получали по схеме Дебая—Шеррера при экспозициях от 40 мин до 5 ч. Все исследованные образцы предварительно для снятия напряжений подвергали отжигу в запаянных ампулах из плавленного кварца при температуре 573 К. В исследованном интервале температур в обоих случаях обнаружены увеличение и немонотонное изменение параметра решетки кремния. Отмеченные температурные интервалы скачкообразного изменения параметра решетки кремния (a) удовлетворительно совпадают

температурными интервалами изменения относительного удлинения, коэффициента линейного расширения, твердости и электрофизических свойств. На рентгенограммах, полученных на установке УРВТ в интервале температур 293—1273 К, наряду с интерференциями алмазной решетки кремния обнаружена и новая модификация кремния, которая индифицирована как ромбическая с параметрами $a=1.3441$, $b=0.8614$, $c=0.7648$ нм ($T=553$ К, $\tau=3$ ч). Объем элементарной ячейки $V=0.8856$ нм³. Увеличение выдержки до 5 ч при этой температуре приводит к искажению решетки ромбической фазы и увеличению объема элементарной ячейки: $a=1.3113$, $b=0.8889$, $c=0.8139$ нм. Объем элементарной ячейки $V=0.9488$ нм³. В области температур 523—693 К, соответствующих переходу ГЦК—ромбическая фаза, наблюдаются скачкообразное изменение коэффициента термического расширения и стабилизация значений твердости кремния. С повышением температуры выдержки до 953 К параметры ромбической фазы и объем элементарной ячейки вновь меняются, приближаясь к исходным значениям: $a=1.3400$, $b=0.8588$, $c=0.7684$ нм, $V=0.8844$ нм³. С повышением температуры до 1273 К количество линий ромбической фазы кремния резко уменьшается. Многократное термодуцирование в интервале температур 553—953 К позволяет зафиксировать ромбический кремний при комнатной температуре.

При высокочувствительном дифференциальном термическом анализе большого числа монокристаллов кремния различной чистоты на калориметре «Siteram» выявлен набор термических эффектов как при нагреве, так и при охлаждении со скоростью 1.0—5.0 град/мин. Термические эффекты подтверждают температурные границы установленных ранее интервалов структурных превращений. Наличие примесей уменьшает количество эффектов и смещает их температурные границы.

Список литературы

- [1] Григорович В. К. Металлическая связь и структура металлов. М., 1988. 294 с.
- [2] Евдокимова В. В. // УФМ. 1966. Т. 88. В. 1. С. 93—123.
- [3] Регель А. Р., Глазов В. М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М., 1978. 306 с.
- [4] Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М., 1979. 190 с.
- [5] Eremenko V. G., Nikitenko V. L. // Phys. St. Sol. 1972. V. 14. P. 317—330.
- [6] Helmut F. Wolf. // Silicon semiconductor data, signetics corporation. N. Y., 1969. Library of Congress catalog. Card N 69—16047.
- [7] Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. N. Y.—London, 1989. V. 17.
- [8] Rybicki G., Pirouz P. // Indentation plasticity and fracture in silicon. NASA technical paper. 1988. P. 1—26.
- [9] Behrensmeier R., Brede M., Haasen P. // Scripta Met. 1987. V. 21. N 11. P. 1581—1585.
- [10] Жузе В. П., Богомолов В. Л. // Приборы. 1964. Т. 6. С. 246—252.
- [11] Павлов Л. П. Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. М., 1978. 206 с.
- [12] Глазов В. М., Айвазов А. А., Кольцов В. Б. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 8. С. 1532—1539.
- [13] Регель А. Р. // УФЖ. 1962. Т. 7. В. 8. С. 833—835.

Московский институт электронной техники

Получена 22.08.1990

Принята к печати 10.09.1990