

PACS numbers: 61.72.Tt, 71.22.+i, 71.30.+h, 72.60.+g, 81.30.-t, 81.40.Rs

Фазовые переходы полупроводник–металл

Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, О. А. Носко

*Национальная металлургическая академия Украины,
просп. Гагарина, 4,
49005 Днепрпетровск, Украина*

Рассмотрены изменения структурных, механических, тепловых и электрических свойств полупроводников и сплавов на их основе в результате фазовых и структурных превращений.

Розглянуто зміни структурних, механічних, теплових та електричних властивостей напівпровідників і сплавів на їхній основі в результаті фазових й структурних перетворень.

The changes of structural, mechanical, thermal, and electrical properties of semiconductors and alloys on their base are considered as a result of phase or structural transformations.

Ключевые слова: кремний, германий, легирование, фазовые превращения, микроструктура, термообработка.

(Получено 13 мая 2003 г.)

Изучение фазовых переходов в кремнии связано не только с использованием его в микропроцессорах, но и как конструкционной составляющей ряда технических сплавов, прежде всего, силуминов.

Образование в сплавах системы Al–Si твердых растворов на основе Si с различной растворимостью Al [1, 2], противоречивые литературные данные о диаграмме состояния системы и растворимости Al в Si [3–7], зависимость структурно-чувствительных свойств сплавов Al–Si от температуры перегрева расплава и скорости охлаждения, легирования, а также, в первую очередь, тот факт, что базовой и ведущей фазой эвтектической составляющей исследуемых сплавов является твердый раствор на основе Si, обусловили интерес к последнему, как к компоненту системы.

В условиях атмосферного давления при комнатной температуре

Si, Ge, InSb — вещества ковалентные с ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. В полупроводниках с алмазоподобной решеткой связи между атомами характеризуются тетраэдрической симметрией и имеют sp^3 -гибридную композицию. Все четыре связи эквивалентны и равнонасыщены.

Однако, преобладание того или иного типа химической связи не определяет принадлежность вещества (группы веществ) к классу металлов, полупроводников или диэлектриков, т. к. одно и то же вещество в зависимости от значения параметров (P , T) может находиться в любом из трех указанных состояний. Интервалы значений давления и температуры, в пределах которых данное вещество остается в одном и том же состоянии, широки и охватывают диапазон практически достижимых и используемых величин. Известно [8, 9], что при высоком давлении (~12 ГПа для кремния и ~10 ГПа для германия) зафиксирован переход от чисто ковалентной структуры алмаза ($K = 4$) в ковалентно-металлическую ОЦТ-структуру типа β -Sn, а далее (~16 ГПа) в типично ОЦК-металлическую структуру ($K = 8$). Соединение InSb претерпевает фазовое превращение при давлении ~ 1,0–1,3 ГПа: решётка типа цинковой обманки превращается в кубическую типа NaCl. Повышение давления до ~ 3 ГПа приводит к переходу от структуры типа NaCl к структуре типа β -Sn [8, 9].

При сжатии в области температур 400–700°C зафиксирован гексагональный кремний [10], являющийся, по-видимому, метастабильной фазой.

При наличии сдвиговых напряжений и при быстрой разгрузке фазы Ge II образуется метастабильная фаза Ge III, имеющая ОЦТ-структуру.

Авторами [11–13] при исследовании ковалентных полупроводников, в частности InSb, обнаружено фазовое превращение, вызванное воздействием мощного импульсного лазерного излучения на образец, заключающееся в переходе сфалеритной структуры в металлическую кристаллическую модификацию (фазу высокого давления) типа « β -Sn». Причем переход в металлическую фазу InSb II или InSb III происходит через промежуточный этап — формирование областей с вюрцитным типом упаковки атомов [14–17]. В послеимпульсный период антимонид индия из неустойчивой металлической модификации переходит в основное полупроводниковое состояние. Образование металлической модификации объясняется на основе сопоставления энергий решеток возможных кристаллических модификаций в основном состоянии и в условиях неравновесного распределения электронов в полупроводнике в поле интенсивного лазерного излучения. При этом учитывается вклад энергии возбужденной электронной подсистемы кристалла в условиях лазерного воздействия в общую энергию решетки. Показано [18, 19], что в условиях воздействия коротких интенсивных лазерных импульсов в поверхностном слое полупроводника, содержащем гене-

рированную электрон-дырочную плазму, превращение полупроводниковой модификации в металлическую является энергетически выгодным процессом.

В работах [20, 21] описаны изменения атомного строения и электронных свойств поверхности и межфазных границ в полупроводниках (кремнии, германии, антимониде индия и др.) при различных внешних воздействиях (изменение температуры, лазерный отжиг, присутствие малого количества примесей), изложены теоретические представления о характере изменения симметрии при фазовых переходах на поверхности и о физических причинах, их вызывающих. Основной причиной реконструкции структуры поверхности является регибридизация межатомных связей.

Образование свободной поверхности приводит к потере на ней тетраэдрической симметрии и появлению оборванных валентностей (по одной на атом для грани (111)). Наличие последних вызывает сильное возмущение всех гибридных связей, что влечет за собой изменение их композиции и одновременно приводит к понижению энергии. При этом поверхностная решетка перестраивается, изменяются ее упругие свойства, фононный и электронный спектры.

Согласно фундаментальному положению Френкеля–Дебая [22–25], жидкости, особенно вблизи температуры плавления, ближе по своей природе к твердому телу, чем к газу. Я. И. Френкель [25] обратил внимание на незначительное изменение теплоемкости при переходе твердых тел в жидкое состояние. Анализируя характер теплового движения атомов в жидкостях и сравнивая его с движением в твердых телах, Френкель приходит к заключению, что «жидкости», рассматриваемые в каждый данный момент, в сущности, ничем не отличаются от твердого тела, кроме, разве, неправильного расположения частиц, или, вернее, тех временных положений равновесия, около которых они колеблются [25].

Аналогия между твердыми и жидкими телами приводит к заключению, что правильный подход к теоретическому описанию структуры и свойств вещества в жидком состоянии невозможен в отрыве от представления о природе химических связей между атомами, как это имеет место при описании твердых тел.

Исходя из экспериментального материала по электрическим свойствам различных веществ, как в твердом, так и в жидком состоянии, А. Ф. Иоффе [26–28] пришел к выводу об отсутствии принципиальной разницы в электрических свойствах твердых и жидких тел, из чего было сделано заключение о решающей роли в процессах переноса зарядов ближнего порядка, т. е. химической природы атомов, геометрии их расположения и абсолютной величины межатомных расстояний. Особенности характера химической связи и структуры жидкостей должны найти непосредственное отражение, как в ионных, так и в электронных составляющих свойств вещества, находящегося в расплавленном состоянии. В от-

ношении электронной проводимости значительные эффекты при переходе из твердого состояния в жидкое проявляются у веществ с достаточно ярко выраженной пространственной системой гомеопольярных связей в кристаллической решетке. Специфические характеристики гомеопольярной связи — направленность, жесткость, насыщенность — особенно сильно нарушаются при плавлении и соответственно приводят к изменению структуры и свойств (в первую очередь электрических) [29–31].

Авторами [29–31] впервые показано, что переход в металлическое состояние при плавлении элементов IVB группы (германия, кремния), а также соединений типа АПВV, АПВV и других, связан с разрушением пространственной системы гомеопольярных связей и отделением большого числа свободных электронов, которые образуют новую конфигурацию, отличающуюся более симметричным расположением электронной плотности в пространстве.

Плавление Si, Ge, GaSb, InSb ведет к резкому возрастанию электропроводности, которая по абсолютной величине становится равной электропроводности жидких металлов (рис. 1). Изменение электропроводности естественно связать с перестройкой при плавлении этих веществ ближнего порядка от «структуры алмаза», к более плотным упаковкам, характерным для «металлического состояния», что непосредственно подтверждается фактом увеличения плотности, который в определенной мере отражает структурные изменения (рис. 2). Для многих полупроводников с алмазной структурой получено прямое подтверждение непосредственными рентгенографическими данными о структуре в жидком состоянии. Так, например, при плавлении координационное число у германия увеличивается от 4 до 8 или от 4 до 6, а у кремния — от 4 до 6.

Выводы об освобождении большого числа носителей заряда при

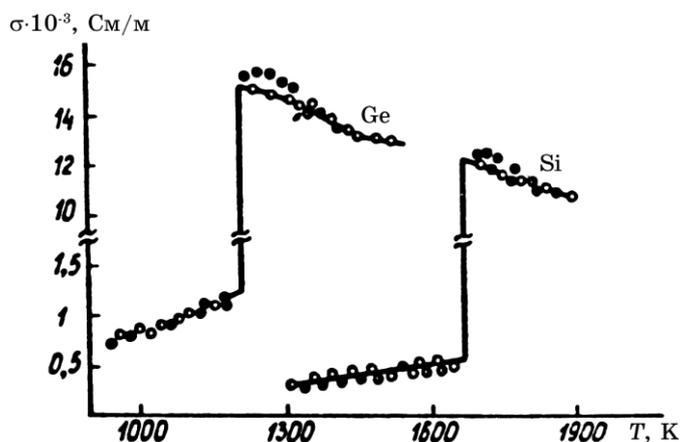


Рис. 1. Изменение электропроводности $\sigma = f(T)$ германия и кремния [31].

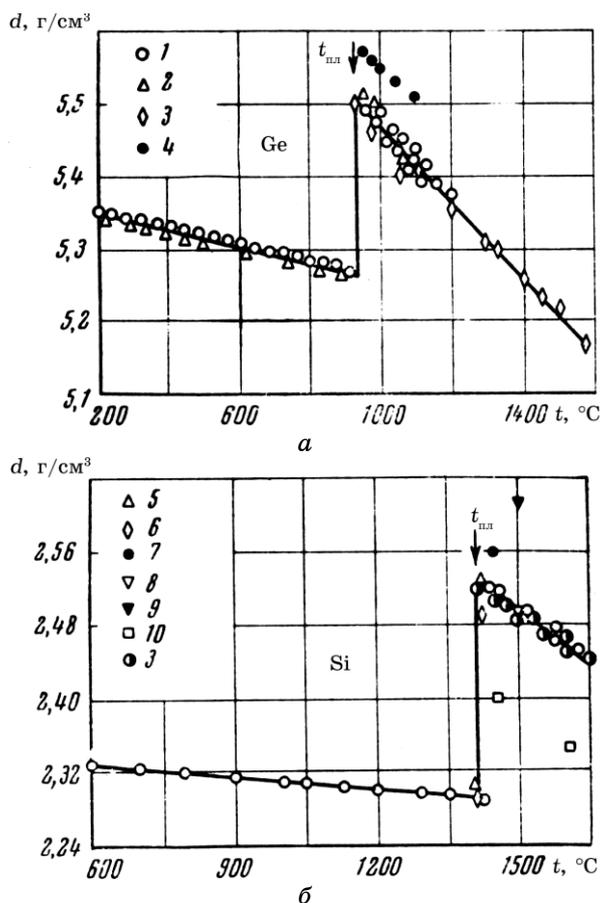


Рис. 2. Изменение плотности полупроводников $d = f(T)$ германия и кремния [31]: a — германий; b — кремний.

плавлении этой группы веществ подтверждаются также результатами исследования эффекта Холла (рис. 3, a), термоэдс (рис. 3, b) и магнитной восприимчивости (рис. 3, $в$) [29, 31–33].

Для понимания природы процессов, происходящих при нагреве в кристаллах веществ IVB подгруппы, особый интерес представляют данные о зависимости теплоемкости от положения в таблице Менделеева $C_p = f(Z)$ при различных температурах [29].

В области отрицательных температур (50 К) теплоемкость веществ IVB подгруппы мала, ее значения увеличиваются с увеличением атомного номера от углерода к свинцу, оставаясь, однако, значительно ниже, чем у типичных металлов: Pb — $\approx 4,5$ кал/(г·ат·град), Na, K, Rb, Cs — $\approx 5,0$ – $5,5$ кал/(г·ат·град). При комнатной температуре абсолютные значения теплоемкости увеличиваются, зависимость

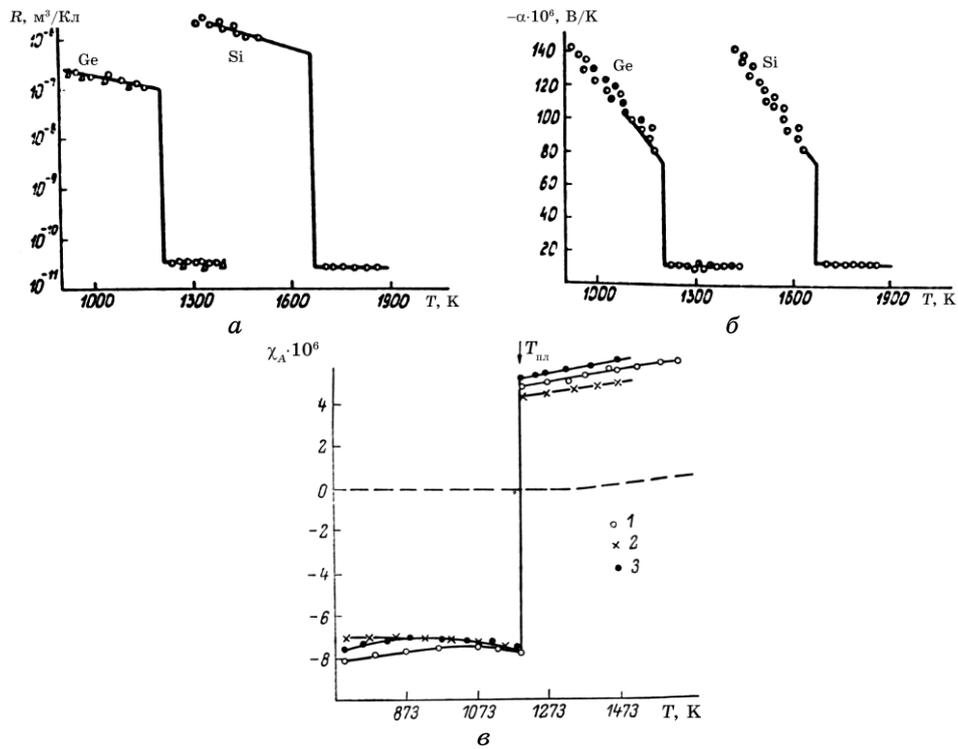


Рис. 3. Температурные зависимости электрофизических параметров полупроводников: *a* — температурная зависимость эффекта Холла германия и кремния $R = f(T)$ [33]; *б* — температурная зависимость термоэдс германия и кремния $\alpha = f(T)$ [31]; *в* — изменение магнитной восприимчивости германия при плавлении $\chi_A = f(T)$ [31].

$C_p = f(Z)$ для IVB подгруппы аналогична описанной выше; углерод и кремний характеризуются низкими значениями C_p : соответственно 1,5 и $\sim 4,5$ кал/(г·ат·град); C_p для Ge, Sn, Pb ≈ 6 кал/(г·ат·град) и приближается к C_p для металлов. Особый интерес представляют данные о зависимости $C_p = f(Z)$ при температуре Дебая: для всех веществ таблицы Менделеева $C_p \approx 6$ кал/(г·ат·град).

Таким образом, при температуре Дебая практически не проявляют себя различия химической связи, обусловленные разным положением элементов в периодической системе Менделеева: $C_{p0} \approx \text{const}$. При температуре плавления зависимость $C_p = f(Z)$ для C, Si, Ge, Sn, Pb иная: значения C_p уменьшаются от C к Si с ~ 9 кал/(г·ат·град) до ~ 7 кал/(г·ат·град), в дальнейшем эта величина практически постоянна и близка к C_p для типичных металлов: Li, Na, K, Ca, Rb, Cs, Cu, Zn, Zr, Ag, Cd. Описанная в [29] зависимость $C_p = f(Z)$ от температуры, установленный А. Р. Регелем и В. М. Глазовым переход полупроводник–

металл при плавлении явились основой для постановки исследований свойств полупроводников в твердом состоянии в широком интервале температур.

Ниже освещена температурная зависимость некоторых свойств полупроводниковых кремния, германия, антимонида индия при атмосферном давлении в области температур от $+20^{\circ}\text{C}$ до $T < T_{\text{пл}}$ [34–37]. При выборе методов исследования структурных превращений в полупроводниках обычно исходят из того, что коэффициент термического расширения, модуль упругости, твердость, число неравновесных носителей заряда являются характеристиками сил сцепления кристалла и типа химической связи [29]. При фазовых превращениях в результате перехода вещества из одного кристаллического состояния в другое скачкообразно изменяются все его свойства: тепловые, объемные, механические, электрические. Установление зависимостей свойство–температура, свойство–давление позволяет выявлять фазовые переходы. Обычно фазовые превращения развиваются с большой скоростью; последнее справедливо не для всего объема, а для отдельных участков. Объемная скорость превращения, определяемая размерами и числом участков новой фазы, образующихся в единицу времени, зачастую мала, хотя скорость образования самих участков очень велика.

В связи с этим интересно обсудить температурную зависимость относительного удлинения сверхчистого кремния при нагреве до 1200°C со скоростью $2\text{--}5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ [37].

ТАБЛИЦА 1. Температурные интервалы фазовых переходов в образцах кремния, $^{\circ}\text{C}$.

№	Характеристика материала	Температурные интервалы фазовых переходов								Удлинение, мкм
		"А"		I		2		3		
		t_n	t_k	t_n	t_k	t_n	t_k	t_n	t_k	
1	БЗП, б/д, $N_{O_2}=5 \cdot 10^{15}$ ат/см, $N_C=10^{16}$	259	410	564	694	835	843	1007	1075	49,0
2	БЗП, д, $N_{O_2}=4 \cdot 10^{14}$, $N_C=3 \cdot 10^{15}$	254	398	516	771	956	1000	1037	1146	45,6
3	м.ч., б/д, $N_{O_2}=2,9 \cdot 10^{17}$, $N_C=4 \cdot 10^{17}$	264	462	724	768	919	966	1087	1162	73,0
4	м.ч., д, $N_{O_2}=3,2 \cdot 10^{17}$, $N_C=2,5 \cdot 10^{17}$	262	377	774	850	983	1134	1169	1210	60,6
5	м.ч., $N_{O_2}=5,5 \cdot 10^{17}$	258	354	642	684	862	1080	1114	1184	72,2
6	"сырец" из SiHCl_3	223	316	430	553	718	912	1060	1180	70,0
7	"сырец" из SiH_4	212	446	647	751	916	955	1039	1185	59,4
8	литой, $N_O=2 \cdot 10^{17}$, $N_C=1,5 \cdot 10^{18}$	212	300	418	483	926	1012	1060	1159	287,1
9	технический $\text{Si} \sim 99\%$	118	295	636	708	936	966	1064	1184	75,8
10	легированный $\text{Al} \sim 1,0 \cdot 10^{15}$ ат/см ³	226	409	-	-	812	941	1070	1196	65,6
11	легированный $\text{Sb} 4,5 \cdot 10^{18}$ ат/см ³	202	432	-	-	701	936	1070	1200	74,0

Примечание: БЗП – бестигельная зонная плавка
б/д – бездислокационный
 t_n – температура начала превращения
 t_k – температура конца превращения
м.ч. – методом Чохральского
д – дислокационный
 t_k – температура конца превращения

В табл. 1 приведены результаты исследований бездислокационных монокристаллов (1), монокристаллов с плотностью дислокаций

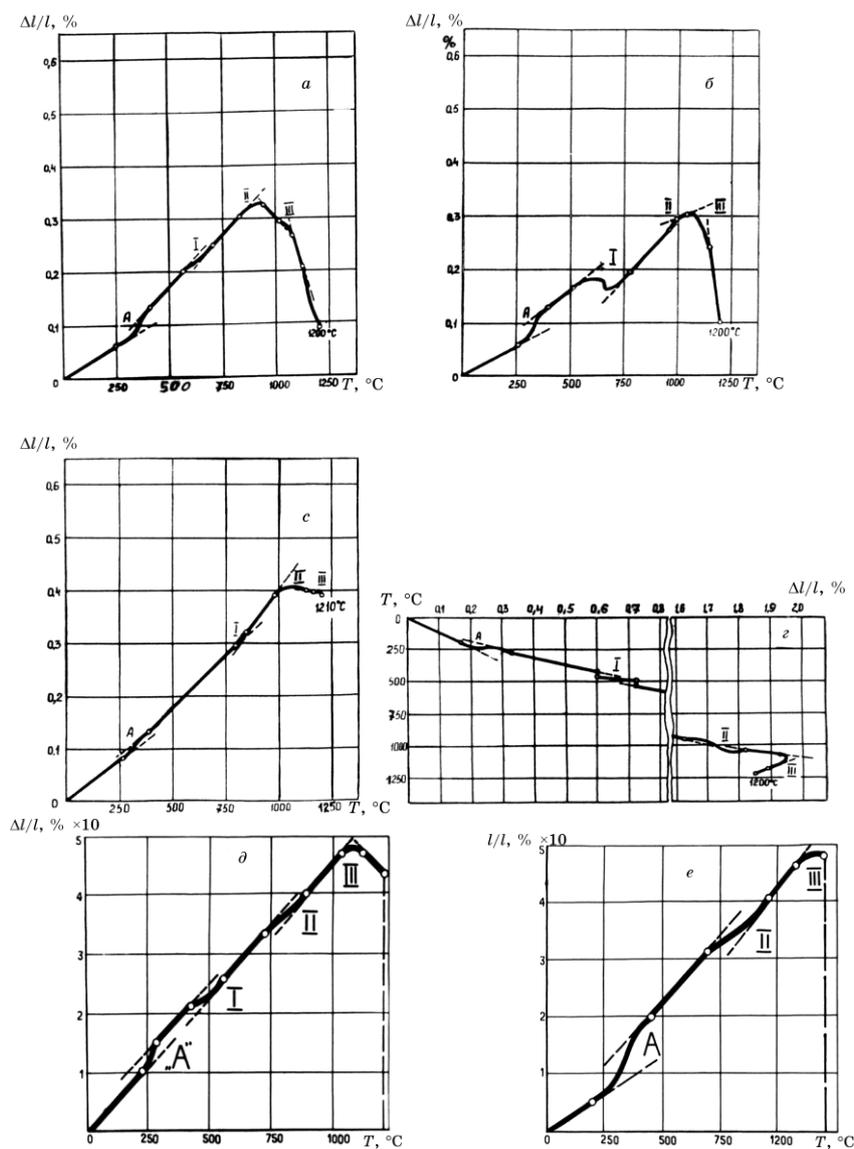


Рис. 4. Температурная зависимость относительного удлинения кремниевых образцов: *a* — бездислокационный монокристалл бестигельной зонной плавки; *б* — дислокационный монокристалл бестигельной зонной плавки; *в* — монокристалл кремния, выращенный по методу Чохральского ($N_0 = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $N_C = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$); *з* — Si «сырец» из SiHCl, обр. 6; *д* — Si, легированный Al, обр. 10.

$6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$ (2), выращенных бестигельной зонной плавкой (БЗП); кремния, выращенного по методу Чохральского: бездислокационного с содержанием кислорода $N_o = 2,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и углерода $N_c = 4,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (3); дислокационного, содержащего совместно углерод и кислород $N_o = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $N_c = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (4); только кислород $N_o = 5,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (5); поликристаллического кремния («сырца»), полученного осаждением из газовой фазы SiHCl_3 (6) и SiH_4 (7); литого поликристаллического (8) и технического (9) кремния; кремния, легированного алюминием (10) и сурьмой (11).

Дилатометрические кривые, характерные для образцов 1, 2, 4, 6, 8, приведены на рис. 4, *a–d*; для образцов 10, 11 — на рисунке 4, *e*. Анализ дилатометрических кривых свидетельствует о наличии четырех (рис. 4, *a–d*) либо трех (рис. 4, *e*) температурных интервалов, в которых наблюдается отклонение температурной зависимости относительного удлинения от линейного характера. Дилатометрические кривые образцов 3, 5–7, 9 аналогичны приведенным на рис. 4, *a–d*. Границы указанных интервалов и значения максимального удлинения образцов 1–11 представлены в табл. 1.

Аномальный характер температурной зависимости линейных размеров образцов (рис. 4) свидетельствует о наличии различных фаз кремния в определенных интервалах температуры, в связи с образованием которых и наблюдаются зафиксированные объемные изменения. Достижение в процессе нагрева определенных температур, соответствующих интервалу III (в некоторых случаях II), сопровождается уменьшением значения относительного удлинения (рис. 4, *b*).

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. 4, *e*).

Вид дилатограмм кремниевых образцов I, II (табл. 1) в процессе нагрева качественно не изменяется, но в зависимости от способа их производства, плотности дислокаций, типа и количества легирующей примеси наблюдается смещение температурных границ интервалов «А», I, II, III вплоть до подавления отдельных, и изменение величины максимального удлинения.

Температурная зависимость коэффициента линейного расширения указанных выше объектов (рис. 5) демонстрирует те же закономерности, которые характерны для относительного удлинения (рис. 4).

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

Выполненный с целью статистического набора данных дилатометрический анализ тридцати образцов кремния (рис. 6, кривая I), подтвердил наличие как минимум двух температурных интервалов 150–280°C и 1000–1200°C аномального поведения зависимости $\alpha = f(T)$. Заштрихованная область на графике — доверительный интервал.

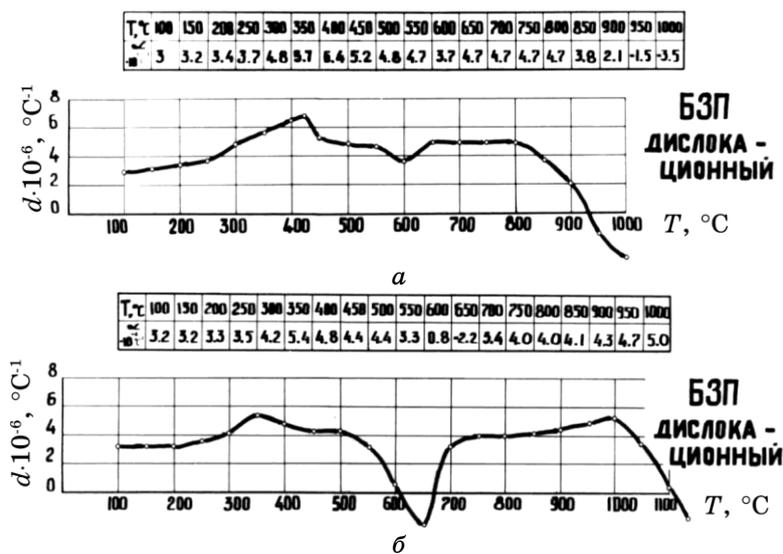


Рис. 5. Дилатометрические кривые: *а* — Si БЗП бездислокационный; *б* — Si БЗП дислокационный.

Следует отметить, что в пределах первого (20...150–280°C) температурного интервала экспериментальные значения $\alpha = f(T)$ укладываются в одну линию. При более высоких температурах наблюдаются

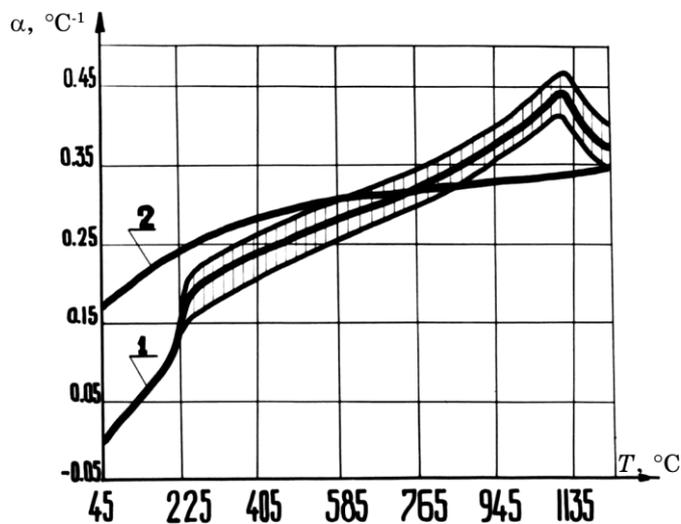


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента термического расширения Si $\alpha = f(T)$: 1 — экспериментальная кривая после статистической обработки; 2 — литературная кривая [38].

отклонения от среднего значения. На этом же рисунке приведена зависимость, построенная по литературным данным (рис. 6, кривая 2).

ТАБЛИЦА 2. Характеристики исследуемых кристаллов кремния.

№ п/п	Характеристика образца (метод получения)	Содержание кислорода, ат/см ³	Содержание углерода, ат/см ³	Электропроводление при комнатной температуре, Ом	Температурные интервалы отклонения $\lg(\sigma)$, $\lg(\eta)$, $\lg(\mu)$ = $f(1/T)$ от прямой зависимости											
					1		2		3		4					
					$T_{н}$	$T_{к}$	$T_{н}$	$T_{к}$	$T_{н}$	$T_{к}$	$T_{н}$	$T_{к}$				
1	Безгеттерная зонная плавка	$4 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{15}$	1200	250	400	520	770	960	1005	1040	1150				
2	По методу Чохраль- ского, дислокационный	10^{17}	10^{16}	25–50	260	380	770	860	960	1130	1170	1215				
3	По методу Чохраль- ского, бездислокацион- ный	10^{17}	10^{16}	80–100	260	460	725	770	920	970	1090	1185				
4	Литой поликристал- лический	$2 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	0,3–3	220	320	432	555	730	918	1065	1180				
5	Кремний «сырец» трихлор-силан	–	–	1–20	210	350	650	750	920	960	1040	1190				
6	Кремний «сырец» моносилан	–	–	1–20	150	452	635	772	924	954	–	–				

Существует температурный интервал (300–1050°C), в пределах которого зависимость $\alpha = f(T)$ по экспериментальным и литературным данным носит аналогичный характер. Тот факт, что ранее другие авторы [6, 7] не наблюдали аномального поведения зависимости $\alpha = f(T)$ в области низких и высоких температур, связан, по-видимому, с тем, что в настоящей работе использовали малые скорости нагрева (не более 5°C/мин).

Исследование электрофизических свойств (электропроводность, коэффициент Холла) кристаллов кремния различных промышленных марок позволило получить дополнительное подтверждение существования структурных изменений при нагреве.

В табл. 2 приведены характеристики кристаллов кремния, полученные с использованием методик, освещенных в работах [33, 39, 40], а на рисунках 7–9 представлены температурные зависимости электропроводности (рис. 7), концентрации (рис. 8) и подвижности носителей заряда (рис. 9) в твердой фазе для различных кристаллов

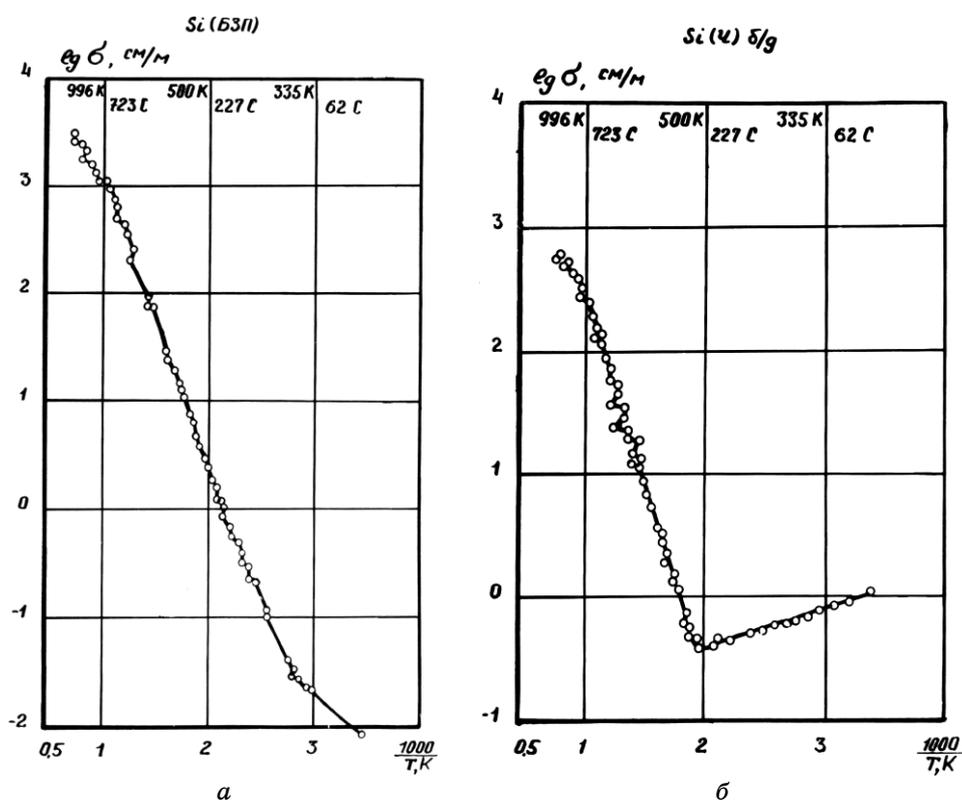


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности: а — Si БЗП; б — Si Чохральского.

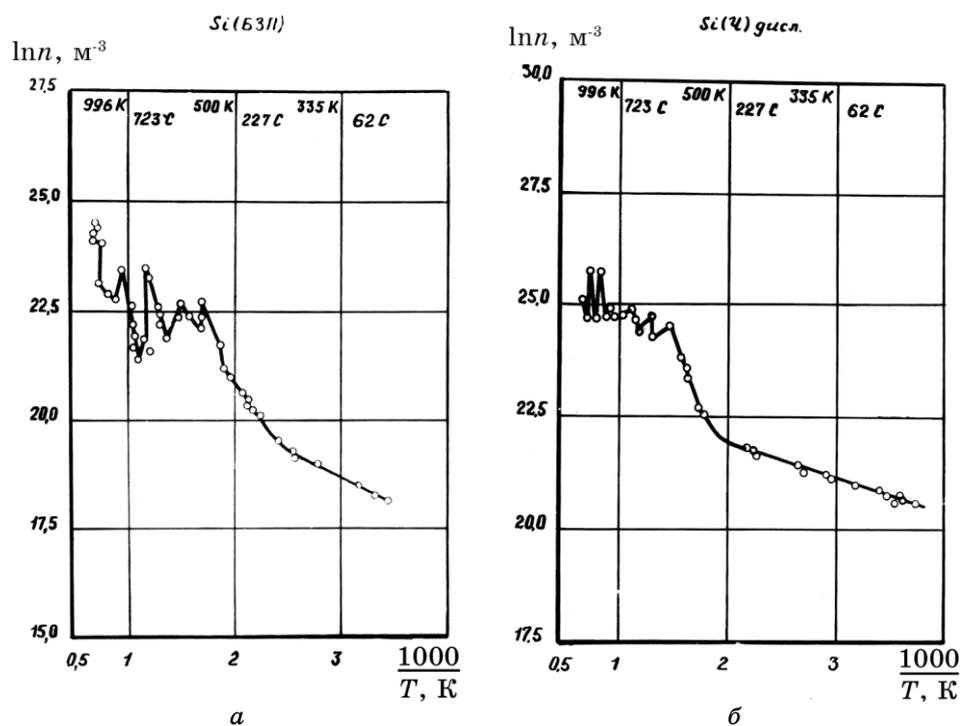


Рис. 8. Температурная зависимость концентрации носителей заряда: *a* — Si БЗП; *б* — Si Чохральского дислокационный.

кремния в широком интервале температур.

Расчет концентрации носителей заряда « n » и их подвижности μ_H проводили с использованием простых соотношений теории свободных электронов: $n = 1/(Re)$, $\mu_H = \sigma R$, где σ — электропроводность, R — постоянная Холла, e — заряд электрона.

Как отмечалось в работе [43], эти соотношения позволяют правильно оценить соответствующие величины на основе экспериментальных данных по электропроводности и коэффициенту Холла. Отметим, что полученные зависимости носят типичный полупроводниковый характер. Однако, в интервале температур 200–1300°C наблюдаются небольшие отклонения $\lg(\sigma) = f(1/T)$ от прямолинейной зависимости (рис. 7) и очень большие «электронные неустойчивости» для $\lg(n) = f(1/T)$ (рис. 8) и $\lg(\mu) = f(1/T)$ (рис. 9). Обычно такие электронные неустойчивости в кремнии связывают с перераспределением междоузельного 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 (рис. 7, *a*; 8, *в*; 9, *б*). Поэтому можно ут-

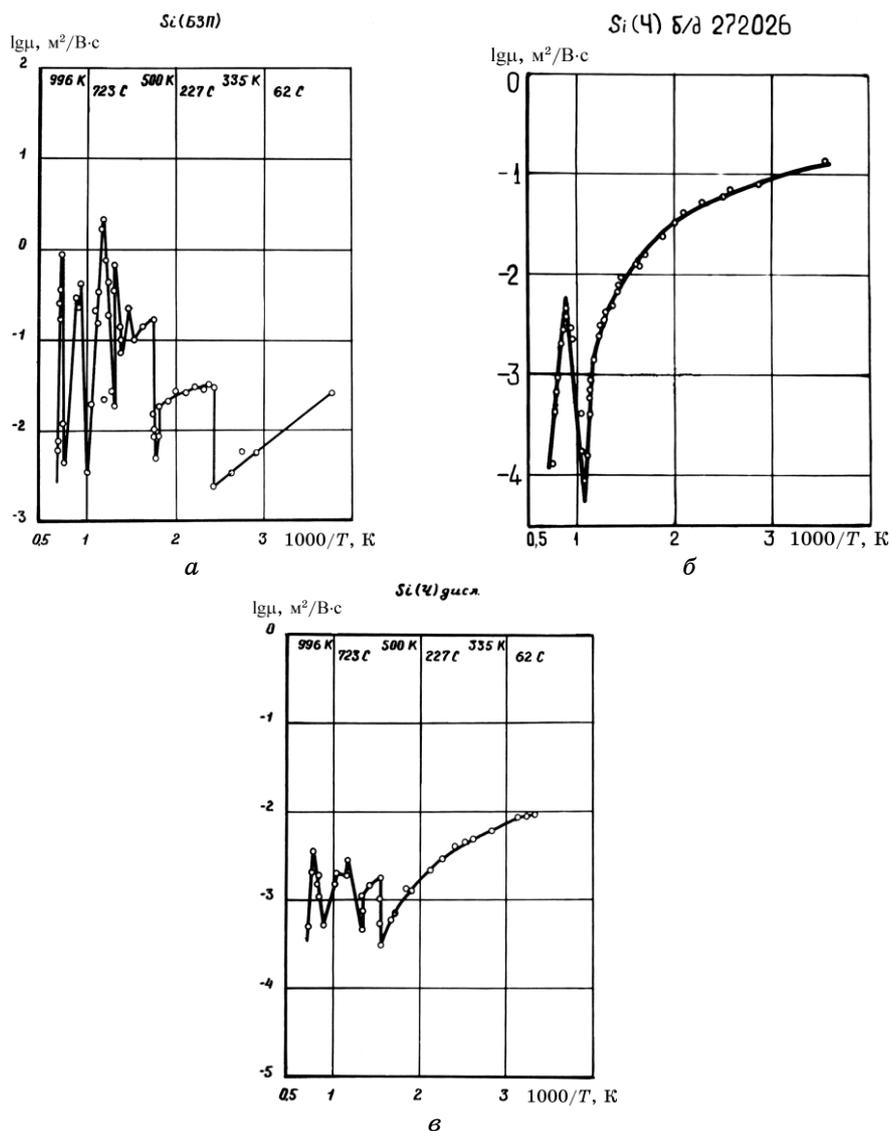


Рис. 9. Температурная зависимость подвижности носителей заряда: а — Si БЗП; б — Si Чохральского бездислокационный; в) Si Чохральского дислокационный.

верждать, что наблюдающиеся в указанных интервалах температур электронные неустойчивости связаны со структурными превращениями в кремнии, о чем прямо свидетельствует скачкообразное изменение подвижности и концентрации носителей заряда.

Отметим, что интервалы электронных неустойчивостей электро-

физических свойств хорошо согласуются с интервалами немонотонного изменения линейного расширения (табл. 1, 2). Плавление кристаллов кремния сопровождается скачкообразным изменением коэффициента Холла и электропроводности до значений величин, свойственных жидким металлам [29, 31, 32].

При исследовании температурной зависимости твердости особо чистого кремния БЗП в интервале температур (20–800°C) наблюдаются участки с различным темпом снижения твердости (рис. 10): 20–320, 320–530, 530–670, 670–800°C. В интервале 250–320°C твердость кремния постоянна и составляет H_V 800, затем при нагреве до 530°C наблюдается резкое снижение до H_V 390. Повышение температуры в интервале 530–670°C приводит к изменению зависимости $H_V = f(t)$ и снижению твердости до $H_V \approx 200$ и, наконец, при температуре 800°C кремний приобретает твердость $H_V \approx 90$, характерную для типично металлических фаз. Изменение твердости кремния в направлении [100] аналогично описанному для плоскости (111).

Однако температурные интервалы, в пределах которых наблюдаются отклонения твердости от линейного характера, смещены в область более низких температур. Абсолютные значения твердости до температур 660–680°C в плоскости (100) на 200 единиц превышают значения в плоскости (111), при нагреве выше указанного интервала анизотропия твердости практически отсутствует. Уменьшение ани-

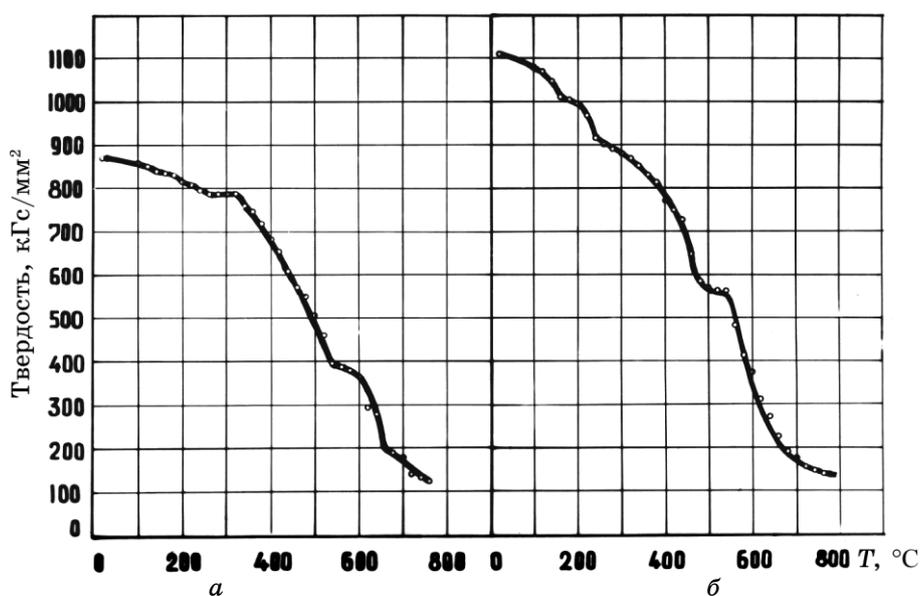


Рис. 10. Температурная зависимость твердости кремния по различным кристаллографическим направлениям: *а* — в плоскости (111); *б* — в плоскости (100).

зотропии твердости и переход из хрупкого в пластичное состояние связаны, по-видимому, с уменьшением анизотропии связи и повышением симметрии решетки. По данным [10], интервал температур 400–700°C соответствует образованию в условиях сжатия гексагонального кремния. Возможно, что в условиях эксперимента [34–37, 47, 56–60] наблюдалась последовательная смена фазовых составляющих, сопровождающаяся постепенным переходом от ковалентных к ковалентно-металлическим и, наконец, плотноупакованным металлическим структурам. Уменьшение анизотропии твердости и переход из хрупкого в пластичное состояние при нагреве до 660–680°C может свидетельствовать в пользу предположения о смене типа связи и упаковки атомов в решетке кремния. Температура перехода из хрупкого в пластичное состояние прекрасно коррелирует с данными работ [44, 45].

Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ также свидетельствует о перекристаллизационных процессах, происходящих в кремнии при нагреве [36, 47, 56, 58, 59].

Анализ кривых температурной зависимости параметра решетки особо чистого кремния (рис. 11) выявляет сложный характер этой зависимости и расхождение значений параметра по линиям (511) и (331). На кривой зависимости $a = f(T)$ по линии (511) в интервале температур 20–150°C наблюдается непрерывный рост параметра

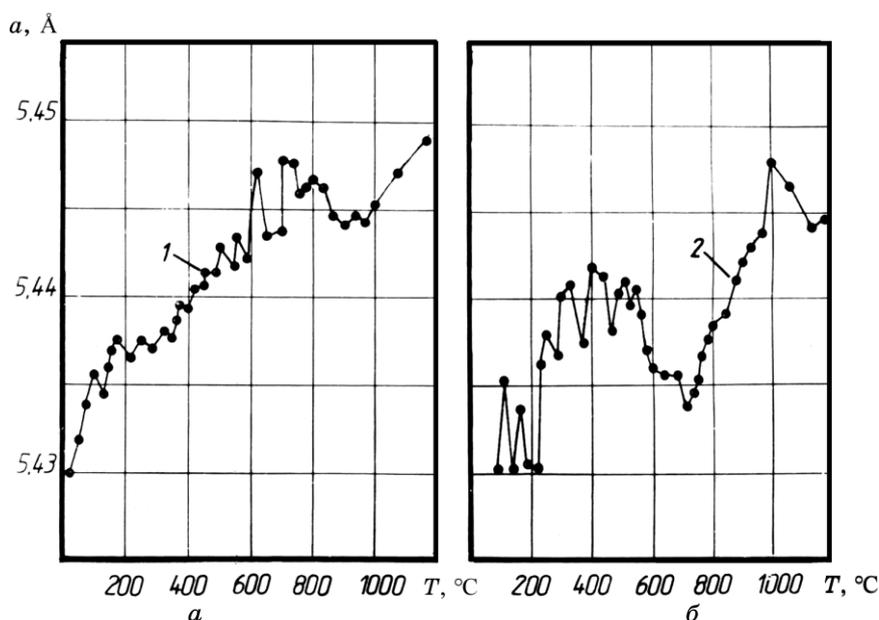


Рис. 11. Температурная зависимость параметра решетки кремния БЗП: 1 — по линии (511); 2 — по линии (331).

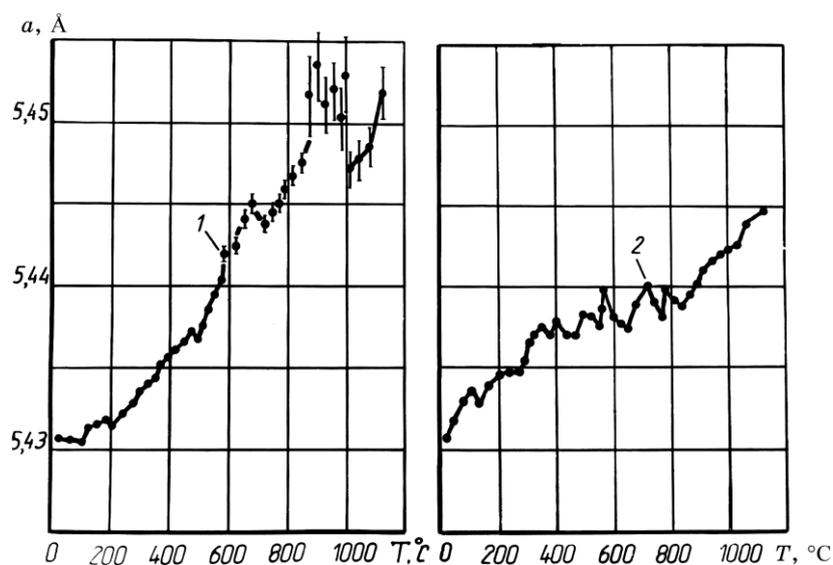


Рис. 12. Температурная зависимость параметра решетки кремния технического: 1 — по линии (511); 2 — по линии (331).

решетки кремния, повышение температуры от 150 до 320°C приводит к скачкообразному изменению параметра решетки, далее скачкообразное изменение параметра с большей амплитудой значений, чем в первом случае, наблюдается в интервале температур 520–700°C. Нагрев от 700°C до 950°C приводит к уменьшению, а дальнейший нагрев ведет к росту параметра решетки (a) кремния. Указанные температурные интервалы скачкообразного изменения параметра решетки кремния (a) удовлетворительно совпадают с температурными интервалами изменения относительного удлинения. Наличие примесей (рис. 12) уменьшает отклонения параметра решетки (a) от монотонной зависимости, однако анизотропия параметра по линиям (511) и (331) сохраняется значительной.

Следует подчеркнуть тот факт, что современные исследования периода кристаллической решетки [38, 46], твердости [44, 45] и других характеристик производятся преимущественно с шагом температуры 100°C, когда интерполяционное построение кривых маскирует наличие определенных отклонений истинных значений измеренных величин.

Исследования, реализованные при наборе количественных данных через каждые 10–20°C, а иногда и 5°C, позволяют детализировать истинный характер температурной зависимости изучаемого свойства [47, 56–60].

Анализ дебаеграмм, полученных в интервале температур 20–1000°C, позволил выявить наряду с дифракционными максима-

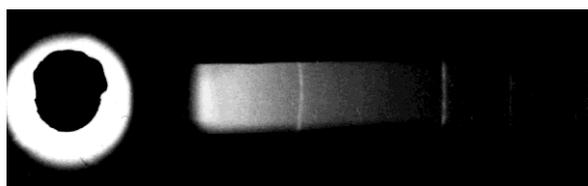


Рис. 13. Дебаеграмма полупроводникового Si: температура съемки — 280°C, время выдержки — 3 часа.

мами кремния, имеющего алмазную решетку, несвойственные ей экстрапики: их количество и угловые положения в различных температурных интервалах не являются постоянными, однако при этом наблюдается хорошее согласование с областями немонотонного изменения параметра решетки (рис. 13).

Появление дополнительных дифракционных максимумов на дебаеграммах и может быть связано с превращениями, вызванными формированием новых вторичных фаз в микрообъемах или изменением строения решетки самого кремниевого кристалла [1, 35, 56].

В связи с этим, весьма важным является анализ распределения интенсивности дифрагированного излучения в интервале углов, соответствующем дифракционному максимуму (511), по которому производили вычисления параметра решетки путем нахождения центра тяжести интегральной интенсивности в этом угловом интервале.

Проведенный анализ [47] выявляет целый ряд характерных форм распределения интенсивности дифрагированного излучения в области дифракционного максимума (511) кремния. Схематическое изображение распределений интенсивностей в области максимума (511) кремния представлено на рис. 14.

Температурный интервал 20–100°C характеризуется правильной формой и высокой интенсивностью дублета (511). Повышение температуры до 200°C сопровождается снижением интенсивности исследуемого максимума.

Результаты анализа закономерностей расположения не свойственных решетке кремния рефлексов (экстрапиков) на дебаеграммах, полученных от идентичных образцов кремния в интервале температур 20–800°C показали, что они принадлежат новой модификации кремния, которая может быть идентифицирована как ромбическая с параметрами $a = 1,344$ нм, $b = 0,861$ нм, $c = 0,765$ нм. Объем элементарной ячейки $V = 0,8856$ нм³.

Учитывая это, выявленные особенности распределения интенсивности дифрагированного излучения в области максимума (511) кремния следует связывать с наложением соответствующих интерференций ромбической фазы, испытывающих определенную трансформацию при изменении температуры нагрева. То есть появление экстрапиков связано не со снижением симметрии решетки кремния,

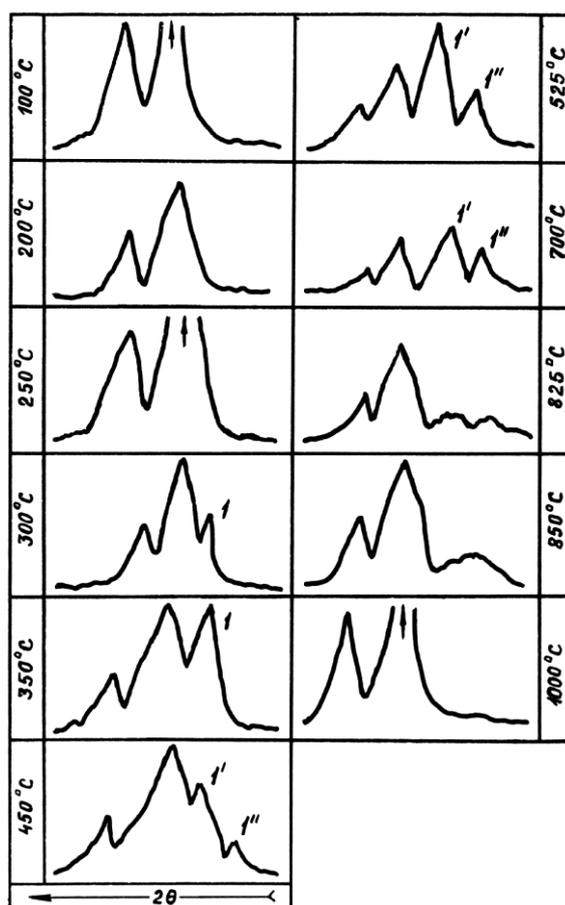


Рис. 14. Схематическое изображение распределения интенсивности дифрагированного излучения в области дифракционного максимума (511) Si.

как это наблюдали авторы [4] на кристаллах карбида Mn_7C_3 с псевдогексагональной орторомбической решеткой или авторы [9] на политипных модификациях карбида кремния SiC, а действительно с наличием фазового превращения в некоторых объемах кремния, как матричной фазы.

Нагрев, изотермические выдержки и термоциклирование в исследованном интервале температур приводят к непрерывной трансформации материнской и новой фазы. Наблюдаемый процесс сопровождается и изменением объемных характеристик.

Увеличение выдержки до 5 ч при температуре 280°C приводит к искажению решетки ромбической фазы и увеличению объема элементарной ячейки: $a = 1,3113$ нм, $b = 0,8889$ нм, $c = 0,8139$ нм. Объем элементарной ячейки $V = 0,9488$ нм³.

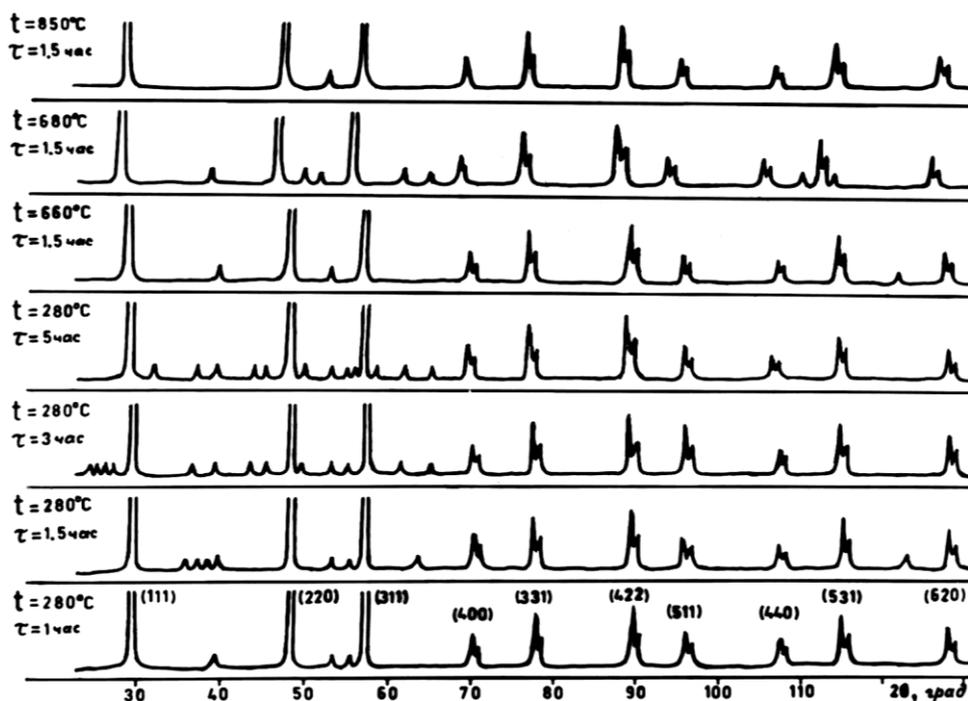


Рис. 15. Схема дифрактограмм поликристаллического кремния.

В области температур 250–320°C, соответствующих переходу ГЦК→ромбическая фаза, наблюдаются скачкообразное изменение коэффициента термического расширения, стабилизация значений твердости кремния. С повышением температуры выдержки до 680°C параметры ромбической фазы и объем элементарной ячейки вновь меняются, приближаясь к исходным значениям: $a = 1,3400$ нм, $b = 0,8588$ нм, $c = 0,7684$ нм, $V = 0,8844$ нм³. С повышением температуры до 850°C количество линий ромбической фазы кремния резко уменьшается. Многократное термоциклирование в интервале температур 280–680°C позволяет зафиксировать ромбический кремний при комнатной температуре. На дифрактограммах, приведенных на рис. 15, показаны положения дифракционных максимумов, соответствующих кремнию с алмазной решеткой, и — новой фазе с ромбической решеткой.

Закалкой от температур 1300–1360°C кремния, легированного алюминием в пределах 0,1–0,2% масс., зафиксирован при комнатной температуре твердый раствор, имеющий гексагональную решетку типа лонделита с параметрами: $a = 0,4758$ нм, $c = 1,2991$ нм, $c/a = 2,73$ (рис. 16, а).

Длительный отжиг ($\tau = 700$ ч) при температуре 1050°C запаян-

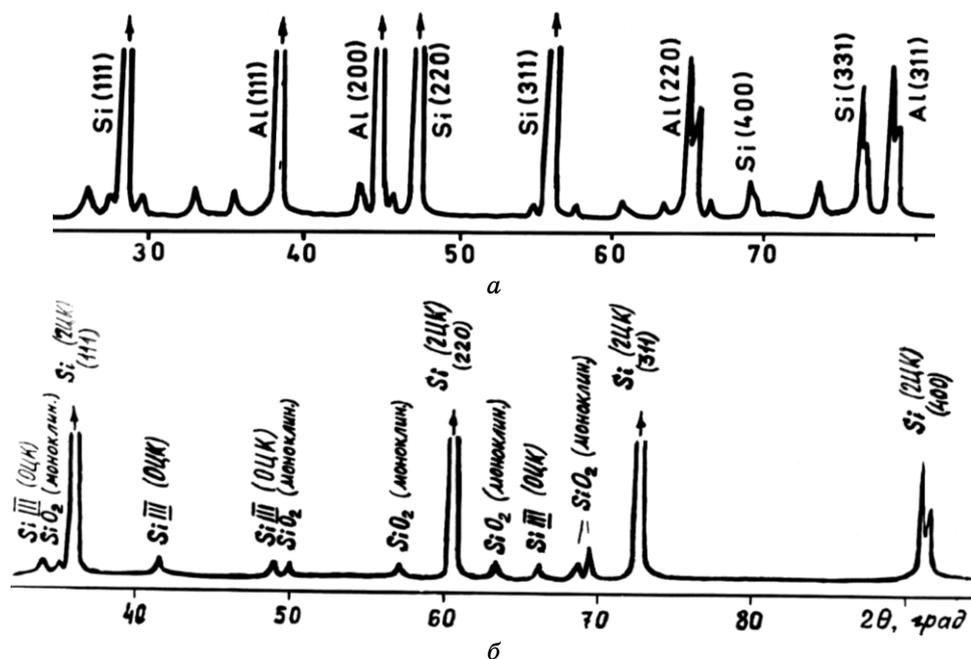


Рис. 16. Дифрактограмма кремния поликристаллического, легированного алюминием (0,1–0,2% масс.): *a* — закалка от 1300–1360°C (Cu_α); *b* — отжиг при температуре 1050°C, $\tau = 700$ ч, закалка (Fe_α).

ных кварцевых ампул с образцами кремния, легированного алюминием в количестве 0,1–0,2% масс., и последующая закалка в воде фиксируют наряду с алмазной фазой кремний с кубической объемно-центрированной решеткой с параметром $a = 0,6636$ нм, образующийся при высоком давлении и получивший название Si III [28], а также фазу с моноклинной решеткой: $a = 0,717$ нм, $b = 0,1238$ нм, $c = 0,717$ нм, $\beta = 120$, являющейся, по-видимому, одной из модификаций SiO_2 (рис. 17).

Дифрактограмма поликристаллического кремния, легированного алюминием, приведена на рис. 16, б.

Результаты фазового рентгеноструктурного анализа поликристаллического Si, содержащего 0,087% Al, после отжига при температуре 1050°C в течение 700 ч приведены в табл. 3.

Высокочувствительный дифференциальный термический анализ большого числа монокристаллов кремния различной чистоты выявляет набор термических эффектов, как при нагреве, так и при охлаждении со скоростью 1,0–5,0°C/мин [59].

Эти эффекты (эндо- и экзотермические), выявляемые при поинтервальном анализе, точно подтверждают температурные границы установленных ранее интервалов (рис. 17). Наличие примесей уменьшает

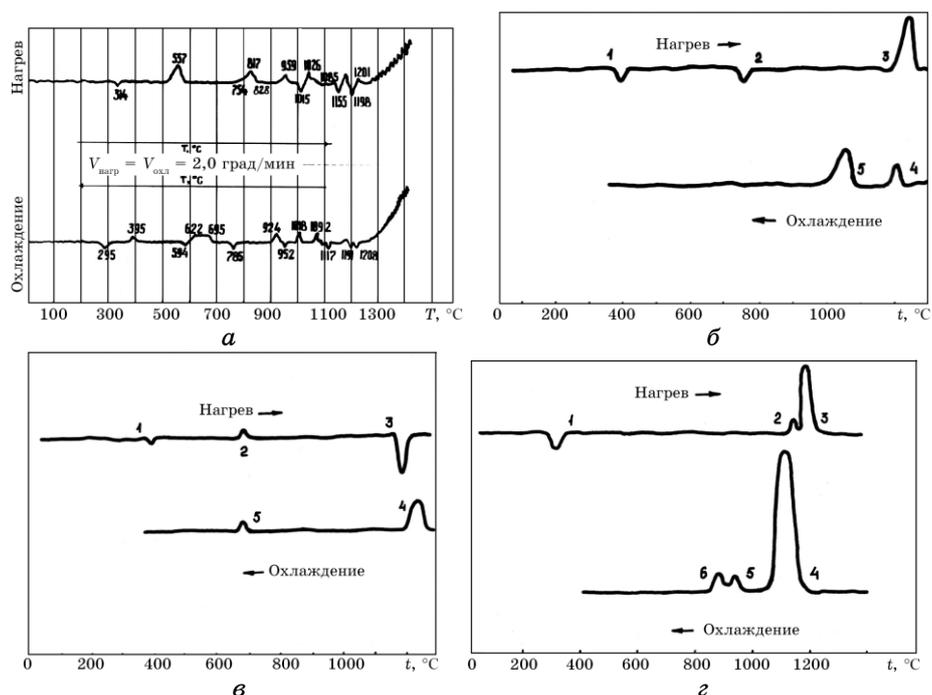


Рис. 17. Калориметрические кривые полупроводникового кремния: *a* — кривые ДТА (Siteram); БЗП; *б–з* — калориметрические кривые (DSC-1500); *б* — Si БЗП (цифрами указана порядковая нумерация тепловых эффектов); *в* — Si (SiH₄); Si Чохральского.

количество эффектов и смещает их температурные границы.

Анализ калориметрических кривых для высокочистого кремния БЗП (рис. 17, б) и выращенного из SiH₄ (рис. 17, в), полученных при скоростях нагрева–охлаждения 5,0°С/мин, свидетельствует о наличии нескольких тепловых эффектов. Причем величина низкотемпературных эффектов незначительна ($\Delta H_{318} \approx 1,5$ Дж/г), в то время как высокотемпературные тепловые эффекты превышают их на порядок ($\Delta H_{1200} = 10–20$ Дж/г). В кремнии БЗП зафиксирован тепловой эффект в области 660–680°С с малой величиной ($\Delta H_{660} \sim 1,5$ Дж/г). В процессе нагрева и охлаждения наблюдается гистерезис тепловых эффектов, изменение их величины и размытие по температурам. Исследование кремния, обогащенного кислородом, выявляет аналогичные эффекты, однако величина их незначительна (рис. 17, з).

Данные о величине тепловых эффектов (ΔH) для кремния различного состава приведены в табл. 4 и соответствуют температурным интервалам и значениям ΔH фазовых переходов:

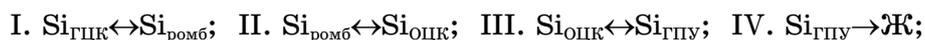


ТАБЛИЦА 3. Результаты фазового рентгеноструктурного анализа поликристаллического кремния, легированного Al.

Экспериментальные данные			Литературные данные									
2 θ , град	$J_{\text{отп}}$	$d, \text{Å}$	Si, ГЦК [4]			Si III, ОЦК [47]			SiO ₂ , моноклин [ASTM №14-654]			
			$d, \text{Å}$	J	hkl	$d, \text{Å}$	J	hkl	$d, \text{Å}$	J	hkl	
33,95	1	3,318				3,3186		002	3,09	100	004	
35,30	1	3,195										
35,98	100	3,1359	3,136	100	111							
41,5	1	2,734				2,7086		112	2,33	4	204	
48,95	1	2,338				2,346		022	2,29	8	150	
49,7	1	2,305							2,03	6	060	
57,0	1	2,030										
60,46	69	1,9239	1,924	60	220				1,849	4	330	
63,2	1	1,849										
66,2	1	1,774				1,7736		123				
68,7	1	1,717										
69,35	2	1,703							1,71	12	260	
72,51	34	1,6379	1,638	35	311				1,70	10		
91,09	8	1,3569	1,357	8	400							

V. Эвтектика Al + Si → Ж.

Как видно из табл. 4, низкотемпературные превращения (I, II)

лы. Растут кристаллы быстро, со скоростью $> 10^3$ м/с. Поскольку при сдвиговом превращении тепловые движения атомов не играют существенной роли, оно происходит с большой скоростью, которая особенно велика в бездефектном кристалле. Если же растущий кристалл встречается с границей, субграницей или скоплением дислокаций, рост сдвиговым путем обычно прекращается.

Фазовое превращение III характеризуется значительным тепловым эффектом, величина которого сопоставима с ΔH эвтектики (V) в сплаве Al + 95% Si. Следовательно, высокотемпературное превращение в кремнии является превращением I рода и происходит путем кардинальной реконструкции решетки, с образованием нормальной межфазной границы.

При фазовых переходах II рода [49–52] термодинамический потенциал в точке перехода остается гладкой функцией, излом наблюдается на графиках первых производных потенциалов. Разрыв в этом случае наблюдается на кривых второй производной термодинамического потенциала по температуре (давлению). При фазовых переходах II рода тепловой эффект отсутствует или мал. К этим переходам относят многие переходы в кристаллах типа порядок–беспорядок или типа смещения атомов, некоторые политипные переходы. Однако между фазовыми переходами I и II рода нет резкой границы [52]. Развивая термодинамический подход к фазовым переходам I и II рода, автор [52] определяет полиморфную модификацию как структурную разновидность данного вещества фиксированного состава, устойчивую в собственной определенной области температур и давлений, переход которой в другую модификацию может быть квалифицирован как фазовый переход I или II рода. Полиморфные модификации могут, как отличаться между собой по пространственной группе, так и не отличаться.

Реально на практике большими тепловыми эффектами и, следовательно, разрывом первой производной термодинамических функций сопровождаются только фазовые переходы, связанные с изменением агрегатного состояния или с образованием полиморфных модификаций, значительно отличающихся друг от друга по симметрии, типу химической связи (например, переход графит–алмаз).

Реальные фазовые переходы отличаются от идеальных теоретических наличием предпереходных флуктуаций, отражающихся на характере температурной зависимости термодинамических свойств. Признаки будущего перехода проявляются задолго до температуры перехода. Вначале отдельные атомы из равновесного положения в узлах решетки переходят в междоузлия, занимая вакансии в кристалле, меняют ориентацию, характер движения. При дальнейшем повышении температуры целые группы атомов меняют свое положение, амплитуду и частоту колебаний. С приближением к температуре фазового перехода образуется все большее число флуктуаций, и, наконец, при температуре фазового перехода завершается

перестройка решетки [53–55].

Кроме широкого развития предпереходных ситуаций, имеются и другие причины размытости переходов. К ним может быть отнесено неравномерное распределение примесей, изменяющих температуру перехода. При неравномерном распределении примесей по кристаллу, фазовый переход начинается в разных точках кристалла при разных температурах. В результате переход «размыт» по температуре, и реально происходит не изотермически, а в интервале температур. Предпереходные ситуации, размытость перехода проявляются тем более легко, чем меньше различие в структурах двух фаз, превращающихся друг в друга, т. е. в близких между собой модификациях.

Результаты калориметрического анализа особо чистого кремния [61, 62] позволяют сделать вывод о размытости фазовых переходов, что связано, во-первых, с образованием полиморфных модификаций с близким друг другу типом решетки, во-вторых, с неравномерным распределением по кристаллу примесных атомов, в частности, кислорода, водорода, углерода и др., и, наконец, в-третьих, с неравномерным распределением дефектов.

Как будет показано ниже, аналоги кремния, германий и антимонид индия, также претерпевают размытые полиморфные превращения при изменении температуры.

Изучение температурной зависимости модуля упругости и внутреннего трения [59] монокристаллического особо чистого Si, полученного методом БЗП показывает (рис. 18), что с повышением темпе-

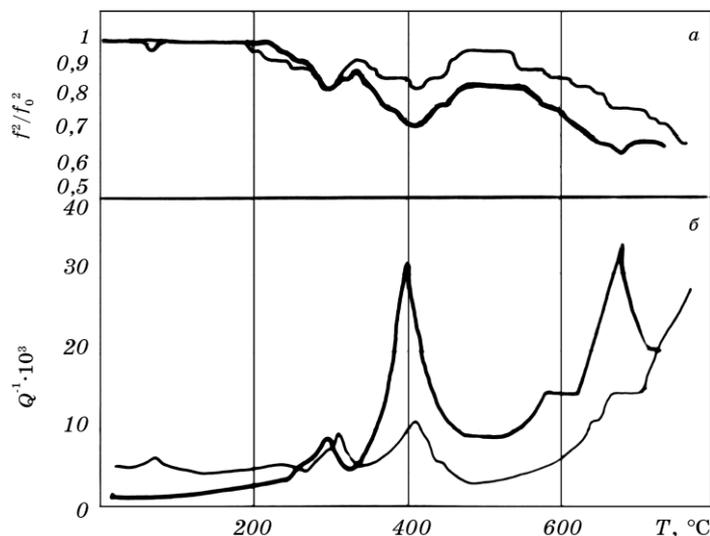


Рис. 18. Температурная зависимость модуля упругости (а) и внутреннего трения (б) кремния БЗП.

ратуры f^2/f_0^2 (здесь f — собственная относительная частота колебаний) падает, а $Q^{-1} \cdot 10^3$ — растет. Однако обе кривые имеют немонотонный характер и хорошо коррелируют между собой. Максимумы на кривой внутреннего трения кремния по температурам совпадают с минимумами на кривой собственной относительной частоты колебаний. Повторный нагрев приводит к сглаживанию кривых, уменьшению величины отклонения $Q^{-1} \cdot 10^3 = F_2(T)$ от монотонной зависимости.

При повторном нагреве эффекты «растянуты» и смещены в область более низких температур. Немонотонный характер кривых свидетельствует о наличии фазовых переходов, реализующихся при первом нагреве в узком интервале, при повторном нагреве интервал превращений расширяется. Температурные интервалы фазовых переходов соответствуют описанным ранее, установленным другими методами.

Изучение температурной зависимости свойств германия и антимонида индия позволяют охарактеризовать общие закономерности фазовых переходов в полупроводниках. Кривая температурной зависимости относительного удлинения германия приведена на рис. 19, зависимость $\Delta L/L_0 = f(T)$ имеет не монотонный характер и хорошо коррелирует с кривыми ДТА (рис. 20). Аналогичные результаты получены Джандиери с соавторами [62] на монокристаллах Ge различной степени чистоты. Кривые ДТА, приведенные в работе [62], иллюстрируют размытые фазовые превращения в монокристаллах Ge. Повторный или многоциклового нагрев способствует перераспределению дефектов и примесей и приводит к уменьшению числа термоэффектов. Сопоставление термоэффектов, выявляющихся после повторного нагрева [62], с температурной зависимостью относительного удлинения Ge («королек») (рис. 19) и кривыми ДТА Ge БЗП (рис. 20) демонстрирует коррелятивную связь результатов эксперимента.

Сопоставление дилатометрических и термических кривых вы-

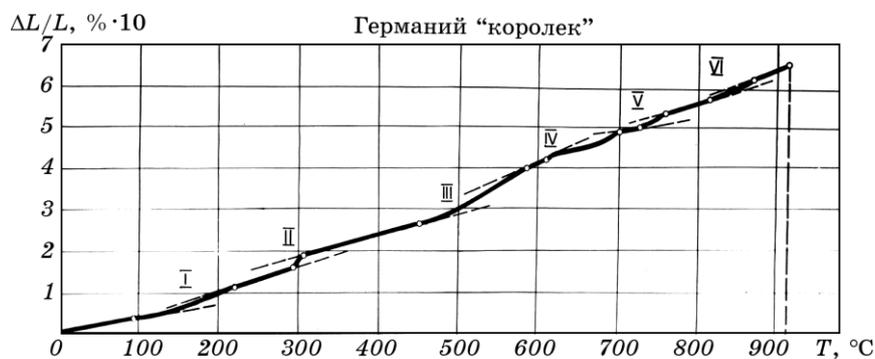


Рис. 19. Температурная зависимость относительного удлинения германия («королек»).

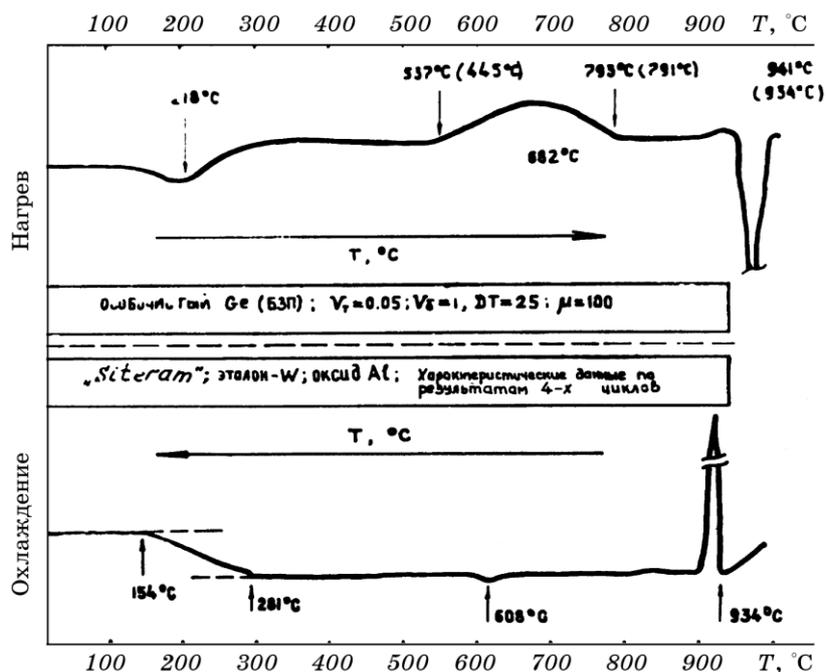
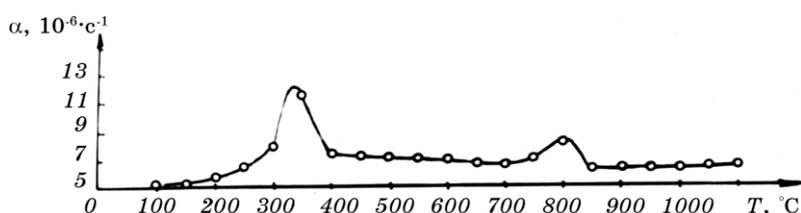


Рис. 20. Кривые ДТА Ge БЗП.

являет минимум два температурных интервала фазовых переходов в германии: $\sim 150\text{--}280^\circ\text{C}$ и $\sim 530\text{--}800^\circ\text{C}$ с максимумом в области $\sim 600\text{--}680^\circ\text{C}$. Наиболее четко фазовые переходы в германии выявлены при изучении температурной зависимости коэффициента термического расширения (рис. 21): два четких эффекта в интервале температур $250\text{--}400^\circ\text{C}$ и $750\text{--}850^\circ\text{C}$.

Температурная зависимость твердости антимонида индия (рис. 22) характеризуется снижением твердости от 2100 МПа при $T = 20^\circ\text{C}$ до 100 МПа при $T = 460^\circ\text{C}$. Зависимости выявляются в интервалах $140\text{--}160^\circ\text{C}$ и $260\text{--}300^\circ\text{C}$. Калориметрия, помимо эффекта в области 300°C , выявляет мощный эффект в области предплавления

Рис. 21. Температурная зависимость коэффициента термического расширения $\alpha [10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}]$ германия.

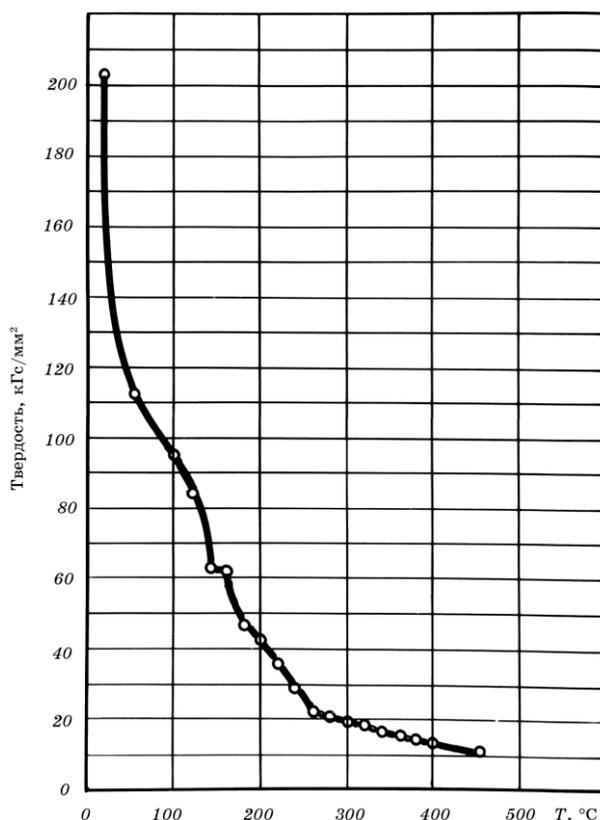


Рис. 22. Температурная зависимость твердости антимонида индия.

~ 500–520°C, причем величина теплового эффекта значительно выше при охлаждении, чем при нагреве (рис. 23).

На рис. 24 представлено схематическое изображение температурной зависимости твердости для металлов (W, Cu, Al) и полупроводниковых кристаллов (Si, Ge, InSb). Для металлов кривые температурной зависимости твердости убывают и носят монотонный характер. Для ковалентных кристаллов монотонная зависимость твердости наблюдается в области «сходственных состояний»: менее $0,16-0,20T/T_{пл}$ и при $0,6-0,8T/T_{пл}$. В промежуточном интервале температур $0,20-0,7T/T_{пл}$ зависимость имеет немонотонный характер, что обусловлено сложным характером колебательных процессов и наличием фазовых переходов в ковалентных кристаллах. В области $0,6-0,8T/T_{пл}$ твердость ковалентных кристаллов приближается к твердости металлов, что связано с ослаблением ковалентной составляющей и усилением металлизации связи при условии $T/T_{пл} > 0,8$ и переходом в плотноупакованное состояние (ОЦК, ГЦК, ГПУ).

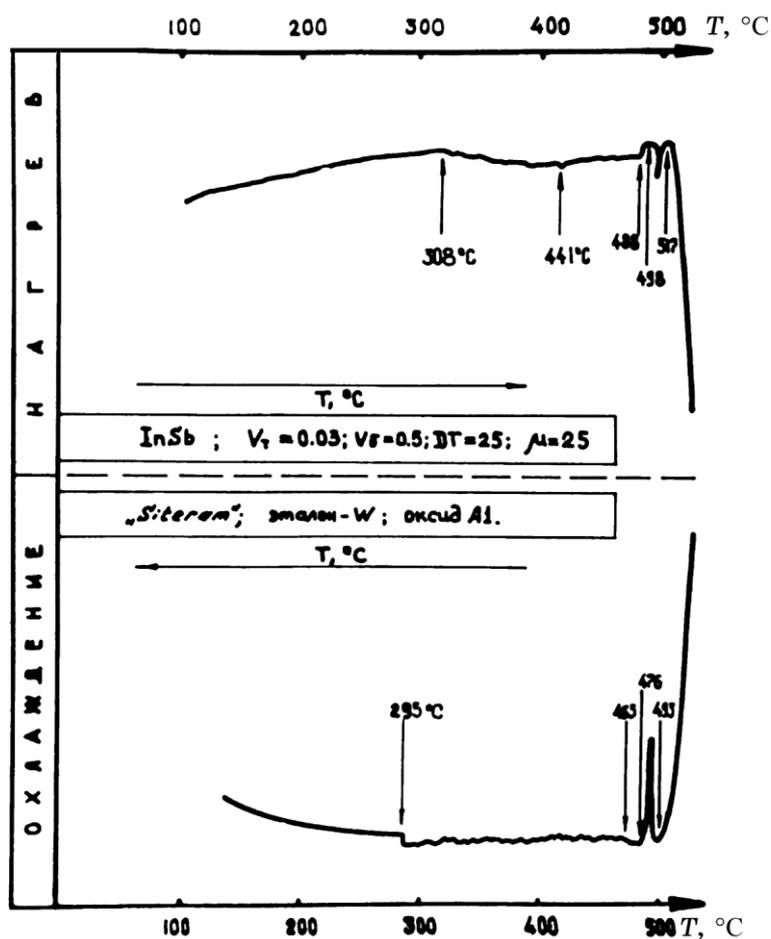


Рис. 23. Кривые ДТА антимонида индия: *a* — нагрев, *б* — охлаждение.

При плавлении дальний порядок нарушается, однако в жидкости наряду с более простой симметрией ближнего порядка могут наблюдаться конфигурации атомов с плотнейшими упаковками. Многообразие строения металлических расплавов определяется кристаллохимической природой компонентов, кинетикой плавления, температурой нагрева, степенью равновесности расплава, а также кинетикой фазовых переходов в твердом состоянии в ковалентных фазах, в частности, в Si, Ge, InSb.

Таким образом, в настоящее время можно считать твердо установленным, что при нагреве полупроводников (Si, Ge, InSb) наблюдается уплотнение кристаллической решетки еще до температуры плавления, обусловленное уменьшением степени направленности связи, и сопровождающееся переходом в металлическое состояние.

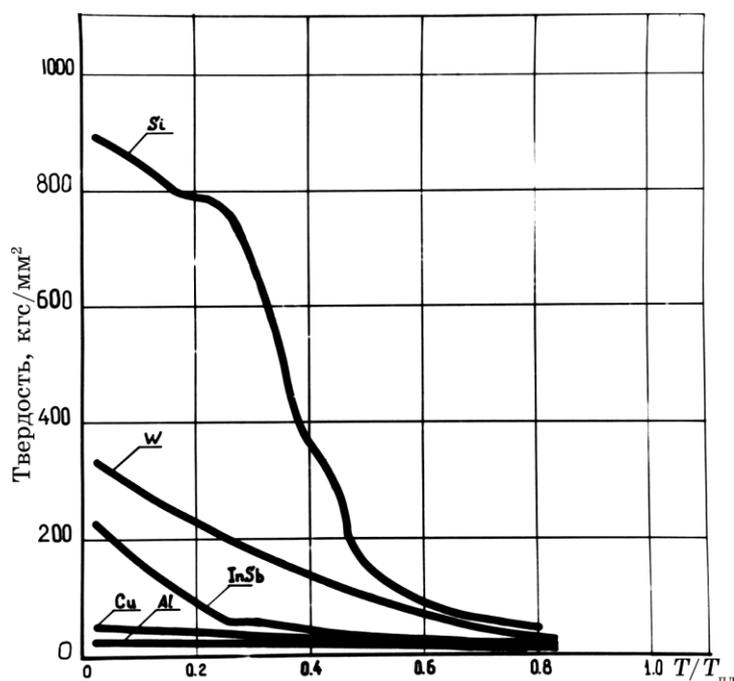


Рис. 24. Температурная зависимость твердости металлов и ковалентных кристаллов (схема).

Изменение электрофизических свойств гипотетических полупроводника и металла в зависимости от температуры показано на рис. 25. При нагреве ковалентных кристаллов вследствие возрастания амплитуды антифазных колебаний до критического значения при некоторой температуре происходит разрыв ковалентных связей, и локализованные в них пары электронов коллективизируются, обуславливая переход в металлическое состояние.

Переход в металлическое состояние ковалентных кристаллов может быть достигнут независимо от способа возбуждения решетки и методов воздействия на кристалл: нагрев, мощное лазерное и радиационное облучение, повышенное давление, взрывная обработка и т. д.

Механизм перехода ковалентных кристаллов в металлическое состояние при различных способах возбуждения решетки один и тот же: изменение электронной субструктуры кристаллов, в частности, разрыв sp^3 -гибридных связей, что сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны и соответственно увеличением числа носителей заряда [36, 63]. Концентрация носителей заряда в твердой фазе InSb уже при температуре $\sim 420^\circ\text{C}$ составляет $0,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, а в жидкой фазе InSb при $T_{пл}$ $N_t = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [63]. Аналогичные результаты получены в [36, 56] для полупроводникового кремния:

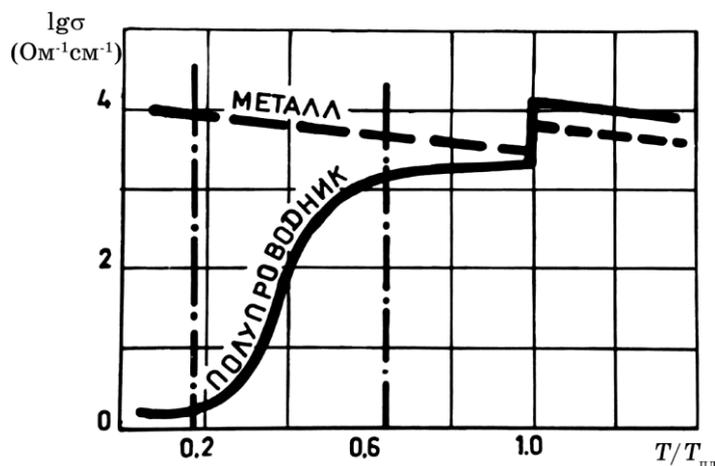


Рис. 25. Температурная зависимость проводимости металла и полупроводника (схема).

уже при температуре $\sim 727^\circ\text{C}$ $N_t = 1,0 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$, что соответствует металлическому состоянию.

Переход от ковалентного к металлическому типу связи реализуется за счет переброса электронов из «связывающего» состояния в валентной зоне в «антисвязывающее» состояние зоны проводимости, в результате чего наблюдается уменьшение сдвиговой устойчивости алмазной решетки [19].

Экспериментальные факты свидетельствуют, что при нагреве полупроводников начало перехода полупроводник-металл соответствует температуре значительно меньшей, чем температура плавления, причем для кристаллов, полученных различными способами, эта температура различна [36, 56]. Переход осуществляется за счет последовательной перестройки решетки от менее к более плотной по сдвиговому либо сдвигово-диффузионному механизму и сопровождается изменением соотношения ковалентной и металлической составляющей химической связи. Иными словами, в кристаллах Si, Ge, InSb при различных воздействиях реализуется прямое или обратное мартенситное превращение. Исходя из общих закономерностей изменения свойств полупроводников в интервале $0,16-0,20T_{\text{пл}}$ (рис. 24), атомы в кристаллической решетке взаимодействуют по ковалентному типу, в интервале $0,2-0,8T_{\text{пл}}$ реализуется гетеродесмичная ковалентно-металлическая связь, выше $0,8T_{\text{пл}}$ — преимущественно металлическая. Установленная закономерность хорошо коррелирует с представлениями об изменении теплоемкости ковалентных кристаллов при нагреве [50].

По классическим представлениям при абсолютном нуле все атомы в кристалле неподвижны, а потенциальная энергия их взаимо-

действия минимальна. При достаточно низких температурах атомы должны совершать лишь малые колебания, величина кинетической энергии колебания атомов должна быть мала по сравнению с их энергией взаимодействия. С повышением температуры амплитуды колебаний и энергия взаимодействия атомов увеличиваются. Величина колебательной энергии, поглощенной при увеличении температуры на 1 градус, и определяет так называемую вибрационную температуру, а, в первом приближении (гармонический осциллятор) — теплоемкость. Однако, при нагревании в условиях постоянного давления происходит тепловое расширение твердого тела, в процессе которого картина значительно усложняется. Колебание атома и смещение его из первоначального положения равновесия приводят к появлению сил, которые влияют на колебания соседних атомов. Небольшое различие по фазе, возникающее в любой фиксированный момент времени, приводит к тому, что атомы не имеют точно фиксированных средних положений, не зависящих от положений соседних атомов. Кроме того, поскольку в колебательном процессе участвуют все взаимодействующие атомы твердого тела, то этот процесс не может иметь какой-либо одной частоты. Общая энергия кристалла при постоянной температуре не меняется, но энергия каждого атома с течением времени изменяется хаотичным образом. Поэтому, при объяснении температурного хода теплоемкости при высоких температурах, в принципе, нельзя пренебрегать более высокими (ангармоническими) членами разложения потенциальной энергии по степеням смещений. Отметим также, что при сравнительно высоких температурах наблюдается некоторое небольшое уменьшение частоты колебаний атомов, т. к. при некотором увеличении расстояния между атомами несколько уменьшаются силы связи между ними.

Как известно, удельная теплоемкость является мерой поглощения энергии телом при его нагревании. Эта энергия расходуется на образование различного рода разупорядоченностей, из которых наиболее характерными являются тепловые колебания решетки. Разупорядоченность растет главным образом при увеличении амплитуды колебаний. Очевидно, эти условия определяют и большие значения удельной теплоемкости. Увеличение амплитуды колебаний связано с уменьшением прочности химической связи кристаллической решетки, и, соответственно, частоты колебаний.

Следовательно, чем меньше прочность химических связей, тем больше амплитуда колебаний атомов (и меньше их частота), тем большее значение удельной теплоемкости приобретает данная кристаллическая модификация при повышении температуры.

Интегральную теплоемкость целесообразно представить в виде суммы, по меньшей мере, трех наиболее характерных составляющих

$$C_V = C_V^{(L)} + C_V^{(L\Phi)} + C_V^{(e)}, \quad (1)$$

где $C_V^{(L)}$ — решеточная теплоемкость в гармоническом приближении, $C_V^{(L\Phi)}$ — составляющая, связанная с вкладом ангармонизма колебаний решетки, $C_V^{(e)}$ — электронная составляющая.

В температурном интервале существования твердого тела соотношения вкладов отдельных составляющих теплоемкости значительно изменяются. Так, в области температур вблизи абсолютного нуля доминирующую роль в металлических кристаллах будет играть электронная составляющая. При повышении температуры будет заметно возрастать величина $C_V^{(L)}$, а выше температуры Дебая заметную роль начнет играть ангармоническая составляющая.

Известно, что температурную зависимость гармонической и электронной составляющих можно представить в виде:

$$C_V^{(L)}(T) = aT^3 \text{ (формула Дебая),} \quad (2)$$

$$C_V^{(e)}(T) = \gamma T. \quad (3)$$

Из классического соотношения, связывающего величины теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме, следует

$$C_p = C_V + \alpha^2 / \beta VT, \quad (4)$$

где α — коэффициент термического расширения, β — изотермическая сжимаемость, V — мольный объем.

Учитывая соотношения (2)–(4), получим:

$$C_p = aT^3 + \gamma T + \alpha^2 / \beta VT + C_V^{(L\Phi)}(T). \quad (5)$$

Принимая во внимание изложенные выше соображения об отдельных составляющих теплоемкости, можно сделать вывод, что наиболее целесообразно провести сопоставление при температурах выше и ниже характеристической температуры Дебая (θ_D), которая характеризует достижение максимальной частоты колебания атомов, после чего процесс энергонакопления кристаллом осуществляется главным образом за счет изменения амплитуды колебаний. С этой точки зрения температура Дебая является характеристикой прочности межатомных связей в кристалле. Такое сопоставление необходимо, чтобы проследить за преимущественным влиянием отдельных составляющих теплоемкости на характер ее температурной зависимости.

Из основных положений теории Дебая можно определить характеристическую температуру θ_D , как выраженную через статистические принципы (по Больцману) эмпирическую температуру, при которой подавляющее большинство элементов системы приобретает максимальную частоту колебаний (исходя из жесткости и устой-

чивости системы). При этом достигает максимума и сохраняется постоянным температурный коэффициент прироста колебательной энергии системы, которая увеличивается затем только за счет возрастания амплитуды колебаний. Тогда, зная температуру Дебая и величину теплоемкости при 298 К, можно оценить, каким образом будет изменяться эта величина по мере приближения к температуре плавления.

Принято, что при $T/\theta_D < 1$ необходимо пользоваться уравнением кубической параболы, а при $T/\theta_D > 1$ — уравнением прямой $a + bT$.

При температуре Дебая частота колебаний подавляющего большинства атомов кристалла достигает максимального значения. Очевидно, что ангармонический вклад в теплоемкость при этой температуре еще относительно мал, а электронная составляющая уже пренебрежительно мала в сравнении с гармонической. Следовательно, при температуре Дебая практически не проявляют себя различия химической связи, и выполняется закон Дюлонга и Пти

$$C_V = 3R, \quad (6)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

При низких же и при высоких температурах закон Дюлонга и Пти не выполняется, хотя физические причины отклонений по своей природе различны. Однако как в первом, так и во втором случае существенную роль играют особенности характера химической связи.

Формула Дебая хорошо (в той степени, в которой этого вообще можно требовать от интерполяционной формулы) передает изменение теплоемкости с температурой лишь у ряда тел с простыми кристаллическими решетками — у большинства элементов и у ряда простых соединений. К телам с более сложной структурой она фактически неприменима; это вполне естественно, поскольку у таких тел спектр колебаний чрезвычайно сложен.

В частности, формула Дебая не применима к сильно анизотропным кристаллам, каковыми являются кремний, германий, антимонид индия. Такие кристаллы могут иметь структуру «слоистого» типа (дублетные слои вдоль плоскостей (111) по сравнению с (100) и (110)), и тогда потенциальная энергия взаимодействия атомов внутри каждого из «слоев» значительно превышает энергию связи между различными слоями; в соответствии с этим колебательный спектр будет характеризоваться не одной, а несколькими характеристическими температурами, различными по порядку величины. Закон T^3 для теплоемкости будет иметь при этом место лишь при температурах, малых по сравнению с наименьшей из характеристических температур; отметим, что в промежуточных областях законы изменения теплоемкости $C \sim aT^3$ и $C \sim aT$ соблюдаться не будут. Все выше сказанное справедливо для кристаллов с ковалентным и гетеродес-

мичным типом связи, в частности, для полупроводников, химических соединений, карбидов, нитридов, окислов и т. д.

Сложный колебательный спектр и существование нескольких, а не одной, температур Дебая и могут приводить к сдвиговым фазовым переходам по мартенситному типу, сопровождающимся уплотнением кристаллической решетки и уменьшением степени направленности химической связи.

Как описано выше, при температурной обработке кремния происходят фазовые превращения, связанные с изменением структуры [47, 56]. На это явление указывают изменения параметра решеток кремния, установленные рентгеновскими дифракционными и электронографическими методами. Если принять, что концентрация микрокристалликов новой фазы C_2 составляет несколько процентов, а концентрация атомов, находящихся в решетке типа алмаза, равна C_1 , причем C_1 близко к единице, то такая двухфазная система может рассматриваться в приближении бинарного сплава, в котором C_1 описывает первый компонент, а C_2 — второй. Значит, к такой системе применимы результаты, полученные для бинарных сплавов методом коллективных переменных [64, 65].

Согласно [72, 73], температура фазового перехода

$$T_C = -\frac{1}{k_B} \tilde{V}_2(\bar{k}^*) 4C_1 C_2, \quad (7)$$

где \bar{k}^* — точка первой зоны Бриллюэна, в которой потенциал $\tilde{V}_2(\bar{k}^*)$ имеет абсолютный минимум, k_B — постоянная Больцмана.

Потенциал упорядочения $V_2(\bar{k}^*)$ характеризует отличие взаимодействия пар одноименных ионов и ионов разных сортов. Потенциал

$$\tilde{V}_2(\bar{k}^*) = V_2(\bar{k}^*) - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \frac{\vec{P}_{\bar{k}^*} \vec{E}_{\bar{k}^* \lambda}}{M \omega_{\bar{k}^* \lambda}^2} \quad (8)$$

учитывает перенормировку $V_2(\bar{k}^*)$ за счет фононных колебаний с частотами $\omega_{\bar{k}^* \lambda}^2$ атомов кремния массы M , λ — ветвь фононного спектра, величина $\vec{P}_{\bar{k}^*} \vec{E}_{\bar{k}^* \lambda}$ описывает квадрат силы, действующей на колеблющийся атом кремния.

При расчете температуры T_C фазового превращения в кремнии от решетки типа алмаза к гексагональной решетке, необходимо учитывать, что полная энергия связи в последней наиболее близка к таковой в решетке типа алмаза [66]: $E_{\text{АЛМ}} = -7,8885$ Ру, $E_{\text{ГЕКС}} = -7,8874$ Ру, а их разность $\Delta E = 0,015$ эВ.

Как следует из [66], переход в другие структурные модификации, характеризуемые более высокими энергиями связи атомов,

менее вероятен при низких температурах (сравнимых с температурой Дебая $\theta_D = 625$ К).

Фурье-образ потенциала упорядочения бинарного сплава:

$$V_2(\vec{k}) = \frac{\Omega_0}{16\pi} \sum_{\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \left\{ \left[\omega_1(\vec{k} + \vec{G}) - \omega_2(\vec{k} + \vec{G}) \right] S^*(\vec{G}) S(\vec{G}) \frac{1 - E_H(\vec{k} + \vec{G})}{E(\vec{k} + \vec{G})} + \right. \\ \left. + (Z_1 - Z_2)^2 \frac{4\pi}{\Omega_0 |\vec{k} + \vec{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\vec{k} + \vec{G}|^2}{4\xi}\right) \right\} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} (Z_1 - Z_2)^2 + \\ + \frac{1}{2} (\omega_1^{nc} - \omega_2^{nc}) (Z_1 - Z_2) - \frac{\pi}{4\eta\Omega_0} (Z_1 - Z_2)^2, \quad (9)$$

где \vec{G} — векторы обратной решетки, Ω_0 — атомный объем кремния в решетке типа алмаза, ω_1 и ω_2 — формфакторы псевдопотенциалов кремния в алмазной и гексагональной решетках, $S(\vec{G})$ — структурный фактор решетки типа алмаза, E_H — диэлектрическая функция Хартри, E — диэлектрическая функция с учетом обменно-корреляционных эффектов.

Поскольку $Z_1 = Z_2 = 4$ для кремния, то четыре последние составляющие в (9) исчезают, и мы их не детализируем. Таким образом, для нашего «сплава»:

$$V_2(\vec{k}) = \frac{\Omega_0}{16\pi} \sum_{\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}|^2 |S(\vec{G})|^2 (\omega_1(\vec{k} + \vec{G}) - \omega_2(\vec{k} + \vec{G}))^2 \frac{1 - E_H(\vec{k} + \vec{G})}{E(\vec{k} + \vec{G})}. \quad (10)$$

Учитывая, что атомные объемы в алмазной и гексагональной решетках очень близки [66], используем в качестве $\Omega_0 = a^3/8$, где $a = 5,43704$ Å. Расчет $|\vec{k} + \vec{G}|^2$ и $|S(\vec{G})|^2$ при данных \vec{k} и \vec{G} для структуры типа алмаза осуществляется просто.

Переходим к расчету псевдопотенциалов ω_1 и ω_2 кремния в алмазной и гексагональной решетках [67, 68]:

$$\omega_1 = \frac{U_1}{\Omega_1}, \quad \omega_2 = \frac{U_1}{\Omega_2}, \quad (11)$$

где U_1 — формфактор псевдопотенциала кремния; Ω_1 и Ω_2 — атомные объемы в алмазной и гексагональной решетках.

Для расчета $U_1(\vec{k} + \vec{G}) \equiv U_1(\vec{q})$ используем аналитический псевдопотенциал, предложенный в [67] и хорошо воспроизводящий электронные термы Si^{4+} и максимумы электронных облаков в сравнении с теми, которые используются при помощи волновых функций в приближении Хартри–Фока. Псевдопотенциал [67] в прямом пространстве задается зависимостью:

$$U_1(r) = \frac{2z}{r} e^{-\alpha r} + A r e^{-\alpha r} - \frac{2z}{r} - B e^{-\beta r}, \quad (12)$$

где параметры $A = 399$ ат. ед., $B = 29$ ат. ед., $\alpha = 4,7$ (ат. ед.)⁻¹, $\beta = 4,3$ (ат. ед.)⁻¹.

В обратном пространстве

$$U_1(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} U_1(r) d\vec{r}. \quad (13)$$

Детально рассмотрим вывод вкладов в формфактор псевдопотенциала. Начинаем с первого слагаемого формулы (12):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} \frac{2z}{r} e^{-\alpha r} d\vec{r} &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-iqr \cos \Theta} \frac{2z}{r} e^{-\alpha r} r^2 dr \sin \Theta d\Theta d\varphi = \\ &= \frac{1}{\Omega} 2\pi \int_0^\pi \int_0^\pi e^{-iqr \cos \Theta} 2z e^{-\alpha r} r dr \sin \Theta d\Theta = \frac{1}{\Omega} 2\pi 2z \int_0^\infty \int_{-1}^1 e^{-iqr y} e^{-\alpha r} r dr dy = \frac{8\pi z}{\Omega q} \int_0^\infty \sin qr e^{-\alpha r} dr. \end{aligned}$$

Интеграл в последнем выражении:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-\alpha r} \sin qr dr &= \text{Im} \int_0^\infty e^{-\alpha r} e^{iqr} dr = \text{Im} \int_0^\infty e^{-(\alpha - iq)r} dr = \text{Im} \frac{1}{iq - \alpha} e^{-i(\alpha - iq)r} \Big|_0^\infty = \\ &= \text{Im} \frac{1}{iq - \alpha} = \text{Im} \frac{iq + \alpha}{q^2 + \alpha^2} = \text{Im} \left(\frac{iq}{q^2 + \alpha^2} + \frac{\alpha}{q^2 + \alpha^2} \right) = \frac{q}{q^2 + \alpha^2}. \end{aligned}$$

Значит,

$$\frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} \frac{2z}{r} e^{-\alpha r} dr = \frac{8\pi z}{\Omega(q^2 + \alpha^2)}.$$

Энергия измеряется в Ридбергах (Ry). Наконец, устремляем параметр $\alpha \rightarrow 0$ и получаем окончательный результат для третьего слагаемого:

$$\frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} \frac{2z}{r} e^{-\alpha r} dr = \frac{8\pi z}{\Omega q^2},$$

где z — валентность иона кремния, равная четырем, Ω — объем, занимаемый одним атомом в решетке кремния, $q = |\vec{q}|$ — модуль вектора, определяющего квазиимпульс электрона:

$$\vec{P} = \hbar \vec{q} = \hbar(\vec{k} + \vec{G}),$$

где \vec{k} — волновой вектор из первой зоны Бриллюэна; \vec{G} — вектор обратной решетки.

Рассчитаем далее вклад в формфактор псевдопотенциала вто-

рого слагаемого в (12):

$$\frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} A r e^{-\alpha r} d\vec{r} = \frac{1}{\Omega} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} A 2\pi e^{-iqr \cos \Theta} r e^{-\alpha r} r^2 dr \sin \Theta d\Theta = \frac{4\pi A}{\Omega q} \int_0^{\infty} \sin qre^{-\alpha r} r^2 dr.$$

Далее интеграл:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \sin qre^{-\alpha r} r^2 dr &= \frac{d^2}{d\alpha^2} \int_0^{\infty} \sin qre^{-\alpha r} dr = \frac{d^2}{d\alpha^2} \frac{q}{q^2 + \alpha^2} = \\ &= q \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{d}{d\alpha} (q^2 + \alpha^2)^{-1} \right) = q \frac{d}{d\alpha} \left(-1 (q^2 + \alpha^2)^{-2} 2\alpha \right) = \\ &= -2q \frac{d}{d\alpha} \left(\alpha (q^2 + \alpha^2)^{-2} \right) = -2q \left((q^2 + \alpha^2)^{-2} - \alpha 2 (q^2 + \alpha^2)^{-3} 2\alpha \right) = \\ &= \frac{8\alpha^2 q}{(q^2 + \alpha^2)^3} - \frac{2q}{(q^2 + \alpha^2)^2}. \end{aligned}$$

Окончательно для вклада в формфактор второго слагаемого имеем следующую формулу:

$$\frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} A r e^{-\alpha r} d\vec{r} = \frac{4\pi A}{\Omega} \left(\frac{8\alpha^2}{(q^2 + \alpha^2)^3} - \frac{2}{(q^2 + \alpha^2)^2} \right).$$

Наконец, для последнего вклада в (12) Фурье-преобразование дает следующий результат:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} B e^{-\beta r} dr &= \frac{B}{\Omega} 2\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} e^{-iqr \cos \Theta} e^{-\beta r} r^2 dr \sin \Theta d\Theta = \frac{2\pi B}{\Omega} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} e^{-\beta r} e^{iqry} dr dy = \\ &= \frac{2\pi B}{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-\beta r} \frac{e^{-iqr} - e^{iqr}}{-iqr} r^2 dr = \frac{4\pi B}{\Omega q} \int_0^{\infty} e^{-\beta r} \sin qrr dr = \frac{8\pi B\beta}{\Omega (q^2 + \beta^2)^2}. \end{aligned}$$

Учитывая знаки выражений в формуле (12), получаем расчетную формулу для формфактора псевдопотенциала кремния после несложных преобразований:

$$U_1(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega_0} \left[\frac{8\pi z}{(q^2 + \alpha^2)} + 4\pi A \left(\frac{8\alpha^2}{(q^2 + \alpha^2)^3} - \frac{2}{(q^2 + \alpha^2)^2} \right) - \frac{8\pi z}{q^2} - \frac{8\pi B\beta}{(q^2 + \alpha^2)^2} \right], \quad (14)$$

где вместо импульса рассеяния \vec{q} мы будем подставлять $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}$ в формуле (10).

Диэлектрическая функция Хартри:

$$E_H(\vec{q}) = 1 + \frac{me^2}{4\pi K_F \hbar^2 \eta^2} \left(\frac{1 - \eta^2}{e\xi} \ln \left| \frac{1+r}{1-r} \right| + 1 \right), \quad (15)$$

где $\xi = q/(2K_F)$ — безразмерный импульс передачи, K_F — импульс электрона на уровне Ферми, m — масса электрона, e — заряд электрона, $\hbar = h/(2\pi)$ — постоянная Планка.

Импульс Ферми определяется из модели свободных электронов [69]:

$$K_F = \left(\frac{3\pi^2 r}{\Omega_0} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (16)$$

Функция экранирования, определяемая формулами (15), (16), не учитывает обменно-корреляционных эффектов. Последние учитываются в функции экранирования Пенка [70]:

$$E(\vec{q}) \cong 1 + A(1 + Bq^2)^{-2}, \quad (17)$$

$$A = 10,7, \quad B = 2,43,$$

где A и B такие, что функция $E(\vec{q})$ имеет правильный длинноволновый предел: $\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} E(\vec{q}) = E_0 \approx 11,7$ — диэлектрическая постоянная кремния [79]. Непосредственный численный расчет (15), (17) показывает, что они практически совпадают при больших импульсах передачи \vec{q} . Суммирование в (9) идет по векторам обратной решетки алмаза: $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(l, k, l)$. Уже для первых векторов обратной решетки (111), (200), (311) различие между функциями экранирования небольшое и оно уменьшается с ростом \vec{G} . Зато при малых \vec{q} функция $E_H(\vec{q}) \rightarrow \infty$, а $E(\vec{q}) \rightarrow E_0$. Однако область малых импульсов \vec{q} не используется при суммировании в (9), поэтому выбор $E_H(q)$, применяемый в металлах и сплавах [69, 71], не внесет значительную погрешность в расчет суммы (9) для кристалла. Согласно [72], квазиволновой вектор \vec{k} должен выбираться из первой зоны Бриллюэна, $\vec{k} = \vec{k}^*$, где $V_2(\vec{k}^*)$ имеет абсолютный минимум. В качестве \vec{k}^* для решетки типа алмаза выбирались векторы, которые определяют специальные точки зоны Бриллюэна:

$$\Gamma : \vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0); \quad X : \vec{k} = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0); \quad L : \vec{k} = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

и другие. Непосредственный расчет по формуле (10) указывает на выбор $\vec{k}^* = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$.

Выполним далее расчет фононного вклада в формуле (8). Для этого воспользуемся фононным спектром [72] для кремния. Из [72] следует, что частоты фононных колебаний $\omega_{\vec{k}\lambda}$ следующие:

$$\begin{aligned}\omega_{\vec{k}_1} &= 4,5 \cdot 10^{12} \text{ Гц}; & \omega_{\vec{k}_2} &= 12 \cdot 10^{12} \text{ Гц}; \\ \omega_{\vec{k}_3} &= 12 \cdot 10^{12} \text{ Гц}; & \omega_{\vec{k}_4} &= 14 \cdot 10^{12} \text{ Гц}.\end{aligned}$$

Первые две ветви описывают акустические колебания, две последние — оптические.

При высоких температурах, сравнимых по величине с температурой Дебая, можно воспользоваться квазиклассическими представлениями, согласно которым средний квадрат смещения атома из положения равновесия:

$$\Delta X^2 = \frac{k_B T}{m W^2}, \quad (18)$$

где W — циклическая частота колебаний; T — температура. Формула (18) будет использована в дальнейших расчетах.

Чтобы рассчитать Фурье-образ потенциала упорядочения $\tilde{V}_2(\vec{k}^*)$ по формуле (8), необходимо иметь перенормированный фононами второй член, в котором векторная функция квазиимпульса [72]:

$$\vec{P}_{\vec{k}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \left\{ (\vec{q} - \vec{k}) [V_{11}(\vec{q} - \vec{k}) - V_{22}(\vec{q} - \vec{k})] - (\vec{q} + \vec{k}) [V_{11}(\vec{q} + \vec{k}) - V_{22}(\vec{q} + \vec{k})] \right\}, \quad (19)$$

где \vec{q} — вектора обратной решетки; $V_{i,j}$ — потенциалы межионного взаимодействия.

Последовательный расчет $\vec{P}_{\vec{k}}$ затруднен, так как для этого необходима функция зонной структуры [69].

Здесь предположен квазиклассический вариант решения задачи о расчете числителя второго члена формулы (8). Величина $(\vec{P}_{\vec{k}} \vec{E}_{\vec{k}\lambda})^2$ имеет размерность $(\text{Дж/м})^2 = \text{Н}^2$. Для осциллятора

$$\Delta E = \frac{f \Delta X^2}{2} \quad (20)$$

или

$$\frac{\Delta E}{\Delta X} = \frac{1}{2} f \Delta X \quad (21)$$

— величина средней силы, действующей на расстоянии ΔX . Возведя в квадрат обе части равенства (21), получим, что квазиклассическим аналогом микроскопической величины $(\vec{P}_{\vec{k}} \vec{E}_{\vec{k}\lambda})^2$ будет служить:

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta X}\right)^2 = \frac{1}{4} f^2 \Delta X^2, \quad (22)$$

где f — коэффициент упругости. Далее:

$$\sum_i \left(\frac{\Delta E}{\Delta X_i}\right)^2 = \frac{1}{4} f^2 \sum_i \Delta X_i^2 \quad (23)$$

или

$$\sum_i \left(\frac{\Delta E}{\Delta X_i}\right)^2 = \frac{1}{4} f^2 \frac{k_B T}{m} \sum_i \frac{1}{W_i^2}. \quad (24)$$

Следовательно, динамический вклад в температуру фазового перехода согласно (7), (8):

$$T_{C,W} = -\frac{1}{k_B} \left(-\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \frac{\frac{1}{4} f^2 \frac{k_B T}{m} \sum \frac{1}{W_{\vec{k}\lambda}^2}}{\bar{m} \bar{W}_{\vec{k}\lambda}^2} 4C_1 C_2 \right) = \frac{1}{2} C_1 C_2 \frac{f^2 T}{\bar{m}^2} \sum_{\lambda} \frac{1}{\bar{W}_{\vec{k}\lambda}^4}. \quad (25)$$

Здесь коэффициент упругости

$$f = \frac{1}{2} m W_p^2 \quad (26)$$

определяется массой иона и ионно-плазменной частотой W_p , которая выбирается как предел циклической частоты оптического фонона при $\vec{q} \rightarrow \mathbf{0}$.

В нашем случае:

$$f \cong \frac{1}{2} \times 4,65 \cdot 10^{-26} \text{ кг} \times (16 \cdot 10^{12} \text{ Гц}) \approx 5,953 \frac{\text{кг}}{\text{с}^2}.$$

Положим, в формуле (25) $T = \theta_D = 625 \text{ К}$; $C_2 = 0,05$, $C_1 = 0,95$ — концентрации атомов, находящихся в гексагональной и алмазной решетках соответственно. Такое соотношение вполне разумно, так как параметр решетки изменяется с ростом температуры незначительно.

Рассчитаем сумму:

$$\sum_{\lambda} \frac{1}{\bar{W}_{k\lambda}^4} \cong \left(\frac{1}{(4,5)^4} + \frac{2}{(144)^2} + \frac{2}{(144)^2} + \frac{1}{(196)^2} \right) \cdot 10^{-48} \approx 2,6576 \cdot 10^{-51} \text{ с}^{-4}.$$

Значит вклад в температуру Кюри (25):

$$T_{c,w} \cong \frac{1}{2} \times 0,95 \times 0,05 \times 5,953^2 \times 625 \times \frac{1}{(4,65 \cdot 10^{-26})^2} \times 2,6576 \cdot 10^{-51} \approx 647 \text{ К}.$$

Кроме того, первое слагаемое (8) дает вклад в температуру Кюри: $T_{c,v} \cong 31 \text{ К}$.

Следовательно, температура мартенситного превращения $T_c = T_{c,v} + T_{c,w} \cong 678 \text{ К}$.

Таким образом, расчетное значение температуры мартенситного превращения кремния [74] вполне удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями [35–37].

Впервые мартенситное превращение кремния под воздействием сжимающих нагрузок в интервале 400–700°C в зоне укола алмазным индентором наблюдали [10, 75, 76]. Авторы [75, 76] предложили возможные механизмы мартенситного превращения в кремнии, в частности, образование гексагональной алмазной фазы из кубической путем двойникования. Мартенситное превращение происходит вследствие того, что определенная структура становится термодинамически нестабильной [61]. Оно обычно сопровождается формоизменениями, выражающимися в появлении узких пластин в пределах сжимающейся матрицы. В связи с этим, а также в результате кооперативной бездиффузионной реакции, мартенситное превращение вносит существенный вклад в энергию деформации. Следовательно, для инициирования подобного превращения необходимо приложение больших воздействующих усилий. Подобные усилия мартенситного превращения, обеспечивающие отсутствие диффузионных процессов, можно вызвать двумя путями: ускоренным охлаждением и высокой степенью деформации. Значительное переохлаждение обеспечивает появление довольно мощных воздействующих усилий.

Кристаллографическая теория мартенситного превращения является феноменологической, поскольку она описывает кристаллографию до и после превращения, но отнюдь не пути прохождения последнего. Механизм мартенситного превращения является предметом многих споров, в особенности, для ГЦК–ОЦК-превращения. Многие авторы предлагают механизмы, приводящие к различного вида разложениям деформации превращения, которые могут быть описаны с помощью реакций частичных дислокаций.

Как считают авторы [75, 76], для механизма мартенситного превращения в кремнии наиболее подходящей является модель пересекающихся двойников. Каждый двойник образуется по механиз-

му, основанному на различиях в подвижности частичных дислокаций в кремнии. Это различие обусловлено различием в энергии активации скольжения для ведущих и ведомых частичных дислокаций расщепленной винтовой дислокации, и возрастает при снижении температуры. Согласно этой модели, для прохождения двойникования в кремнии необходимо три составляющих:

- наличие осевого сегмента винтовой дислокации;
- воздействие сдвиговых напряжений на дислокационный сегмент в первичной и пересекаемой плоскости;
- средние температуры.

Известно [77], что даже в бездислокационных монокристаллах кремния обнаружены микродефекты, вызывающие в кристаллической решетке деформацию сжатия:

- дислокационные петли размером до 20 мкм с вектором Бюргера $\mathbf{b} = 1/2 [110]$, залегающие в плоскостях $\{110\}$ и $\{111\}$, иногда декорированные остаточными примесями (*A*-дефекты);
- дефекты, имеющие огранку со сторонами по $[100]$ или $[110]$, образующие соответственно ромбы и квадраты в проекции $\{111\}$. Концентрации этих микродефектов достигают 10 см^{-3} , а их размеры лежат в пределах 15–50 нм (*B*-дефекты);
- в бездислокационных монокристаллах кремния обнаружены макроскопически однородные области с высокой плотностью дефектов (*C*- и *D*-микродефекты). Размеры этих дефектов колеблются в пределах 3–10 нм, концентрация составляет $\sim 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Деформации сжатия в монокристаллах кремния, вызываемые образованием перечисленных дефектов, могут инициировать двойникование и облегчать мартенситное превращение при нагреве и охлаждении. Анализ температурной зависимости структурно-чувствительных свойств, проведенный в настоящем разделе, свидетельствует, что в монокристаллах кремния мартенситное превращение реализуется в интервале температур $\sim 250\text{--}700^\circ\text{C}$. Исходя из характера зависимости свойств при нагреве и охлаждении, в кремнии реализуется прямое и обратное мартенситное превращение. При нагреве и охлаждении наблюдается некоторый гистерезис температурного интервала мартенситного превращения. Приложение напряжений сжатия сужает интервал мартенситного превращения [10, 75, 76], аналогичный эффект наблюдается и при имплантации кремния мышьяком [78]. В работе [10] установлены ориентационные соответствия между кремнием кубическим и гексагональным алмазным: $(011)\|(0001)$ и $(011)\|(1210)$. Плоскостью габитуса является плоскость (511) .

В работе Пироуза с соавторами [75, 76] установлены другие ориентационные соответствия между кубическим и гексагональным алмазным кремнием: $(110)\|(0001)$ и $(001)\|(0110)$, параметр гексагонального кремния $c = 0,6270 \text{ нм}$, $c/a = 1,633$, плоскость габитуса установлена (511) .

Представляет интерес тот факт, что обнаруженные нами заметные

изменения формы дифракционных максимумов кремния при высокотемпературном рентгеноструктурном анализе реализуются в той же плоскости (511), в интервале температур 300–700°C (рис. 14). Следовательно, и в отсутствие значительных напряжений плоскость (511) является плоскостью габитуса мартенсита. Возможно, что образование ромбического кремния происходит через гексагональную метастабильную фазу, а алмазную кубическую фазу можно считать стабильной мартенситной, по аналогии с Ti, Co, Zr [61, 79]. Однако это предположение требует дополнительного подтверждения.

Обобщение результатов исследований структуры особо чистого кремния приводит к выводам, что при нагреве со скоростью не более 5°C/мин в локальных объемах кристалла происходят следующие фазовые превращения: при 250–350°C $\text{Si}_{\text{ГЦК}} \rightarrow \text{Si}_{\text{РОМБ}}$; при 680–700°C $\text{Si}_{\text{РОМБ}} \rightarrow \text{Si}_{\text{ОЦК}}$; при 1150–1200°C $\text{Si}_{\text{ОЦК}} \rightarrow \text{Si}_{\text{ГПУ}}$.

Качество монокристаллического кремния, выращиваемого в настоящее время по современным технологическим режимам, которые не учитывают структурные и фазовые превращения в твердом состоянии, недостаточно удовлетворяет предприятия электронной промышленности. При наличии низкого уровня дефектности и содержания нежелательных примесей, в монокристаллах кремния присутствует большое количество микро- и макрообластей, имеющих высокий уровень напряжений кристаллической решетки, которые оказывают, в конечном итоге, существенное влияние на характеристики изготавливаемых приборов. Эти напряжения развиваются в результате незавершенности полиморфных и структурных превращений, которые реализуются при достаточно высоких скоростях изменения температуры в процессе выращивания монокристаллов.

Подход к выбору легирующих добавок, повышающих термостабильность кремния, основывается на гипотезе о причинах, приводящих к ухудшению его электрофизических свойств после нагрева и охлаждения. Причины, на которые обращается внимание в ряде работ, связываются с образованием дефектов различного типа и соответствующих им термодоноров [80–82]. Однако все эти причины, по нашему мнению, являются вторичными, так как не совсем ясно, почему образуются соответствующие дефекты. На наш взгляд, основной причиной, приводящей к образованию многочисленных дефектов, являются обнаруженные фазовые и структурные превращения в кремнии [34–37, 47, 58, 59], происходящие при нагревании материала. Известно также [8, 9], что при высоких давлениях кремний испытывает полиморфные превращения.

Авторы [83] высказали предположение, что в местах стыка различно ориентированных участков монокристалла кремния при нагреве возникают очаги концентрации напряжений, т. к. имеет место анизотропия теплового расширения, и в этих локальных участках кристалла развиваются высокие давления. В таких очагах высокого давления и происходят структурные превращения, связан-

ные с выделением кремния со структурой белого олова. Образование фазы высокого давления в локализованных участках кристалла кремния приводит к релаксации напряжений, вследствие которой дальнейший рост выделений прекращается. В связи с проведением различных операций, связанных с производством полупроводниковых приборов в результате нагрева и последующего охлаждения оказывается нарушенной монокристалличность кристалла кремния. Это, в свою очередь, и приводит к образованию многочисленных дефектов и термодоноров [80–82], сильно влияющих на окончательные электрофизические свойства изготавливаемых полупроводниковых приборов. Следовательно, намечаются 2 пути повышения термостабильности кремния.

1. Необходимо проведение термической обработки с использованием дополнительно выбранных режимов, которые призваны улучшить потребительские характеристики монокристаллов путем релаксации напряжений, присутствующих в объеме полупроводника. Возможности термической обработки определяются, прежде всего, тем, какие фазовые и структурные превращения реализуются в данной системе в различных интервалах температур, исходя из экспериментальных данных.

2. Введение таких добавок легирующих элементов в кремний, действие которых либо сдвигает температурные интервалы фазовых превращений в область более высоких температур, либо полностью подавляет указанные фазовые превращения при нагреве монокристаллов кремния.

Изучению влияния легирующих элементов на структуру, фазовый состав и свойства полупроводникового кремния, в том числе и после термической обработки в последнее время посвящается большое количество работ [83–85, 86–88].

Исследована температурная зависимость относительного удлинения легированного монокристаллического кремния в области температур 20–1000°C [88]. В качестве объектов исследования использова-

ТАБЛИЦА 5. Положение температурных интервалов отклонения от монотонной зависимости и размер коэффициента линейного расширения в соответствующем интервале.

Легирующий элемент	Температура/Коэффициент линейного расширения, °C/ $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	
	I	II
Al	450/5,0	900/6,0
Cu	450/4,4	900/5,1
Fe	450/4,4	850/5,4
Mg	450/4,5	750/4,7
Zr	500/4,5	850/4,7
Hf	300/4,5; 500/4,0	750/4,4; 850/4,7

ли образцы монокристаллического кремния, выращенного по методу Чохральского, легированные алюминием, медью, железом, магнием, гафнием и цирконием в количестве от $2,0 \cdot 10^{-4}$ до $8,7 \cdot 10^{-2}\%$ ат.

Анализ дилатометрических кривых выявляет наличие двух температурных интервалов, в которых наблюдается отклонение температурной зависимости относительного удлинения кремния от линейного характера. Границы указанных интервалов приведены в табл. 5.

Эти данные хорошо коррелируют с результатами работы [37], в которой рассмотрена температурная зависимость относительного удлинения особо чистого кремния и температурные интервалы немонотонного изменения относительного удлинения образцов, обусловленного фазовыми превращениями.

Следует отметить, что характер дилатометрических кривых кремниевых образцов, легированных Al, Cu, Zr, Hf, Fe, Mg качественно не отличается, но в зависимости от легирования наблюдается смещение границ интервалов I и II, а также изменение размера максимального удлинения (рис. 26). Анализ кривых, приведенных

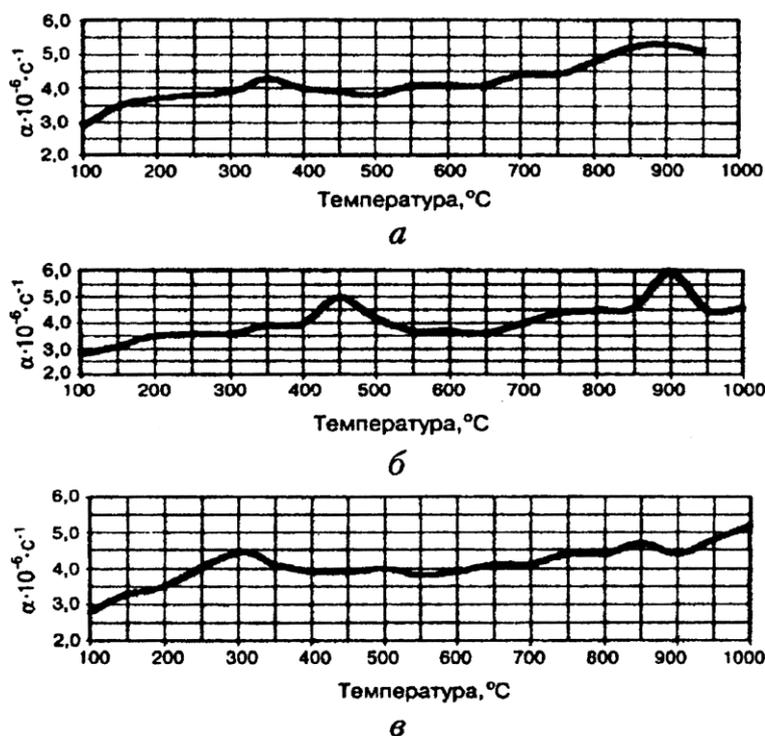


Рис. 26. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения кремния: *a* — БЗП, *б* — легированного алюминием, *в* — легированного гафнием.

на рис. 26 и данных табл. 5 свидетельствует, что минимальные значения прироста коэффициента термического расширения кремния при температурах фазовых превращений обеспечивает легирование гафнием (рис. 26, в). Напротив, максимальный рост коэффициента термического расширения при фазовых превращениях наблюдается при легировании кремния алюминием (рис. 26, б).

Известно [89], что существует корреляция между энергией межатомной связи простых веществ и коэффициентом термического расширения: минимальными значениями коэффициента термического расширения характеризуются вещества (C, Si, W) с максимальной энергией межатомной связи. В связи с этим, авторами настоящей работы с использованием системы неполяризованных ионных радиусов [90] проведен расчет энергии межатомной связи атомов кремния при растворении различных простых веществ (рис. 27).

Ранее аналогичный расчет проведен в [83]. В работе [91] рассчитаны значения энергии связи и зарядовой плотности кремния при микролегировании (от $2,0 \cdot 10^{-4}$ до $8,7 \cdot 10^{-2}\%$ ат.) металлами, а также элементами, у которых при нагреве наблюдается смена типа связи от ковалентной до металлической (B, Sn, Sb, Ge) исходя из минимальных значений межатомных расстояний между взаимодействующими частицами.

Как следует из данных [83], повышение прочности межатомной связи легированного кремния сопровождается уменьшением коэффициента термического расширения. Вещества, легирование

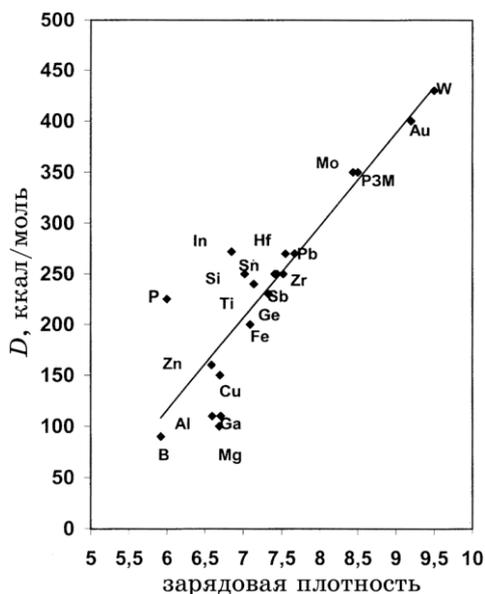


Рис. 27. Взаимосвязь между энергией связи и зарядовой плотностью.

которыми приводит к росту значений энергии межатомной связи кремния, препятствуют развитию структурных и фазовых превращений при нагреве, упрочняя решетку последнего и способствуя его термостабильности.

Анализ кривой (см. рис. 27) показывает, что легирующие элементы, как снижают энергию взаимодействия атомов кремния (Al, Cu, Fe, Mg) так и повышают последнюю (Zr, Hf) [91]. Установлено, что Zr, Hf обеспечивают среди изученных в работе [91] композиций кремний–легирующий элемент наибольшую энергию межатомной связи атомов кремния и минимальные значения прироста коэффициента линейного расширения ($\Delta\alpha = 0,4-0,2$) в сравнении с другими исследованными образцами (при величине погрешности измерения 0,1) (рис. 26, а).

В то же время энергия межатомной связи атомов кремния, легированного алюминием является одной из наименьших из исследованных композиций кремний–металл, а значения скачкообразного изменения коэффициента линейного расширения максимальны ($\Delta\alpha = 1,0-1,5$) [91].

Исследования микроструктуры кремния, легированного алюминием и медью после полного цикла нагрева–охлаждения в камере дилатометра выявляют ярко выраженную блочную (мозаичную) структуру (рис. 28, а, б), которая формируется в процессе структурных и фазовых превращений, сопровождающихся объемными изменениями. При этом размер блоков в кремнии, легированном алюминием, значительно больший, чем у кремния, легированного медью, обеспечивающей большие значения прочности межатомной связи кремния (рис. 28, а, б). Кремний, легированный элементами, понижающими энергию связи атомов кремния (Al, Cu, Mg), после полного цикла термообработки в камере дилатометра утрачивает свою монокристалличность, приобретает блочную структуру. В то же время, микроструктура кремния, легированного гафнием, который повышает энергию взаимодействия атомов кремния и упрочняет решетку последнего, после термической обработки при дила-

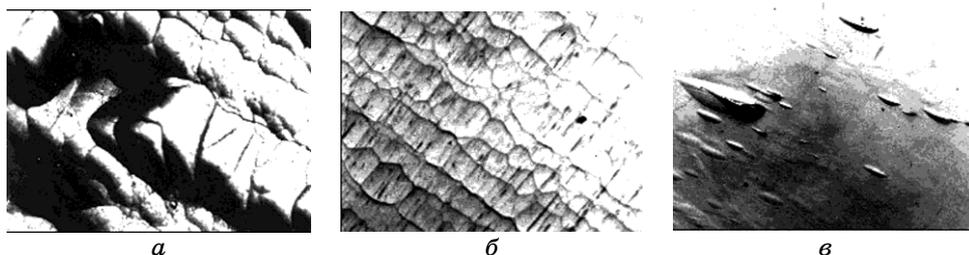


Рис. 28. Микроструктура монокристаллического полупроводникового кремния, легированного: а — алюминием, б — медью, в — гафнием, $\times 500$.

тометрических исследованиях характеризуется малым количеством областей локализованного сдвига (рис. 28, в).

Влияние легирования указанными выше элементами на микротвердость и электрофизические свойства (удельное электросопротивление ρ и время жизни неосновных носителей заряда τ) полупроводникового кремния изучали как в литом, так и в термообработанном состояниях (после полного цикла нагрева–охлаждения в камере дилатометра в интервале температур 20–1000–20°C).

Изменение микротвердости легированного кремния в литом и термически обработанном состояниях приведено на рис. 29. Анализ экспериментальных кривых свидетельствует, что легирование кремния Al, Cu, Zr, Hf, Fe, Mg приводит к резкому изменению микротвердости в термически обработанном состоянии, по сравнению с литым состоянием. В литом состоянии микротвердость легированного кремния изменяется в пределах 7300–7700 МПа, нагрев и охлаждение в камере дилатометра в интервале 20–1000–20°C приводит к расширению интервала изменения микротвердости в пределах 6000–8500 МПа.

Минимальные значения микротвердости наблюдали при легировании железом, максимальные — при легировании медью и цирконием.

Легирование магнием и гафнием приводит к снижению микротвердости до значений, которые соответствуют чистому полупроводниковому кремнию. Такое скачкообразное изменение микротвердости при легировании элементами, расположенными в поряд-

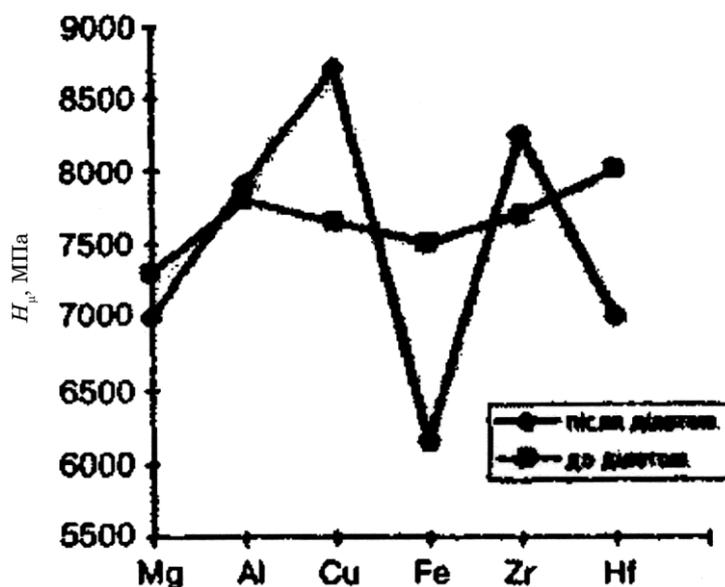


Рис. 29. Изменение микротвердости кремниевых образцов, легированных различными элементами до и после дилатометрических исследований.

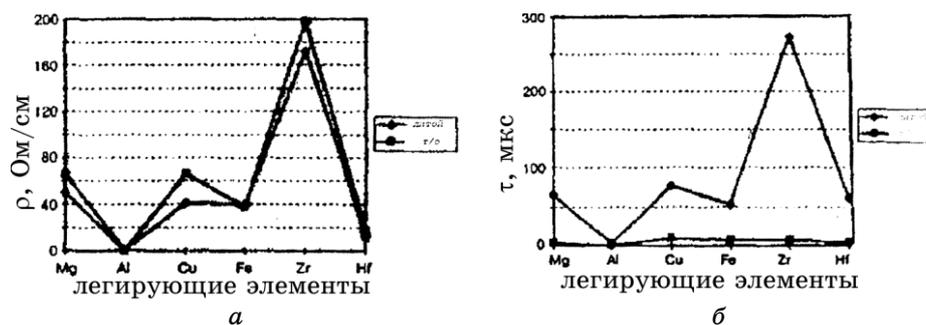


Рис. 30. Изменение удельного электросопротивления (а) и времени жизни неосновных носителей заряда (б) кремниевых образцов при легировании различными элементами в литом и термообработанном состоянии.

ке увеличения энергии межатомного взаимодействия атомов кремния, свидетельствует о разной степени завершенности фазовых и структурных превращений в процессе нагрева–охлаждения.

Изменение удельного электросопротивления (ρ) и времени жизни неосновных носителей заряда (τ) в литом и термически обработанном состояниях показано на рис. 30, а, б, соответственно.

Необходимо отметить, что все исследованные элементы, кроме алюминия, увеличивают удельное электросопротивление как в литом, так и в термически обработанном состоянии.

Максимально увеличивает удельное сопротивление кремния цирконий, элемент, увеличивающий энергию связи атомов кремния. Влияние легирования на время жизни неосновных носителей заряда полупроводникового кремния в литом состоянии (рис. 30, б) аналогично его влиянию на удельное электросопротивление. Обращает на себя внимание тот факт, что термическая обработка в исследуемом интервале температур приводит к резкому падению значений времени жизни неосновных носителей заряда независимо от легирования. Хорошо известно [81], что время жизни неосновных носителей заряда является структурно-чувствительной характеристикой. Дефекты, возникающие в процессе фазовых превращений, приводят к практически полной деградациии времени жизни неосновных носителей заряда (τ) — свойства, являющегося ответственным за качество приборов.

Результаты металлографических и рентгеноструктурных исследований образцов монокристаллического кремния, легированного Sn, B, Ge, Mo, Sn + B, Mo + B в литом состоянии [91] свидетельствуют о фазовых превращениях в кремнии при охлаждении в процессе выращивания монокристалла.

Из анализа микроструктуры (рис. 31) следует, что легирование монокристаллического кремния бором, который понижает энергию

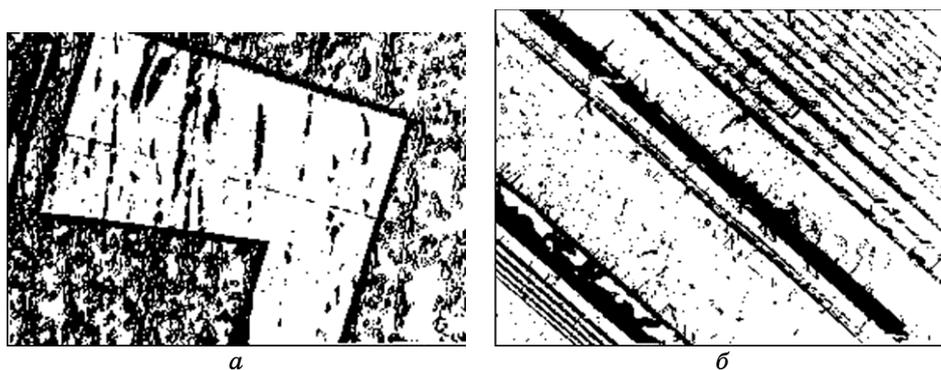


Рис. 31. Микроструктура монокристаллического кремния, легированного бором, *a* — $\times 200$, *б* — $\times 500$.

взаимодействия атомов кремния (см. рис. 27), приводит к образованию двойников. Это, в свою очередь, свидетельствует о фазовых и структурных превращениях, реализующихся в процессе выращивания монокристаллов с различной степенью завершенности.

На рис. 32 представлена микроструктура монокристаллического кремния, комплексно легированного Mo + B.

Наличие полос двойникования свидетельствует о прохождении фазовых и структурных превращений при выращивании монокристалла кремния. Молибден сильно повышает энергию межатомной связи кремния, в то время как бор, наоборот, сильно понижает последнюю (см. рис. 27). Можно предположить, что наличие полос двойникования на рис. 32 является свидетельством доминирующего влияния бора по сравнению с молибденом.

Легирование монокристаллического кремния оловом, несколько повышающим энергию взаимодействия атомов кремния, как видно из микроструктуры, представленной на рис. 33, не вызывает фазовых и структурных превращений в монокристалличе-

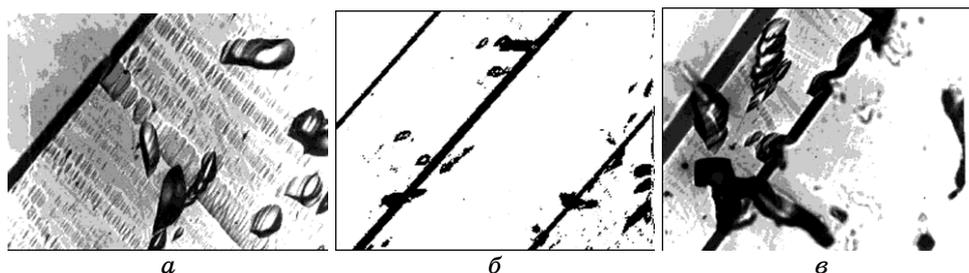


Рис. 32. Микроструктура монокристаллического кремния, легированного Mo + B, *a*, *в* — $\times 500$, *б* — $\times 200$.

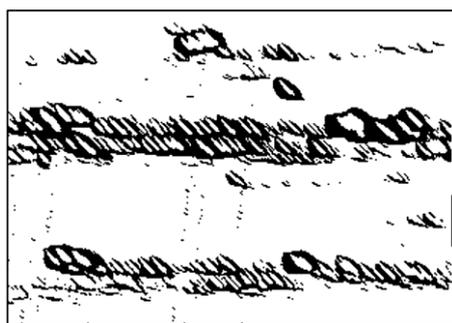


Рис. 33. Микроструктура монокристаллического кремния, легированного оловом, $\times 500$.

ском кремнии; в структуре кремния наблюдаются группы дислокаций; двойники и границы двойникования отсутствуют.

В микроструктуре комплексно легированного Sn + В монокристаллического кремния (рис. 34, *a*, *б*) обнаруживается отсутствие полос двойникования. Однако, следует обратить внимание на области, в которых наблюдается образование отдельных зерен второй фазы. Выделение второй фазы приводит к охрупчиванию матрицы и развитию микротрещин (рис. 34, *б*).

В табл. 6 приведены данные об изменении параметра решетки кремния легированного различными элементами. Анализ данных таблицы свидетельствует, что при легировании отдельными компонентами параметр решетки кремния меняется незначительно. Но при комплексном легировании Sn + В и Mo + В наблюдается значительное уменьшение параметра решетки кремния.

На рис. 35, *a* приведена штрих-диаграмма полупроводникового

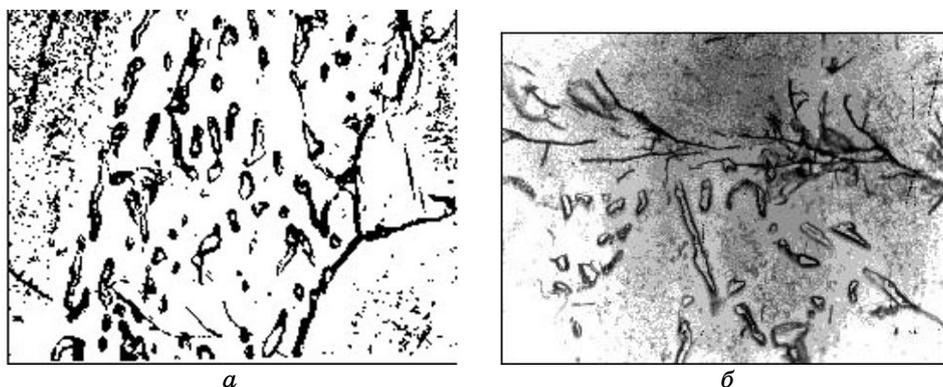


Рис. 34. Микроструктура монокристаллического кремния, легированного Sn + В, *a*, *б* — $\times 500$.

ТАБЛИЦА 6. Данные рентгеноструктурного анализа образцов легированного полупроводникового монокристаллического кремния.

Образец	Положение максимума	Смещение, θ , град	2θ , град	Средн, град	HKL	d , Å	a , Å	$\sin\theta$
Si эталон	34,3	0,7146	136,7146	68,3573	533	0,828676	5,433991	0,92950
Si + B	33,3	0,6938	136,6938	68,3469	533	0,828735	5,434378	0,929435
Si+Gd+Ge	33,85	0,7052	136,7052	68,3226	533	0,828876	5,435303	0,929278
Si + Sn	34,6 35,2	0,72086 0,73333	136,72086 136,7333	68,36083 68,38666	533 533	0,828638	5,43374	0,929544
Si + Sn + B	19,2 19,5 66,3	0,4031 1,38125	137,3922	68,6991	533	0,826229	5,4199	0,931667
Si + Mo + B	30,85	0,7635	136,96146	68,4807	533	0,827969	5,42936	0,93029

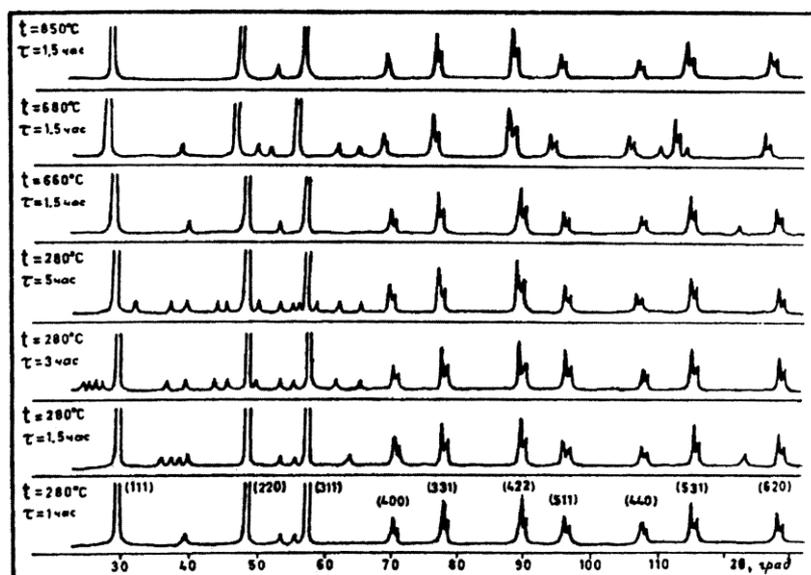
48 мм — 1°

$\text{ctg}\theta = 0.396790$

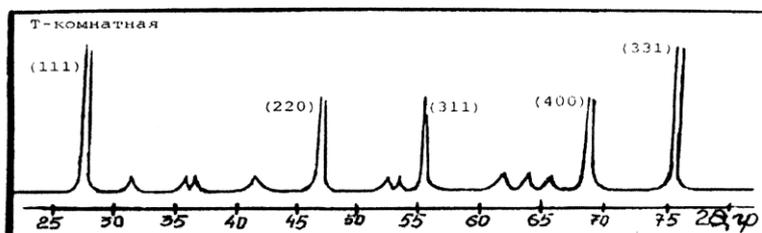
ошибка — $\Delta a = \text{actg}\theta \cdot \Delta\theta = 5,43 \cdot 0,397 \cdot 0,001 = 0,00215 \text{ \AA}$

кремния, полученная высокотемпературным рентгеноструктурным анализом [56]. На дифрактограмме кроме линий, соответствующих алмазному кремнию, присутствуют максимумы, соответствующие новым фазам кремния с ромбической и ОЦК III решеткой [36].

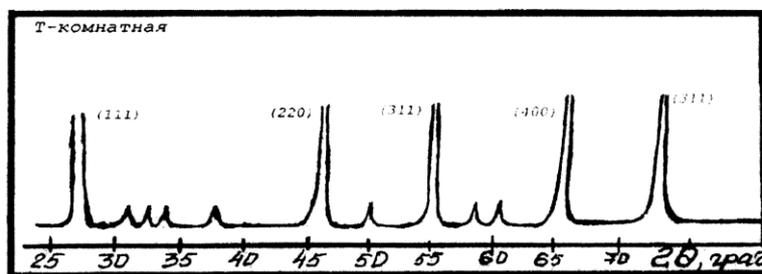
Сопоставление дифрактограмм кремния, легированного Sn + B, представленной на рис. 35, б со штрих-диаграммой, приведенной на



a



б



в

Рис. 35. Штрих-диаграмма полупроводникового кремния, полученная высокотемпературным рентгеноструктурным анализом (а) и штрих-диаграмма кремния, легированного Sn + В (б) и Мо + В (в) при комнатной температуре.

рис. 35, а, свидетельствует о стабилизации высокотемпературных фаз в комплексно легированном кремнии при комнатной температуре. Наблюдается наличие как искаженной (типа β -Sn) высокотемпера-

турной фазы ОЦК III (рефлексы в области углов 40–70), так и наличие ромбической фазы (рефлексы в области углов 30–40).

Наличие высокотемпературных фаз ОЦК III (типа β -Sn) и ромбической, их количество, размер и распределение в объеме монокристаллов, существенным образом повлияет на электрофизические свойства полупроводникового кремния. Создание структуры с различным количественным соотношением фаз позволит регулировать свойства полупроводникового кремния и улучшать качество приборов на его основе.

Обнаруженный феномен фазовых превращений в полупроводниках (Si, Ge, InSb) позволяет более эффективно использовать термообработку для изменения электрофизических свойств микропроцессоров. Изучение влияния температуры и времени выдержки при термообработке кремния БЗП (n -тип, $\rho_{исх} = 2$ кОм·см, $\tau_{исх} = 4500$ мкс) и Чохральского КДБ ($\rho_{исх} = 8,5$ Ом·см, $\tau_{исх} = 25$ мкс) показывает, что температурные зависимости удельного электросопротивления ρ и времени жизни неосновных носителей заряда τ коррелируют с описанными выше зависимостями свойств полупроводников.

Зависимости $\tau/\tau_0 = F(T)$ и $\rho/\rho_0 = F(T)$, полученные через 0,5 ч после термообработки для Si Чохральского КДБ, приведены на рис. 36, а.

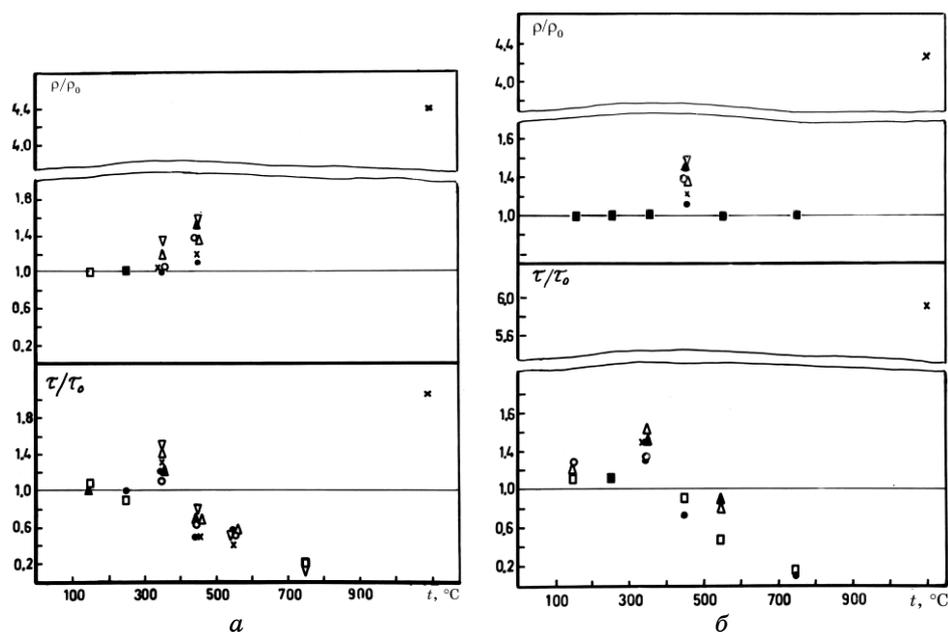


Рис. 36. Зависимости $\tau/\tau_0 = f(T)$ и $\rho/\rho_0 = f(T)$ для Si Чохральского КДБ-10. Продолжительность выдержки при термообработке, ч: ● — 2, ▲ — 5, × — 3, ▲ — 6, ° — 4, ▼ — 10; а — измерения проведены через 0,5 ч после термообработки; б — измерения проведены через 1000 ч.

Анализ данных на рис. 36, *a* свидетельствует, что термообработка в интервале температур 150–250°C не меняет свойства полупроводникового кремния. Термообработка при температуре 350°C приводит к росту ρ и τ при увеличении выдержки до 10 ч на 40%. Дальнейшее повышение температуры до 450°C повышает ρ при увеличении выдержки от 2 до 10 ч на 10–60% соответственно, τ при этом резко падает, уменьшаясь на 50% при выдержке 2–3 ч ($\tau = 0,5\tau_0$), повышаясь с увеличением выдержки до 10 ч до значений $\tau = 0,8\tau_0$. Дальнейшее повышение температуры ведет к возврату ρ к исходным значениям, в то время как τ продолжает с повышением температуры до 750°C падать до значений, близких к $\tau = 0,1\tau_0$. Причем продолжительность изотермической выдержки при 750°C практически не влияет на значения τ . Длительное хранение исследуемых образцов при комнатной температуре (в течение ~ 900–1200 ч) не меняет характер зависимостей $\rho/\rho_0 = F(t)$ и $\tau/\tau_0 = F(T)$ (рис. 36, *б*). Максимальный прирост τ (на 20–60%) наблюдается при температуре 350°C (рис. 36, *б*) при увеличении времени выдержки от 2 до 10 ч, ρ увеличивается в результате термообработки при 450°C с увеличением выдержки от 2 до 10 ч на 10–60%. Время жизни неосновных носителей заряда снижается в результате изотермической выдержки при 450°C в течение 2 ч на 30% и возвращается в исходное состояние после 10 ч выдержки.

С повышением температуры в интервале 550–750°C значения τ продолжают снижаться от $0,4\tau_0$ до $0,1–0,2\tau_0$. Следует отметить, что на характер зависимости $\tau/\tau_0 = F(T)$ в интервале 550–750°C не влияет время изотермической выдержки. Термообработка при 550 и 750°C приводит к возврату ρ к исходным значениям ($\rho/\rho_0 = 1$). Анализ зависимостей $\rho/\rho_0 = F(t)$ и $\tau/\tau_0 = F(T)$ (рис. 36) убедительно свидетельствует, что термообработка является эффективным способом изменения свойств Si Чохральского *p*-типа. Изотермические выдержки при температуре 350°C приводят к росту времени жизни неосновных носителей заряда (τ) от 20 до 60% без изменения ρ , а при температуре 450°C — к росту удельного электросопротивления на 10–60%, τ при этой температуре понижается на 10–30%. Термообработка в области 150–250°C практически не меняет ρ , незначительно (~ 10%) увеличивая τ после длительных выдержек при комнатной температуре; изотермические выдержки в области 500–750°C практически не меняют ρ и резко снижают τ . Выдержка в течение 3 ч при температуре 1100°C приводит к заметному росту $\rho \approx 4,0\rho_0$, причем этот уровень сохраняется в течение длительных выдержек при комнатной температуре (рис. 36). Время жизни неосновных носителей заряда в результате термообработки при 1100°C возрастает до $\tau = 2,0\tau_0$ (рис. 36, *a*) и продолжает расти в процессе вылеживания образцов при комнатной температуре до $\tau = 5,8\tau_0$ (рис. 36).

Характер зависимостей $\rho/\rho_0 = F(t)$ и $\tau/\tau_0 = F(T)$ хорошо коррелирует с температурной зависимостью свойств полупроводникового Si и подтверждает вывод о прямом и обратном мартенситном

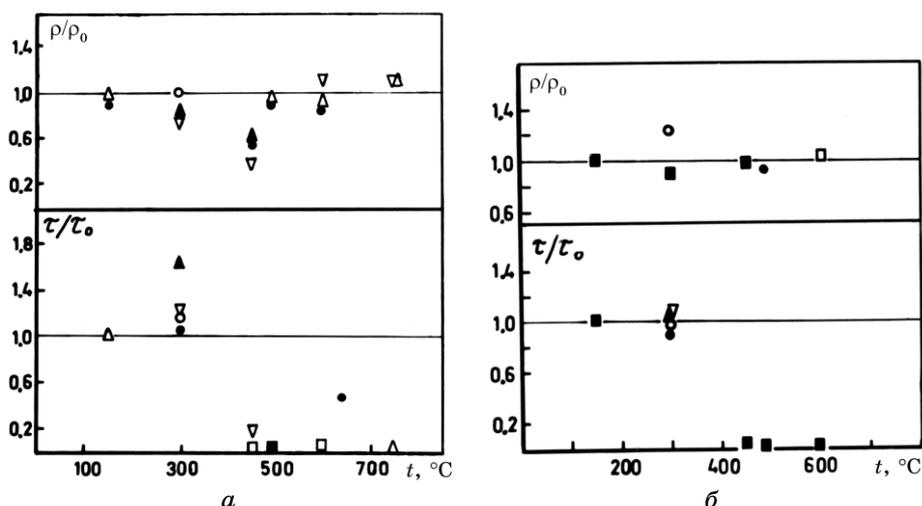


Рис. 37. Зависимость $\tau/\tau_0 = f(T)$ и $\rho/\rho_0 = f(T)$ для Si БЗП. Продолжительность выдержки при термообработке, ч: \bullet — 2, Δ — 5, \times — 3, \blacktriangle — 6, \circ — 4, ∇ — 10; а — измерения проведены через 0,5 ч после термообработки; б — измерения проведены через 1000 ч после термообработки.

превращении в кремнии. Рост τ и ρ в процессе изотермической выдержки свидетельствует, по-видимому, в пользу изотермической природы мартенситного превращения.

Влияние термообработки на электрофизические свойства Si БЗП менее существенно (рис. 37). На рис. 37, а приведены зависимости $\rho/\rho_0 = F(t)$ и $\tau/\tau_0 = F(T)$, построенные по данным, полученным через 0,5 ч после термообработки. Обращает на себя внимание тот факт, что зависимости $\tau/\tau_0 = F(T)$ для Si БЗП и Si Чохральского (рис. 36, а и 37, а) аналогичны: для Si БЗП рост τ в течение изотермической выдержки зафиксирован при температуре 300°C ($\tau = 1,6\tau_0$), затем при 450°C наблюдается резкое падение $\tau \cong 0,1\tau_0$ и сохранение этого уровня τ при повышении температуры термообработки до 750°C, продолжительность изотермической выдержки не оказывает влияния на значения τ . Характер изменения $\rho/\rho_0 = F(t)$ для Si БЗП резко отличается от аналогичной зависимости для Si Чохральского. Термообработка в интервале 300–450°C с увеличением изотермической выдержки ведет к резкому снижению ρ : при температуре 300°C $\rho \cong 0,7\rho_0$, при 450°C $\rho \cong 0,4\rho_0$. В интервале температур 500–750°C наблюдается повышение ρ ($\rho \approx 1,2\rho_0$). Длительное вылеживание исследуемых образцов в течение 900–1200 ч приводит к изменению электрофизических свойств Si БЗП: наблюдается возврат удельного электросопротивления к исходным значениям (рис. 37, а) во всем интервале исследуемых температур, что же касается времени жизни неосновных носителей заряда, то после длительной выдержки

при комнатной температуре (рис. 37, б) влияние термообработки в интервале 150–300°C нивелируется, происходит восстановление исходных свойств; в области же 400–450°C наблюдается резкое падение $\tau \cong 0,1\tau_0$ и сохранение этого уровня до 750°C.

Следовательно, для Si БЗП с целью перераспределения примесных атомов и дефектов может быть рекомендован низкотемпературный отжиг: 150–300°C, обеспечивающий сохранение исходных свойств сколь угодно долго.

Обращает на себя внимание тот факт, что более структурно-чувствительным свойством является время жизни неосновных носителей заряда, чем удельное электросопротивление, τ меняется в результате термообработки более значительно, чем ρ . Аналогичные результаты получены авторами [65], которые установили, что неравномерное распределение микродефектов по сечению бездислокационного монокристалла кремния *p*-типа проводимости заметным образом влияет только на распределение времени жизни неравновесных носителей заряда.

Анализ зависимостей $\tau/\tau_0 = F(T)$ для Si Чохральского и БЗП выявляет температурные интервалы, в пределах которых уровень значений τ различен: в интервале 150–250°C — $\tau \cong \tau_0$; 300–350°C — $\tau = 1,6–1,8\tau_0$; 450–550°C — $\tau = 0,4–0,8\tau_0$ (для Si Чохральского) и $\tau = 0,1–0,2\tau_0$ (для Si БЗП); 750°C — $\tau = 0,1–0,3\tau_0$ (для Si Чохральского); $\tau = 0,1–0,05\tau_0$ (для Si БЗП); 1100°C — $\tau = 2,0–6,0\tau_0$ (для Si Чохральского). Такое изменение электрофизических свойств в различных температурных интервалах подтверждает данные о фазовых превращениях в кремнии и хорошо согласуется с результатами исследования температурных зависимостей других свойств кремния (рис. 4, 5, 11, 12).

Динамика изменения τ в процессе вылеживания исследуемых образцов представлена на рис. 38, а для Si БЗП и 38, б для Si Чохральского.

Из сопоставления рис. 38, а и б следует, что термообработка при температуре 150°C с последующей длительной выдержкой при комнатной температуре не меняет τ ($\tau/\tau_0 = 1$) для Si БЗП и приводит к некоторому увеличению $\tau = 1,3\tau_0$ для Si Чохральского КДБ, по-видимому, за счет легирования В.

Термообработка при температуре 300°C Si БЗП приводит к росту τ ($\tau = 1,2–2,0\tau_0$), но в результате выдержки при комнатной температуре в течение 0,5–5,0 ч τ падает до исходных значений. Время жизни неосновных носителей заряда для Si Чохральского при температуре 350°C возрастает $\tau = 1,6–1,7\tau_0$ и сохраняется в течение 1200 ч при комнатной температуре. Этот факт может свидетельствовать о низкой устойчивости высокотемпературной мартенситной фазы в Si БЗП и стабилизации ее бором в Si Чохральского КДБ. Дальнейшее повышение температуры термообработки до 450–550°C для Si БЗП ведет к повышению τ ($\tau \approx 2,6\tau_0$), но в течение 0,5 ч τ падает до исходных значений, непрерывно уменьшаясь до $\tau = 0,05\tau_0$

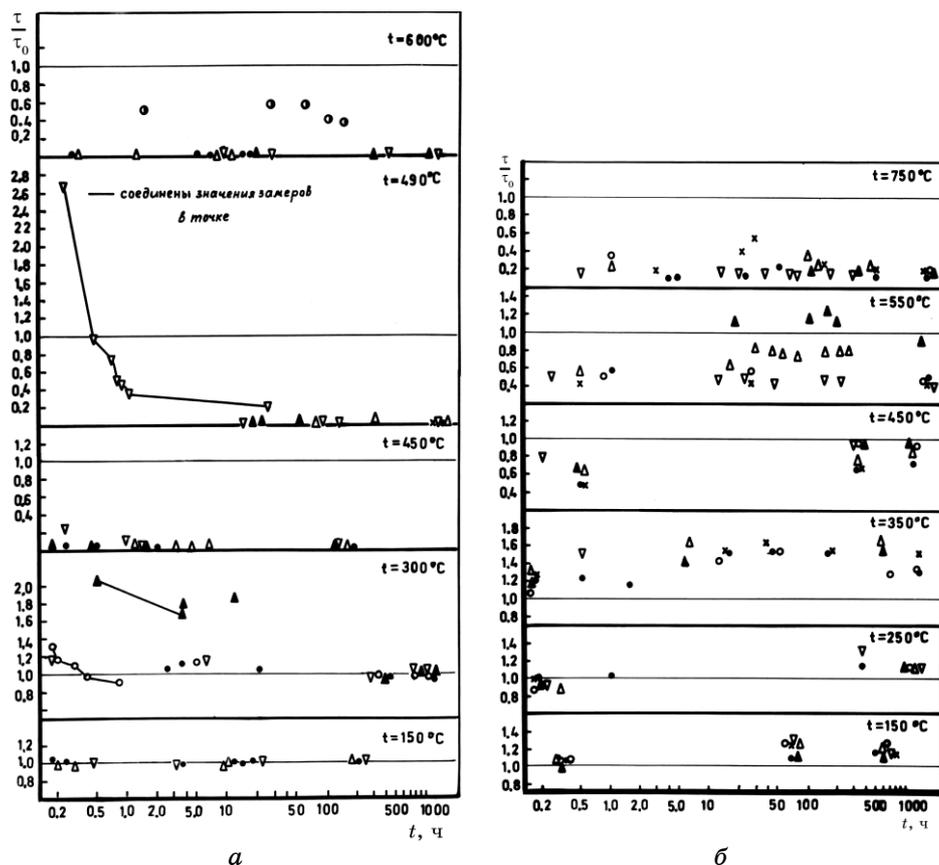


Рис. 38. Изменение $\tau = f(T)$ для Si БЗП (а) и Si Чохральского КДБ-10 (б) в течение 1000 ч при 20°C.

в процессе выдержки при комнатной температуре.

Термообработка Si Чохральского КДБ при 450–550°C приводит к снижению $\tau \cong 0,8-0,4\tau_0$ (в зависимости от времени выдержки), однако эти значения практически не меняются в процессе вылеживания при комнатной температуре, в то время как в Si БЗП падение времени жизни происходит в течение 0,5 ч.

Мартенситное превращение в кремнии приводит к заметным изменениям свойств и искажению кристаллической решетки. На рис. 39 приведено изменение параметра решетки кремния БЗП по линиям (620) и (533) при комнатной температуре после нагрева и охлаждения со скоростью 5,0°C/мин до различных температур: зависимость $a = F(T)$ носит немонотонный характер, и после охлаждения до комнатной температуры параметр значительно отличается от исходного значения. Обращает на себя внимание скачок параметра

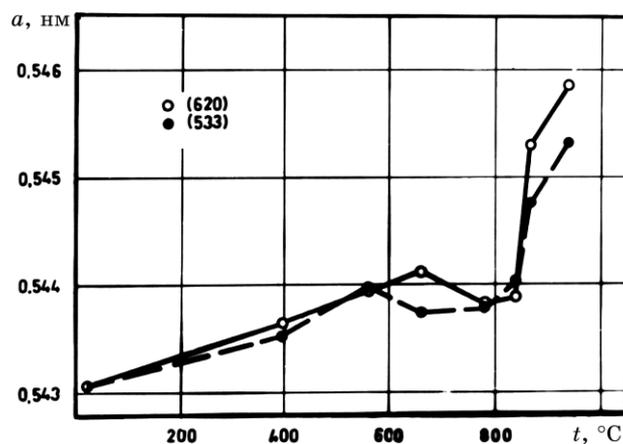


Рис. 39. Изменение параметра решетки Si БЗП после нагрева и охлаждения.

в интервале 400–660°C с максимумом при температуре 560°C, что хорошо согласуется с данными работы [83], авторы которой, описывая образование гексагонального алмазного кремния в интервале 400–700°C, отмечают температуры 500–570°C как оптимальные. Нагрев выше 800°C приводит к значительному росту параметра и искажению решетки кремния при комнатной температуре.

Следовательно, нагрев до определенных температур приводит к необратимым изменениям в структуре кремния, и соответственно, к изменению его свойств, что подтверждается изучением дислокационной и микроструктуры Si БЗП и Si КДБ-10, формирующейся после термообработки при описанных выше температурах. Травление в горячем растворе 3:4:1 HF + CrO₃ + H₂O в течение 10 мин выявляет в исследованных образцах кремния дислокационные ямки и микродефекты, описанные в [81, 92, 93] (рис. 40, а), в то время как

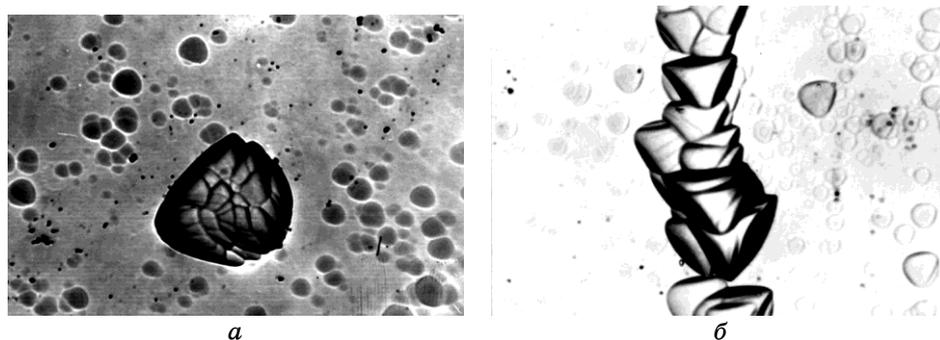


Рис. 40. Фрагменты дислокационной структуры монокристалла Si КДБ-10, $\times 500$.

травление в $\text{HF} + \text{CrO}_3$ (1:1) выявляет, наряду с вышеуказанными деталями структуры, двойники и двойниковые границы (рис. 43, а; 45, б, в). В исходных нетермообработанных образцах кремния КДБ-10 наблюдаются отдельные дислокационные ямки, микродефекты, малоугловые границы в виде скопления дислокаций (рис. 40, а, б), т. е. фрагменты типичной для монокристаллов кремния структуры, описанной в [93, 94].

В соответствии с существующими представлениями элементарные полупроводники (Si, Ge) с решеткой алмаза характеризуются высокими потенциальными барьерами Пайерлса для движения дислокаций, что обусловлено направленностью «жестких» ковалентных связей в этих кристаллах. Напряжение Пайерлса (τ_p) для Si — $2,7 \cdot 10^9$ Па и для Ge — $2,1 \cdot 10^9$ Па, что на несколько порядков выше, чем τ_p для металлов с ГЦК- и ГПУ-решеткой [93].

Энергия активации движения дислокации в Si — $U_g(\tau)$ — находится в пределах 1,8–2,3 эВ. Практически все исследования скорости движения дислокаций в полупроводниках проведены в области температур $T < 0,7T_{пл}$. При более высоких температурах закономерности движения дислокаций могут изменяться. Согласно [93], в кремнии при $\tau = (0,2–5) \cdot 10^7$ Па при температурах $T > 1050^\circ\text{C}$ эффективная энергия активации составляет ~ 4 эВ. В этой температурной области исчезают также стартовые напряжения. Значения подвижности дислокаций в кремнии в области высоких температур ($> 1300^\circ\text{C}$) на порядок превышают значения низкотемпературных измерений [93]. Этот факт может служить дополнительным доказательством смены типа связи и, соответственно, упаковки атомов в кремнии в области высоких температур. В бездислокационных и малодислокационных кристаллах полупроводников дислокации возникают в результате гетерогенного зарождения, в связи с наличием микронеоднородностей, являющихся сильными концентраторами напряжений. Источники зарождения дислокаций могут быть поверхностными (дефекты поверхности образца, ступеньки на поверхности кристалла, когерентные двойниковые границы, окисная пленка) и объемными (мельчайшие частицы выделений или скопления примесных атомов, в частности, кислорода, скопления собственных дефектов решетки — вакансий, междоузельных атомов) [94]. Выращивание объемных кристаллов из расплава сопровождается возникновением внутренних макронапряжений, которые определяют формирование дислокационной структуры в процессе роста. Наибольший вклад в возникновение напряжений при росте кристаллов вносят неоднородное поле температурных деформаций, обуславливающее термоупругие напряжения, фазовые превращения с изменением объема, а также дислокации и примесные неоднородности, вызывающие остаточные напряжения. В реальных условиях выращивания методом Чохральского величина напряжений в кристаллах полупроводников составляет $10^5–10^6$ Па.

Плотность дислокаций в кристаллах полупроводников определяется той термопластической деформацией, которая успела произойти в кристалле в процессе релаксации упругих напряжений.

Уровень упругих напряжений в кристаллах полупроводников при выращивании из расплава в большинстве случаев оказывается значительно выше критических напряжений образования дислокаций при предплавильных температурах. Движение и взаимодействие дислокаций в поле напряжений может приводить к изменению их микро- и макрораспределения в объеме кристалла. В результате в выращенном кристалле могут наблюдаться полосы скольжения, полигональные стенки, ячеистое распределение дислокаций. Формирование того или иного типа фрагментов дислокационной структуры кристалла определяется кинетическими условиями процессов перемещения и взаимодействия дислокаций: температура, уровень напряжений, концентрация легирующих примесей.

Выдержка в течение 4 ч при температуре 150°C приводит к увеличению плотности (рис. 41, *а*) дислокаций в плоскости (111), в плоскости (211) появляются первые пересекающиеся двойники, образованные спиральными двойнивающими дислокациями (рис. 41, *б*).

При увеличении времени выдержки до 6 ч наблюдается упорядоченное расположение дислокационных ямок травления в плоскости (111) (рис. 42, *а*), что очевидно связано с переползанием и поперечным скольжением дислокаций. В плоскости (211) наблюдается малоугловая граница, количество единичных ямок травления значительно меньше, чем в плоскости (111) (рис. 42, *б*).

С повышением температуры термообработки до 250°C наблюдается увеличение количества и размеров двойников (рис. 43, *а*), появляются первые полосы двойникования (рис. 43, *б*). Увеличение времени выдержки при этой температуре ведет к образованию большого количества разного размера пересекающихся двойников (рис. 43, *в*), образованных спиральными двойнивающими дислокациями.

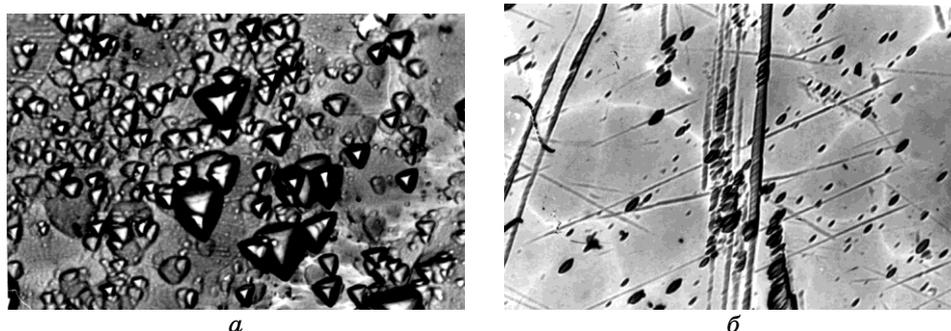


Рис. 41. Дислокационная микроструктура Si КДБ-10 после отжига. Температура отжига 150°C, выдержка 4 ч.

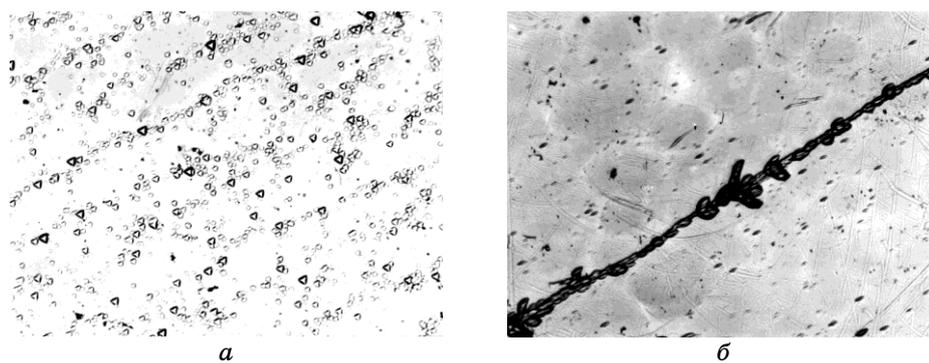


Рис. 42. Дислокационная и микроструктура кремния после отжига, $\times 200$. Температура отжига 160°C , выдержка 6 ч.

При этой температуре образуются первые двойники пластинчатой формы (рис. 43, *г*), количество и размер которых увеличиваются с увеличением продолжительности выдержки.

Дальнейшее повышение температуры термообработки до 350°C со-

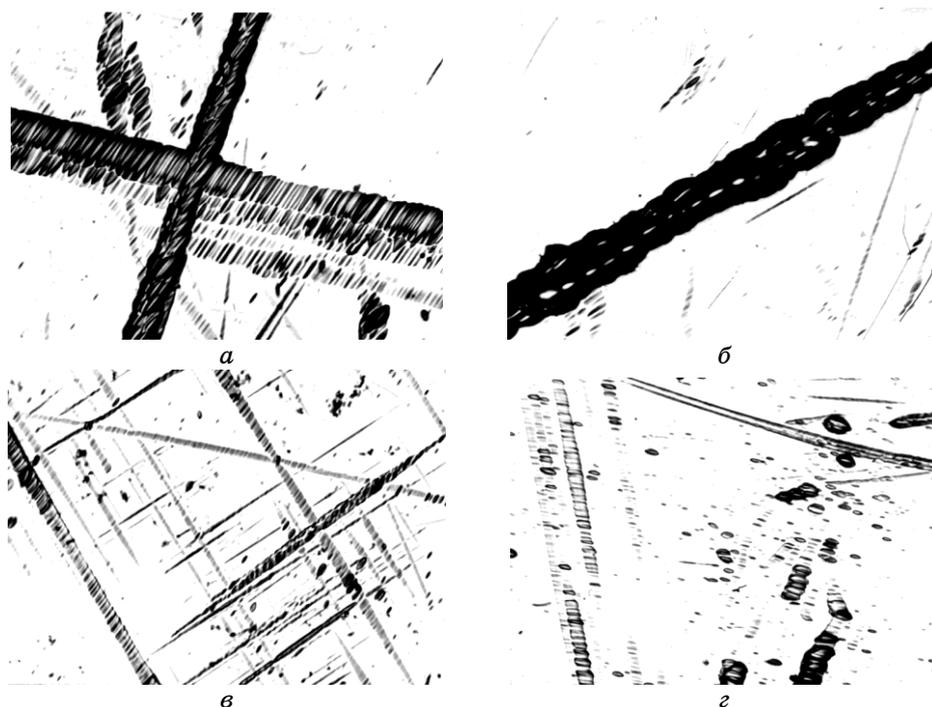


Рис. 43. Двойники и полосы двойникования в кремнии КДБ-10 после отжига. Температура отжига 250°C , выдержка 2 ч; *а, б* — $\times 500$; *в, г* — $\times 200$.

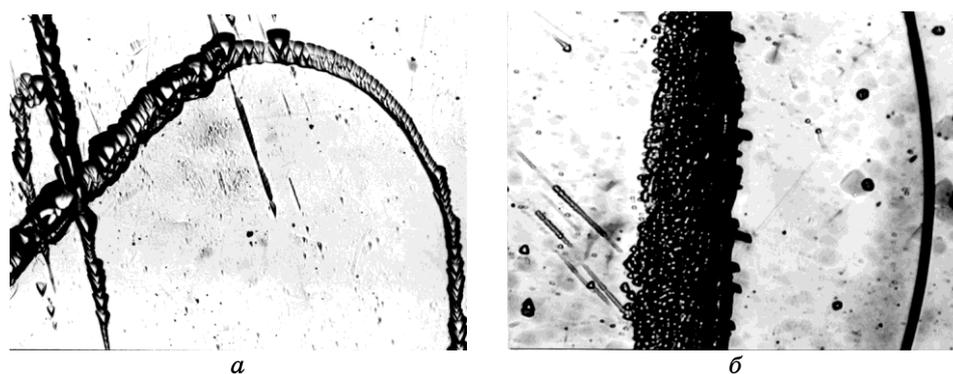


Рис. 44. Двойники и границы двойникования в кремнии КДБ-10 после отжига, $\times 500$. Температура отжига 350°C .

проводится искривлением двойников (рис. 44, *а*) и образованием первых границ двойникования, играющих роль стоков дислокаций, в результате чего плотность дислокаций при наличии границ двойникования резко уменьшается (рис. 44, *б*). Аналогичные картины искривления двойников при повышенных температурах взаимодействия их при пересечении, образование границ двойникования в кристаллах различных веществ при приложении напряжений описаны в [69]. Таким образом, образование двойников в кремнии при термообработке вызвано наличием сдвиговых напряжений и сопровождается в свою очередь развитием упругих напряжений в матрице.

С повышением температуры до $450\text{--}550^\circ\text{C}$ количество и размер двойников с плоской границей раздела увеличивается. В отдельных объемах монокристалла наблюдается фермообразное расположение двойников, что характерно для мартенситной структуры углеродистых сталей [94] (рис. 45, *а*). В этом интервале температур наблюдается переход границ двойникования в высокоугловые границы (рис. 45, *б*). Максимальное количество границ двойникования, пересекающихся под углом 90 и 120° , наблюдается после термообработки при температуре 750°C в течение 10 ч. Наряду с прямолинейными наблюдаются искривленные (рис. 45, *в*) и ступенчатые границы (рис. 45, *г*). Интересно отметить, что на участке ступенчатой границы (рис. 45, *г*) расположение выступов и впадин строго закономерно и соответствует сдвигу разделяемых ею объемов в полярных направлениях. При температуре 750°C образование небольшого количества двойников наблюдается только при малых выдержках наряду с границами двойникования (рис. 45, *д*). При увеличении продолжительности выдержки до 10 ч двойники практически отсутствуют, наблюдается большое количество границ двойникования, по которым происходит разрушение образцов при охлаждении (рис. 45, *е*).

Нагрев до температуры 1100°C приводит к резкому увеличе-

нию плотности дислокаций до уровня, соответствующего деформированному состоянию (рис. 46, *a*), наблюдается ячеистое расположение ямок травления (рис. 46, *б*).

Таким образом, описанное изменение микро- и дислокацион-

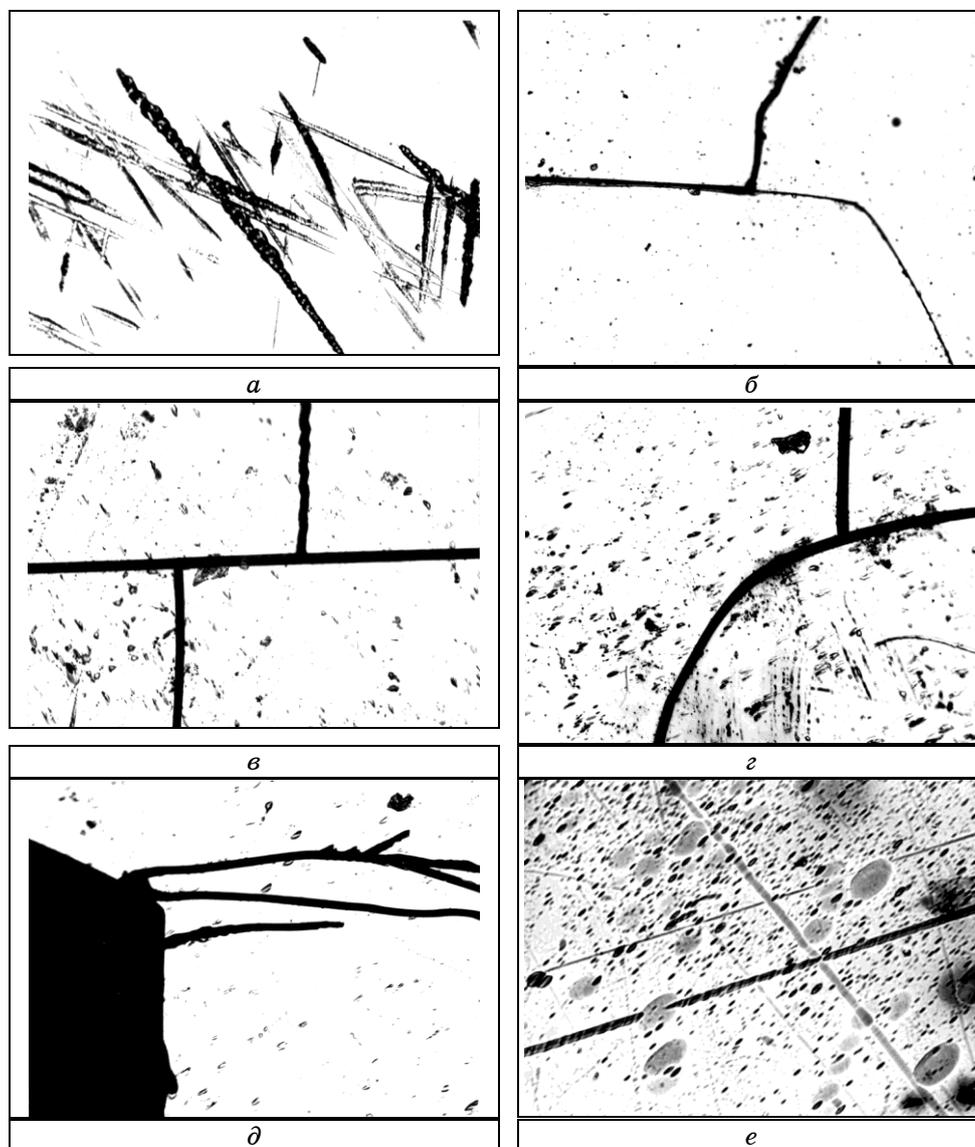


Рис. 45. Двойники и границы двойникования в кремнии КДБ-10 после отжига, $\times 500$: *a, б* — температура отжига 550°C ; *в-д* — температура отжига 750°C ; *в, г, е* — выдержка 10 ч; *д* — выдержка 2ч.

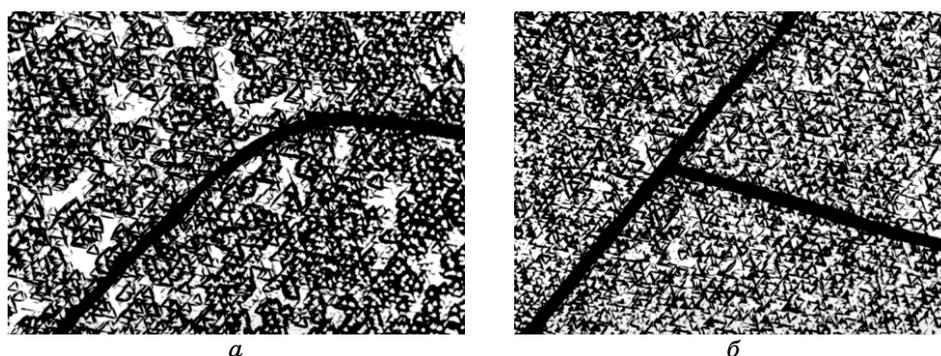


Рис. 46. Дислокационная структура кремния после отжига при 1100°C: *a* — $\times 200$, *б* — $\times 500$.

ной структуры свидетельствует о развитии пластической деформации в процессе термообработки и превращении монокристалла в поликристалл, состоящий из одинаково ориентированных зерен. Структурные изменения в кремнии при термообработке коррелируют с описанными выше результатами высокотемпературного рентгеноструктурного и высокоточного калориметрического анализа и обусловлены сдвиговым превращением, осуществляемым путем двойникования. Многообразие наблюдаемых форм двойников обусловлено, в соответствии с классификацией Николина [79], низкой энергией дефектов упаковки в кремнии.

Двойникование в полупроводниках достаточно подробно описано в литературе [93, 94]. Известно, что алмазоподобные кристаллы, для которых энергия дефектов упаковки мала, легко двойникуются. Причем некоторые авторы без особого обоснования утверждают, что двойники в кристаллах полупроводников преимущественно образуются непосредственно при кристаллизации из расплава [93].

Однако эти же авторы [93] не исключают возможность и деформационного двойникования для случаев выращивания кристаллов в условиях высоких термических напряжений. При двойниковании отдельные области кристалла приобретают новую симметричную по отношению к остальной части кристалла ориентировку, т. е. кристаллическая решетка переориентируется вполне закономерным образом. Решетка внутри двойникового образования является зеркальным отображением решетки в остальной части кристалла. Переворот решетки в новое положение происходит с очень большой скоростью, о чем свидетельствует треск (звуковой сигнал), сопровождающий этот процесс. Двойникование — это последовательное смещение слоев кристалла справа налево параллельно горизонтальной плоскости, которая является плоскостью зеркального отражения. При двойниковании все атомные плоскости должны смещаться друг

относительно друга на одинаковую и очень малую величину.

По способу возникновения двойников различают пять видов их образования:

- 1) срастание при случайном соприкосновении;
- 2) параллельное наложение молекул на зародышевый двойник;
- 3) отложение на готовом большом кристалле молекул в двойниковом положении;
- 4) при переходе из одной модификации в другую;
- 5) под влиянием механических воздействий.

Чем более симметрична структура кристалла, тем менее вероятно образование двойников, у кристаллов низкой симметрии можно наблюдать наиболее разнообразные виды двойникования. Вероятно, именно по причине снижения симметрии решетке при фазовом переходе $\text{Si}_{\text{ГЦК}} \rightarrow \text{Si}_{\text{РОМБ}}$ в образцах кремния, подвергавшихся термообработке в интервале температур 250–550°C, наблюдается образование различных видов двойников. При термообработке в области сосуществования $\text{Si}_{\text{ГЦК}} - \text{Si}_{\text{ОЦК}}$ (750°C) образование двойников практически не происходит.

На процесс двойникования влияют лишь касательные напряжения. Энергия двойниковой границы при двойниковании имеет второстепенное значение. Благодаря сохранению формы кристалла при двойниковании в переходной зоне имеют место сравнительно небольшие искажения. Эта зона имеет структуру, сходную со структурой высокотемпературной модификации, а движение границы двойника имеет сходный характер с движением границы фаз при полиморфном превращении. При замкнутом цикле полиморфных превращений в монокристаллах чистых веществ сохраняется закономерная кристаллографическая ориентировка образующихся зерен высокотемпературной модификации относительно исходного монокристалла и, как следствие, монокристалличность образца при обратном переходе в низкотемпературную модификацию. При этом в микроструктуре происходят изменения, связанные с появлением новых зерен. Зерна имеют практически одну и ту же кристаллографическую ориентацию, и подобный конгломерат при рентгеноструктурном исследовании выявляется как монокристалл, что и наблюдается как при выращивании монокристаллов кремния [94], так и при их термообработке, как показано выше.

Следовательно, образование в монокристаллах кремния двумерных границ и наличие двумерной проводимости, описанной в ряде работ, связано с реализацией сдвиговых фазовых превращений и образованием границ двойникования, имеющих структуру, сходную со структурой высокотемпературной модификации. О справедливости этого заключения свидетельствует тот факт, что области границ двойникования характеризуются значительно большей химической активностью, чем матрица, и при травлении в горячем растворе 3:4:1 $\text{HF} + (\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ настолько растравливаются, что по ним происходит

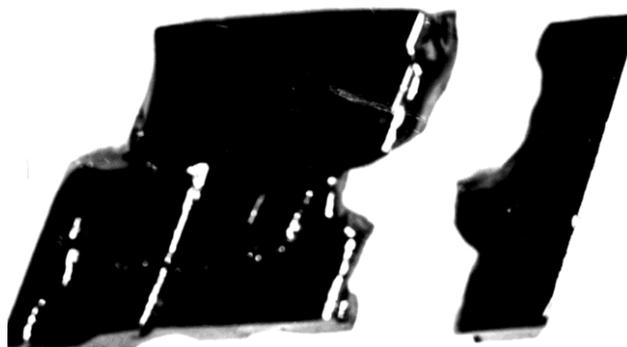


Рис. 47. Границы двойникования и разрушения образца кремния после термической обработки, $\times 12$. Температура отжига 750°C . Травление в горячем растворе $3:4:1 \text{ HF} + \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

самопроизвольное разрушение (развал) образца (рис. 47).

Таким образом, обобщение всех экспериментальных данных позволяет утверждать, что в полупроводниках реализуются сдвиговые (бездиффузионные) и сдвигово-диффузионные фазовые превращения. Долгое время бездиффузионные (мартенситные) превращения рассматривались как чисто механические явления, обусловленные воздействием на высокотемпературную фазу закалочных напряжений. Только в 1948 г. Г. В. Курдюмовым было высказано и развито представление об образовании мартенсита в сталях (и о подобном явлении в других сплавах) как о бездиффузионном фазовом превращении — одном из основных видов превращений в твердых телах.

Наиболее существенная особенность бездиффузионных фазовых превращений — согласованное коллективное перемещение больших групп атомов в процессе роста кристаллов новой фазы. По Курдюмову: «Мартенситные превращения состоят в закономерной перестройке решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межатомные» [61].

Во всех без исключения случаях мартенситных превращений наблюдаются особенности, обусловленные: 1) кооперативным характером перемещения атомов при росте кристалла и 2) протеканием превращения в анизотропной упругой среде. Кристаллы мартенситной фазы возникают и достигают конечных размеров за короткие промежутки времени. Увеличение количества новой фазы происходит главным образом вследствие образования новых кристаллов, хотя в некоторых сплавах наблюдается скачкообразный рост ранее образовавшихся пластин. Кристаллы мартенсита обычно имеют форму двояковыпуклой линзы и являются двойниковыми образованиями с плоскостью двойникования, совпадающей с плоскостью симметрии линзы. Как и в случае двойникования, такая

форма кристаллов мартенсита объясняется влиянием упругих напряжений, возникающих в окружающей матрице в процессе роста кристаллов новой фазы.

Формально аналогия между процессом двойникования и бездиффузионными превращениями настолько правомерна, что многие авторы рассматривают двойникование как особый случай бездиффузионного превращения, при котором структура вещества не изменяется [58, 94]. Двойникование может происходить как с изменением формы, так и без изменения формы (напр., кварц). По аналогии бездиффузионные фазовые превращения можно также разделить на две группы: 1) бездиффузионные фазовые превращения с изменением формы и 2) бездиффузионные фазовые превращения без изменения формы. Превращения с изменением формы — превращения, при которых происходит только первичная макроскопическая деформация; превращения без изменения формы — превращения, при которых происходит только «вторичная» деформация. Следовательно, мартенситные превращения — это бездиффузионные превращения с изменением формы. Бездиффузионные фазовые превращения без изменения формы более вероятны в кристаллах со сложной структурой, в частности, в молекулярных кристаллах. Эти превращения, сохраняя кооперативный характер перемещения атомов, могут не иметь многих черт мартенситных превращений, связанных с изменением формы.

Макроскопический сдвиг, сопровождающий мартенситные превращения, в сочетании с воздействием на растущий кристалл окружающей упругой среды приводит к образованию «упругих» кристаллов мартенсита. Это явление аналогично упругому двойникованию. Рост кристалла мартенсита происходит путем закономерного перемещения атомов в новые положения так, что атомы, бывшие соседними в исходной решетке, остаются соседними и в новой решетке. На поверхности раздела двух фаз одна решетка непрерывно переходит в другую, т. е. существует когерентная связь решеток исходной и новой фаз. С увеличением размеров кристалла увеличиваются упругие напряжения на границе двух фаз, которые, в конце концов, могут привести к пластической деформации, а, следовательно, и к нарушению когерентности между обеими решетками и изменению характера роста кристалла.

Упругое изменение размеров кристалла может наблюдаться и при приложении сжимающих и растягивающих напряжений.

Так же, как и появление двойников, образование кристаллов мартенсита может быть вызвано приложением механических напряжений к исходной фазе. Посредством деформации удастся провести превращение на 100%.

Образование мартенситного кристалла ведет не только к изменению типа кристаллической решетки, но и к одновременной пластической деформации, возникающей вследствие скольжения или

двойникования. Такая дополнительная (аккомодационная) деформация, являющаяся неотъемлемой частью механизма мартенситного превращения, обеспечивает минимум энергии упругих искажений на инвариантной поверхности раздела фаз.

Описанные выше структурные изменения при отжиге образцов монокристаллического кремния свидетельствуют о развитии пластической деформации в процессе отжига и ускоренного охлаждения, обусловленной сдвиговыми и сдвигово-диффузионными фазовыми превращениями с изменением объема. Этот вывод подтверждается исследованием строения изломов исходных и термообработанных образцов.

На рис. 48, *а*, *б* представлена картина излома образца монокристаллического кремния, иллюстрирующая типичный «стекловидный» скол, характерный для хрупких материалов. На рис. 48, *б* отчетливо наблюдаются так называемые язычки, представляющие собой очень тонкие отщепления материала. Эти отщепления имеют четко выраженные кристаллографические направления. Обычно такие детали рельефа обусловлены сколом вдоль микродвойников, образованных пластической деформацией в вершине главной распространяющейся трещины.

Излом термообработанных при температуре 350°C образцов имеет типичный для скола ручьи́стый узор (рис. 49, *а*). Ручьи́стые узоры представляют собой ступеньки между различными локальными фасетками скола одной и той же общей плоскости скола. Внутри ступенек скола наблюдаются микродвойники (как первичные, так и вторичные). Наблюдается разворот первичных микродвойников (рис. 49, *б*), что характерно для повышенных температур.

Излом образцов, термообработанных при температуре 550°C, иллюстрирует пакеты двойников, пересекаемых ручьи́стым узором (рис. 50, *а*, *б*). Увеличение времени выдержки до 10 ч при-

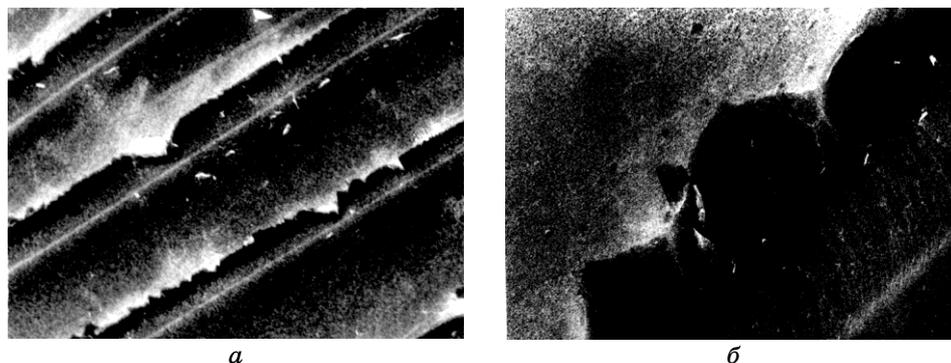


Рис. 48. Скол монокристаллического образца кремния (РЭМ): *а* — $\times 300$, *б* — $\times 3000$.

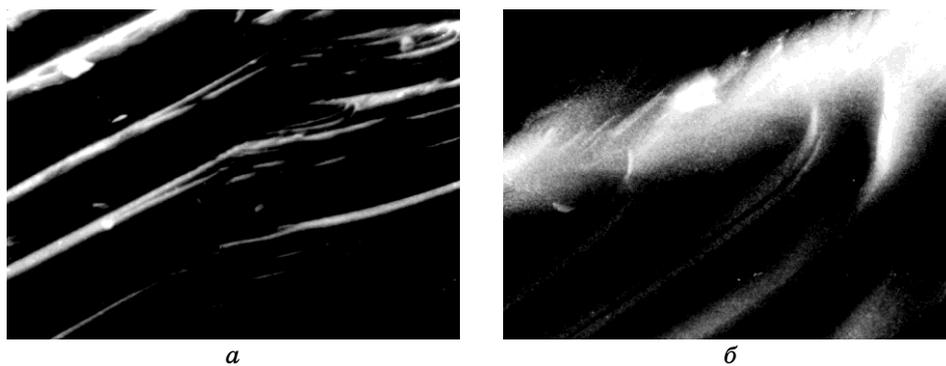


Рис. 49. Микродвойники и ручьистый узор в изломе образца кремния (РЭМ); температура отжига 350°C; *a* — $\times 300$, *б* — $\times 3000$.

водит к формированию четко выраженного ручьистого излома с микродвойниками внутри ступенек скола (рис. 50, *з*).

После отжига при температуре 750°C в изломе образца наблюда-

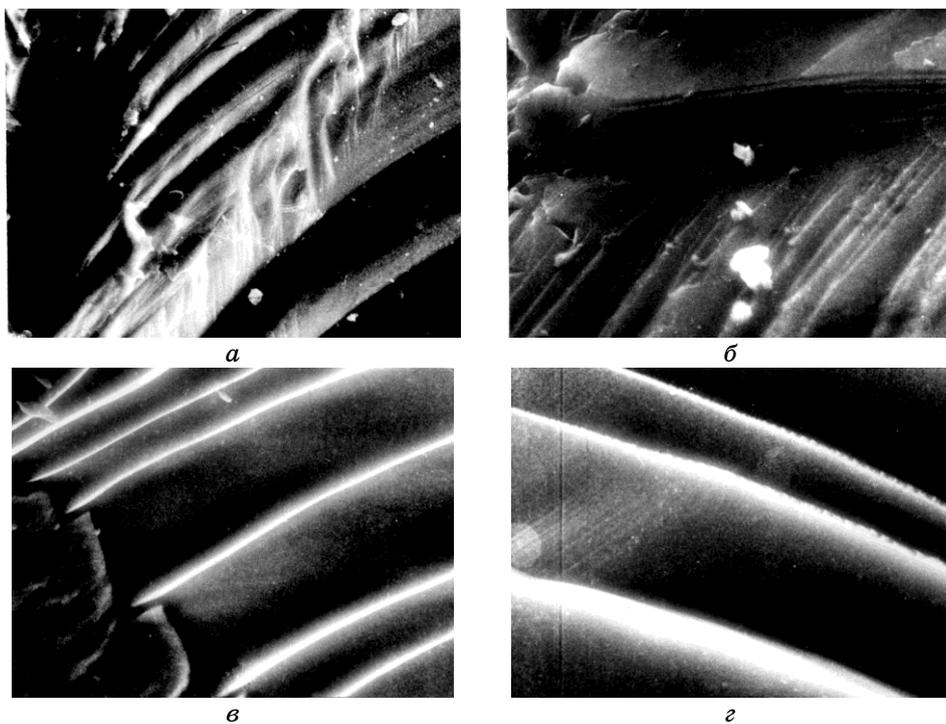


Рис. 50. Микродвойники и ручьистый узор в изломе образца кремния: *a, б* — 2 ч; *в, г* — 10 ч; *a, в* — $\times 300$; *б, г* — $\times 3000$. Температура отжига 550°C.

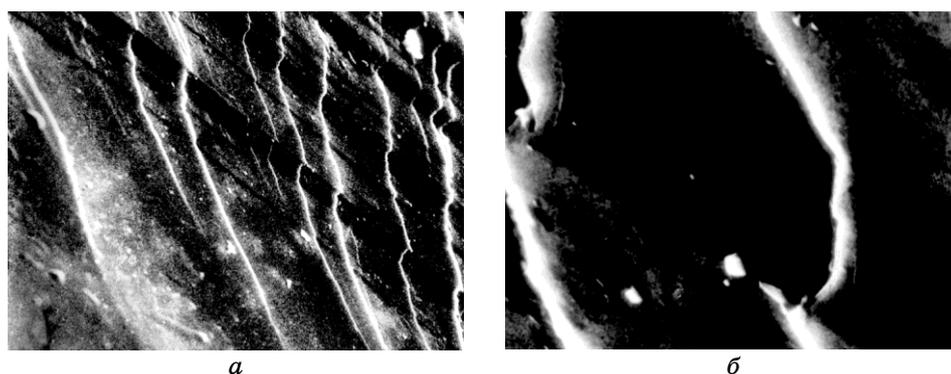


Рис. 51. Ручьистый узор и полосы двойникования в изломе образца кремния: *a* — $\times 300$; *б* — $\times 545$. Температура отжига 750°C .

ются полосы и границы двойникования и пересекающий их ручьистый излом (рис. 51).

Излом образца, отожженного при температуре 1100°C , также выявляет двойники, как первичные, так и вторичные, располагающиеся внутри ступенек скола (рис. 52, *a, в*) и типичный для металлов ручьистый излом (рис. 52, *a, б*).

Таким образом, картины скола и термообработанных образцов кремния убедительно свидетельствуют о развитии пластической деформации в процессе нагрева и охлаждения, обусловленной сдвиговыми фазовыми превращениями, реализующимися двойникованием. По существующей современной классификации эти превращения отнесены к мартенситным.

Развиваемые представления о сдвиговых фазовых превращениях в полупроводниковом кремнии обусловили подход к выбору, при котором необходимо руководствоваться следующими положениями:

- а) изотермические выдержки при термической обработке следует осуществлять в области субкритических температур;
- б) термическую обработку проводить в инертной среде.

Важнейшими характеристиками полупроводниковых материалов являются удельное сопротивление ($УЭС$) и время жизни неосновных носителей заряда (τ), которые могут изменяться в зависимости от степени совершенства кристаллической структуры полупроводника, наличия атомов-примесей и их размещения в атомной решетке данного материала. Кроме того, именно эти характеристики (их определенные значения и стабильность в заданном интервале температур) интересуют в первую очередь потребителей.

Разработке оптимальных режимов термической обработки, которые позволяют существенно улучшить электрофизические характеристики годного материала путем гомогенизации его структуры,

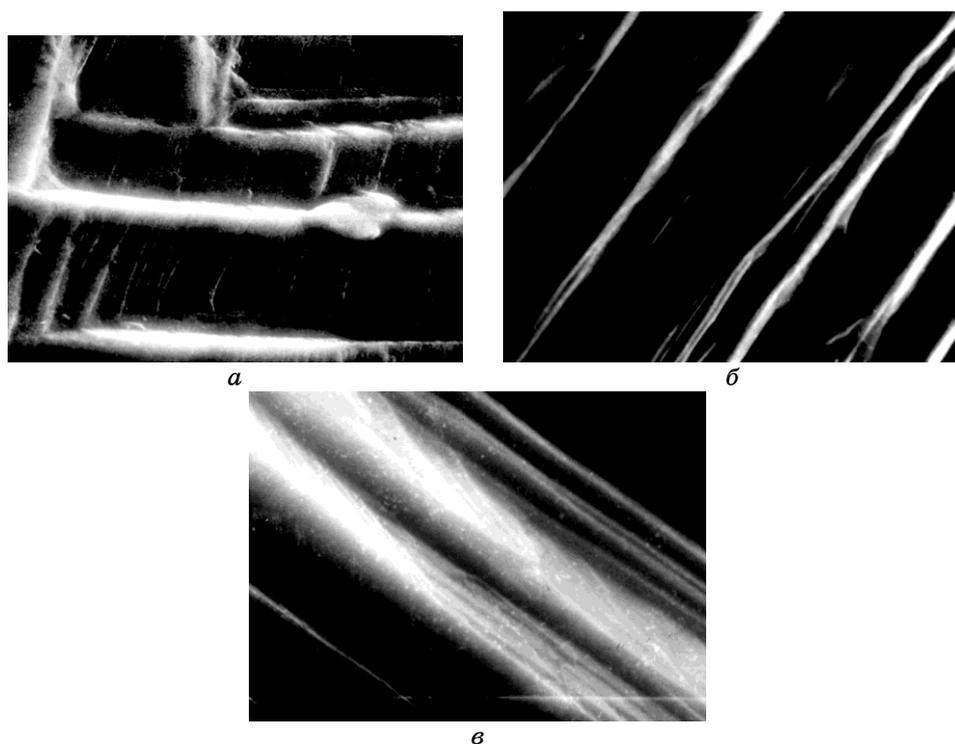


Рис. 52. Ручьистый узор и полосы двойникования в изломе образца кремния *a* — $\times 300$; *б* — $\times 781$; *в* — $\times 3000$. Температура отжига 1100°C .

посвящены работы [86, 87]. В качестве исследуемого полупроводникового материала использовали пластины, которые изготавливали по обычной технологии, используемой при производстве высоковольтных биполярных транзисторов из бездислокационных монокристаллов кремния БЗП. Температуры отжига выбирали с учетом температурных интервалов фазовых и структурных превращений в кремнии. В качестве контролирующих параметров выбраны удельное электросопротивление и время жизни неравновесных носителей заряда, а также среднее квадратическое отклонение удельного электросопротивления от среднего (σ_p) по поверхности пластины (которое может быть рассмотрено как характеристика степени гомогенизации полупроводникового кристалла), для чего замеры УЭС проводили по шаблону в 13-ти различных точках пластины.

Изотермические выдержки выбирали в пределах соответствующих температурных интервалов фазовых или структурных превращений, при минимальных скоростях нагрева и охлаждения. Термообработку пластин кремния осуществляли в различных средах (в сухом кислороде, воздухе и азоте). Наилучшие результаты

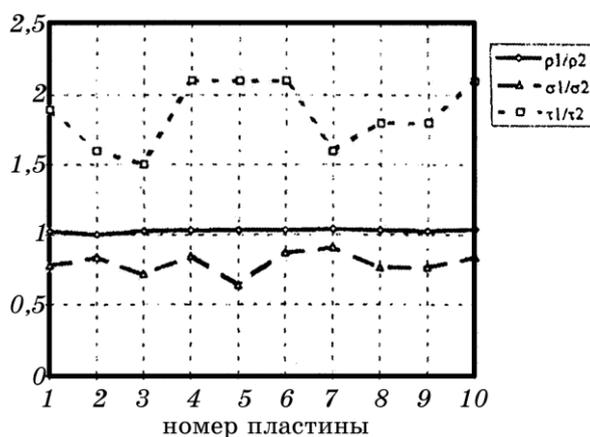


Рис. 53. Изотермические выдержки осуществляли при нагреве образцов. Охлаждение плавное со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$: ρ_1 , τ_1 , σ_1 — до термообработки; ρ_2 , τ_2 , σ_2 — после термообработки.

получены при отжиге пластин в среде азота.

Анализ данных, полученных в результате проведенных исследований, показал, что опробованные режимы термообработки значительно увеличивают время жизни неравновесных носителей заряда (в 4–5 раз). Удельное электросопротивление практически не изменяется (что указывает на сохранение алмазной структуры полупроводникового кремния), но в тоже время среднеквадратический разброс УЭС по пластинам существенно снижался (в 1,5–2 раза), таким образом, очевидно, что степень гомогенизации структуры отожженных пластин по сравнению с исходными возрастает (рис. 53, 54).

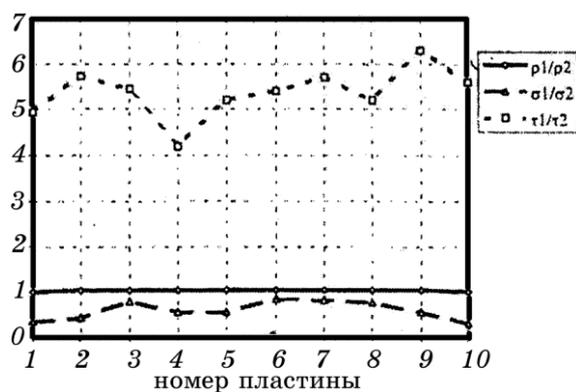


Рис. 54. Изотермические выдержки осуществляли как при нагреве, так и при охлаждении образцов: ρ_1 , τ_1 , σ_1 — до термообработки; ρ_2 , τ_2 , σ_2 — после термообработки.

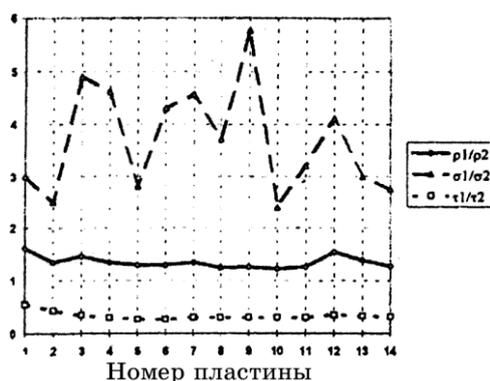


Рис. 55. Изотермические выдержки осуществляли как при нагреве, так и при охлаждении за пределами интервалов фазовых и структурных превращений: ρ_1 , τ_1 , σ_1 — до термообработки; ρ_2 , τ_2 , σ_2 — после термообработки.

В тоже время дополнительные исследования, проведенные на контрольных пластинах по режимам с использованием изотермических выдержек при температурах, располагающихся за пределами аномальных температурных интервалов, показали явное ухудшение контролируемых электрофизических параметров исходного кремния (рис. 55).

Результаты этих исследований были опробованы в заводских условиях при производстве мощных полупроводниковых транзисторов типа КТ 846. процент выхода годных приборов был на 15–20% выше на пластинах, прошедших термообработку, чем на пластинах, на которых термообработка не проводилась.

Исследования микроструктуры пластин после полного цикла термообработки выявляют четкую блочную структуру [86], которая является результатом фазовых превращений. Аналогичные микрокартины наблюдаются при нагреве–охлаждении в интервале температур 20–1000–20°C образцов монокристаллического кремния, выращенного по методу Чохральского и легированного элементами, понижающими (Fe, Cu, Al, Mg) энергию взаимодействия атомов кремния [88, 91].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Нестеренко, К. И Узлов, В. З. Куцова и др., *Изв. АН СССР, Металлы*, № 2: 192 (1988).
2. Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, К. И Узлов, М. Г. Ковальчук, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 9: 33 (1988).
3. В. М. Глазов, В. С. Земсков, *Физико-химические основы легирования полупроводников* (Москва: Наука: 1967).
4. *Кремний: Сб. ст.* (Пер. с англ. под ред. Д. Н. Петрова) (Москва: Изд.

- иностр. лит.: 1960).
5. В. Н. Лозовский, А. И. Ундянская, *Тр. Новочеркасского политехн. ин-та* (1967), с. 54.
 6. F. A. Trumbore, *Bell. Syst. Tech. J.*, **39**: 205 (1960).
 7. H. Sprenger, *Metal*, **5**: 1–6 (1995).
 8. Е. Ю. Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении: Справочник в 2 книгах* (Москва: Металлургия: 1988).
 9. Е. Ю. Тонков, *Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении* (Москва: Металлургия: 1979).
 10. V. G. Eremenko and V. I. Nikitenko, *Phys. Stat. Soc. A*, **14**: 317 (1972).
 11. В. В. Копаев, Ю. В. Копаев, С. Н. Молотков, *Микроэлектроника*, **12**, вып. 4: 499 (1983).
 12. Г. Г. Громов, В. В. Копаев, Ю. В. Копаев, К. В. Руденко, *Письма в ЖТФ*, **46**, № 3: 119 (1987).
 13. Г. Г. Громов, К. В. Руденко, В. Б. Уфимцев, *ЖТФ*, **56**, № 10: 1998 (1986).
 14. К. В. Руденко, Г. Г. Громов, С. В. Жук, *ФТП*, **21**, вып. 8: 1482 (1987).
 15. К. В. Руденко, Г. Г. Громов, С. В. Жук, *ФТП*, **21**, вып. 10: 1750 (1987).
 16. Г. Г. Громов, К. В. Руденко, В. Б. Уфимцев, *Письма в ЖТФ*, **13**, вып. 16: 998 (1987).
 17. Г. Г. Громов, К. В. Руденко, А. Вернер и др., *ЖТФ*, **58**, вып. 8: 1541 (1988).
 18. Ю. В. Копаев, В. В. Меняйленко, С. Н. Молотков, *Письма в ЖТФ*, **11**, вып. 4: 241 (1985).
 19. Ю. В. Копаев, В. В. Меняйленко, С. Н. Молотков, *ФТТ*, **27**, вып. 4: 3288 (1985).
 20. А. М. Нестеренко, О. В. Снитко, *Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников* (Киев: Наук. думка: 1983).
 21. А. М. Нестеренко, В. Г. Ляпин, *Фазовые переходы на свободных гранях и межфазных границах в полупроводниках* (Киев: Наук. думка: 1990).
 22. П. Дебай, *Успехи физ. наук*, **21**: 120 (1939).
 23. Я. И. Френкель, *Тепловое движение в твердых и жидких телах и теория плавления* (Москва: ВСНПТО: 1936), вып. 10.
 24. Я. И. Френкель, *Теория твердых и жидких тел* (Москва–Ленинград: ГТТИ: 1938).
 25. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Москва–Ленинград: Изд-во АН СССР: 1944).
 26. А. Ф. Иоффе, *Юбилейный сборник АН СССР* (Москва: Изд-во АН СССР: 1957), ч. 1, с. 305.
 27. А. Ф. Иоффе, *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **15**: 477 (1951).
 28. А. Ф. Иоффе, *Физика полупроводников* (Москва–Ленинград: Изд-во АН СССР: 1957).
 29. А. Р. Регель, В. М. Глазов, *Периодический закон и физические свойства электронных расплавов* (Москва: Наука: 1978).
 30. А. Ф. Иоффе, *ЖТФ*, **27**, № 6: 1153 (1957).
 31. А. Р. Регель, *Исследования по электронной проводимости жидкостей* (Автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук) (Ленинград: 1956), 40 с.
 32. А. Р. Регель, В. М. Глазов, *Физические свойства электронных расплавов* (Москва: Наука: 1980).
 33. В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, С. Ф. Сиротюк, *Ч. 1: Металлические расплавы: Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы* (Москва:

- ЦНИИ «Электроника»: 1987), вып. 6, с. 1310.
34. Ю. Н. Таран, Н. М. Кочегура, В. З. Куцова и др., *Докл. АН СССР*, **305**, № 4: 865 (1989).
 35. Ю. Н. Таран, В. З. Куцова и др., *Доклады АН УССР, сер. А*, № 7: 81 (1987).
 36. В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, В. З. Куцова и др., *Электронная техника*, № 11: (1990).
 37. Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, К. И. Узлов, Э. С. Фалькевич, Б. А. Шкляр, *АН СССР*, № 4: 5 (1989).
 38. F. Helmut, *Wolf Silicon Semiconductors Data Signetics* (Card № 69-16047) (London).
 39. В. П. Жузе, С. Н. Николаев, *ЖТФ*, **23**, № 5: 913 (1953).
 40. В. М. Глазов, А. А. Айвазов, В. Б. Кольцов, *ФТП*, **14**, № 8: 1532 (1980).
 41. В. Б. Кольцов, В. А. Курбатов, Ю. И. Селин, А. М. Умаров, *Заводская лаборатория*, **52**, № 4: 433 (1986).
 42. Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Б. М. Рудь, *Силициды* (Москва: Металлургия: 1974).
 43. А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников* (Москва: Наука: 1978).
 44. G. C. Rybiki and P. Piruoz, *Indentation of Plasticity and Fracture in Silicon: NASA Technical Papers*, 1 (1988).
 45. R. Behtensmeier, M. Brede, P. Haasen, *Scripta Met.*, **21**, No. 11: 1581 (1987).
 46. Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Library of Congress)*.
 47. Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, А. М. Нестеренко, К. И. Узлов, *Докл. АН Украины*, № 4: 76 (1991).
 48. В. М. Глазов, В. Б. Лазарев, В. В. Жаров, *Фазовые диаграммы простых веществ* (Москва: Наука: 1980).
 49. Р. А. Свелин, *Термодинамика твердого состояния* (Москва: Металлургия: 1968).
 50. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Москва: Наука: 1964).
 51. А. В. Сторонкин, *Термодинамика гетерогенных систем* (Москва: МГУ: 1967), ч. 1, 2.
 52. Е. Б. Трейвус, *Введение в термодинамику кристаллогенезиса* (Ленинград: 1990).
 53. С. К. Филатов, *Введение в высокотемпературную кристаллохимию. Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов* (Ленинград: 1985), с. 21.
 54. С. К. Филатов, *Зап. Всесоюзн. минералогич. общ-ва*, **114**, вып. 1: 14 (1985).
 55. П. Флери, *Успехи физ. наук*, вып. 1: 129 (1982).
 56. Ю. Н. Таран, В. М. Глазов, А. Р. Регель, В. З. Куцова, и др., *ФТП*, **25**, в. 4: 588 (1991).
 87. Yu. N. Taran, V. Z. Kutsova, E. S. Falkevich, and K. I. Uzlov, *Proceeding of the International Conference 'Silicon 90', vol. II, Chapter VI, 'Silicon Characterisations' Tesla, P. R. Roznow, Czech Republic* (1990), p. 93.
 58. Yu. N. Taran, V. Z. Kutsova, K. I. Uzlov, and E. S. Falkevich, *Proceeding of the International Conference 'Silicon 92', P. R. Roznow, Czech Republic*

- (1992), p. 88.
59. Yu. N. Taran, V. Z. Kutsova, K. I. Uzlov, E. S. Falkevich, and G. G. Timochina, *Proceeding of the 5th Scientific and Business Conference 'Silicon 96', VI, P. R. Roznow, Czech Republic (1996)*, p. 120.
 60. Yu. N. Taran, V. Z. Kutsova, and K. I. Uzlov, *Proceeding of the 4th Decennial International Conference of Solidification Processing (Sheffield: 1997)*, p. 618.
 61. Г. В. Курдюмов, *ЖТФ*, № 18, в. 8: 999 (1948).
 62. Т. Г. Джандиери, Г. П. Коландадзе, П. Д. Кервалишвили, *Высокочистые вещества*, № 4 (1990).
 63. В. М. Глазов, В. А. Курбатов, В. Б. Кольцов, *ФТП*, 19, в. 4: 662 (1985).
 64. И. Р. Юхновский, Э. А. Гурский, И. М. Зеленчук, *Расчет статистической суммы бинарных сплавов методом коллективных переменных* (Препринт ИТФ-88-22Р) (Киев: 1980), 33 с.
 65. Э. О. Гурский, *УФЖ*, 35, № 11: 1738 (1990).
 66. M. Jin and M. Cdiin, *Phys. Rev. B*, 26, No. 10: 5668 (1982).
 67. R. Verdoncini and F. Meloni, *Phys. C. Solid State Phys.*, 17: 2705 (1984).
 68. Я. О. Довгий, М. К. Заморский, И. В. Кытык и др., *Самосогласованный расчет энергетических зон кремния с использованием нелокального псевдопотенциала* (Препринт ИТФ-89-19 Г) (Киев: 1989), 36 с.
 69. У. Харрисон, *Псевдопотенциалы в теории металлов* (Москва: Мир: 1968).
 70. W. Brinkman and V. Goodman, *Phys. Rev.*, 149, No. 2: 597 (1966).
 71. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
 72. И. Г. Юхновский, Э. А. Гурский, *ФММ*, 56, вып. 4: 672 (1983).
 73. Дж. Бирман, *Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел* (Москва: Мир: 1978), т. 2.
 74. В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, А. Р. Регель и др., *ФТП*, 27, вып. 7: 1080 (1993).
 75. P. Piruoz, U. Danmen, and K. Wastmacott, *Acta Metall.*, 38, No. 2: 329 (1990).
 76. P. Piruoz and R. Chaim, *Acta Metall.*, 38, No. 2: 313 (1990).
 77. А. А. Ситников, Л. М. Сорокин, И. Е. Таланин и др., *ФТТ*, 28, в. 6: 1829 (1986).
 78. T. Y. Tan, H. Föll, and S. M. Hu, *Phil. Mag. A*, 44: 127 (1981).
 79. Б. И. Николин, *Доклады Всесоюзной конференции по мартенситным превращениям в твердом теле* (Киев: Институт металлофизики АН УССР: 1992), с. 246.
 80. Рейви, *Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии* (Москва: Мир: 1984).
 81. Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоный и др., *Технология полупроводникового кремния* (Москва: Металлургия: 1992).
 82. В. И. Фистуль, *Сильно легированные полупроводники* (Москва: Наука: 1967).
 83. В. М. Глазов, А. Я. Потемкин, М. С. Михайлова, *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*, № 6: 67 (1997).
 84. В. З. Куцова, В. В. Пацалюк, В. М. Хроненко, *Теория и практика металлургии*, № 2: 38 (1997).
 85. В. М. Глазов, Г. Г. Тимошина, М. С. Михайлова, *ДАН*, 347, №3: 352

- (1996).
86. В. З. Куцова, В. В. Пацалюк, В. М. Хроненко, *МОН*, № 3: 40 (1999).
 87. Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, *Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы. Харьковская научная ассамблея ISPM-8 (2002)*, с. 68.
 88. Ю. М. Таран, В. З. Куцова, О. А. Носко, *МОН*, № 1–2: 59 (2002).
 89. А. Р. Регель, В. М. Глазов, *Периодический закон и физические свойства электронных расплавов* (Москва: Наука: 1978).
 90. Э. В. Приходько, *Металлохимия многокомпонентных систем* (Москва: Металлургия: 1995).
 91. Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, О. А. Носко, *Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы. Харьковская научная ассамблея ISPM-9 (2003)*.
 92. А. Н. Веселовская, С. И. Чашенко, Ю. В. Данковский и др., *Актуальные вопросы физики полупроводниковых детекторов* (Киев: АН УССР: 1981), с. 44.
 93. Б. Я. Фарбер, В. И. Никитенко, *ФТП*, 23: 2191 (1981).
 94. М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский, *Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников* (Москва: Металлургия: 1984).