

УДК 621. 315. 592

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ И ЕГО РАСПЛАВА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Я. Б. Магомедов, Г. Г. Гаджиев, С. Н. Каллаев

Институт физики им. Х. И. Амирханова ДНЦ РАН

Исследована температурная зависимость теплопроводности и электропроводности кремния в твердом и жидком состояниях. Установлено, что теплофизические свойства кремния при плавлении изменяются скачком до значений, характерных для металлических расплавов. Показано, что температурная зависимость теплопроводности и электропроводности расплава кремния после плавления отличается от температурной зависимости этих параметров для металлических расплавов. Аномальные для металлов значения и температурные зависимости теплопроводности и электропроводности расплава показывают, что при плавлении кремния процесс металлизации не завершается.

The temperature dependence of thermal and electrical conductivity and thermal EMF of silicon have been investigated in the solid and liquid states. The thermophysical properties of silicon change at melting and values of its parameters become close to those in metallic melts. It is shown that temperature dependence of thermal and electrical conductivity in melts of the silicon after melting differs from temperature dependence of these parameters in metallic melts. Abnormal for metals values and temperature dependence of thermal and electrical conductivities show that the process of metallization is not completed at melting the silicon.

Ключевые слова: кремний; теплопроводность; электропроводность; расплавы.

Keywords: silicon; thermal and electrical conductivity; melts.

Введение

Кремний нашел широкое применение в самых различных областях науки и техники, в устройствах электронной техники, при изготовлении электронных и интегральных микросхем, солнечных батарей, различных выпрямителей и генераторов разной мощности, в нанотехнологических устройствах. В этих устройствах в основном используются чистые и сверхчистые материалы, монокристаллы. Совершенство используемых материалов, и в первую очередь монокристаллов, зависит от теплового режима вблизи границы твердое тело – расплав. Для проведения расчетов теплового режима чистки полупроводникового материала, режима выращивания монокристаллов и режима работы устройств на базе этих материалов нужны данные по теплофизическим свойствам (теплопроводности, электропроводности, термоэдс) полупроводниковых материалов и их расплавов.

Теоретический анализ

Как известно, основой зонной теории полупроводников является представление о строгой периодичности кристаллических решеток. Однако исследование электропроводности, термоэдс и ряда других свойств некоторых полупроводников и их расплавов [1, 2] показало, что полупроводниковые свойства сохраняются и при структурном разупорядочении после плавления. Исследование электропроводности, термоэдс и ряда других свойств кремния, германия и некоторых полупроводниковых соединений A^3B^5 (антимониды и арсениды индия и галлия) [1–3] показало, что при плавлении эти параметры изменяются до значений, характерных для металлических расплавов. Однако, по данным некоторых авторов [2–4], температурная зависимость электропроводности, термоэдс, плотности, вязкости, свободной энергии и энтропии активации вязкого течения расплавов этих полупроводников при температурах, близких к температуре плавления, отличается от температурной зависимости этих параметров в расплавах металлов.

Учитывая, что характерной особенностью металлического состояния вещества является электронный механизм переноса заряда и тепла и соотношение Видемана

– Франца между ними, для уточнения металлической природы расплавов, изучения влияния структуры на свойства твердых тел и создания теории, объясняющей полупроводниковые и металлические свойства в структурно неупорядоченном состоянии вещества, нужны надежные экспериментальные данные по явлениям переноса в полупроводниках и их расплавах. В литературе имеются высокотемпературные экспериментальные данные по теплофизическим свойствам кремния, полученные разными авторами для различных интервалов температуры. Эти данные, в основном касающиеся электропроводности и термоэдс [1-4], заметно отличаются друг от друга. Данных по теплопроводности не очень много, в частности, недостаточно исследована высокотемпературная теплопроводность кремния [5-7] и его расплава [8-10].

Методика и экспериментальная часть

Для исследования высокотемпературной электропроводности и термоэдс полупроводников и химически агрессивных полупроводниковых расплавов нами разработана методика и создано устройство, позволяющее в широком интервале температур (300–1800 К) проводить четырехзондовым компенсационным методом измерения в стационарном тепловом режиме. Подробное описание этого метода опубликовано в работе [11].

Высокотемпературная теплопроводность кремния и его расплава исследована абсолютным методом сферической прослойки в стационарном тепловом режиме. Принципиальная схема устройства для измерения теплопроводности полупроводников и химически агрессивных полупроводниковых расплавов методом сферической прослойки представлена на рис. 1.

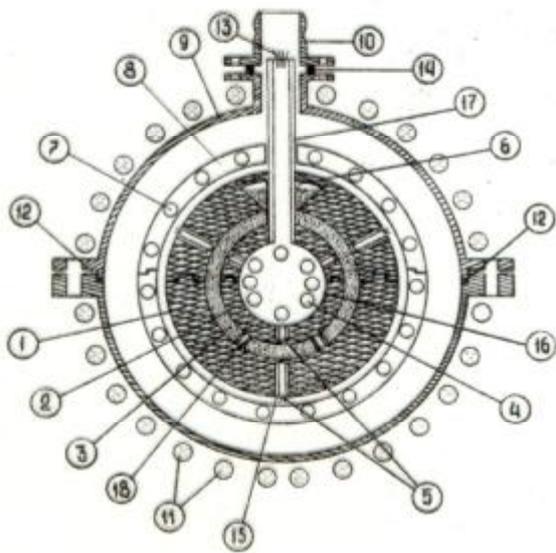


Рис. 1. Принципиальная схема установки для измерения теплопроводности полупроводников и их расплавов методом

сферической прослойки (6). Для плавления исследуемого вещества при заполнении шаровой прослойки и регулировки температурного режима измерений используется секционный нагреватель (7) на шаровом каркасе из графита марки МПГ-7 (8).

Для предотвращения окисления деталей устройства, окисления, испарения и разложения исследуемых веществ измерение теплопроводности проводится в сферическом автоклаве (9) после вакуумирования в атмосфере очищенного инертного газа. Автоклав охлаждается термостатируемой жидкостью (11). Для вакуумного уплотнения полусфер автоклава и для вывода токоподводящих и термопарных проводов (13) из автоклава используются фторопластовые прокладки (12, 14). Для предотвращения испарения или разложения расплава исследуемого вещества после плавления давление инертного газа в автоклавах подбирается с учетом упругости паров насыщения элементов, входящих в состав исследуемого

вещества. Постоянство толщины шаровой прослойки по всему объему исследуемого вещества и концентричность расположения графитовых сфер обеспечивается фиксацией сфер с помощью специальных штифтов (18) из алундовой соломки диаметром 1 мм, которые служат и опорой для внутренней сферы. С целью предотвращения утечки расплава из рабочей ячейки для уплотнения графитовых полусфер между собой и алундовой трубки (17) со сферами используется специальная графитовая замазка. Графитовая замазка использовалась и для фиксации термопарных спаев в отверстиях (15) и алундовых штифтов между сферами. Размеры штифтов и толщина шаровой прослойки (2.5–3 мм) подбираются из условий отсутствия в ней естественной конвекции при исследовании расплавов.

Исследование проводили на поликристаллических образцах, полученных из монокристаллических слитков кремния. Путем дробления слитка получали мелкий порошок, которым заполняли при непрерывном встряхивании рабочую ячейку устройства для измерения теплопроводности и дополнительную емкость. Устройство нагревали в автоклаве в атмосфере аргона до температуры, превышающей температуру плавления вещества на 100–150 К. Однородный слой вещества, в котором отсутствуют газовые пузырьки, получается при непрерывном встряхивании в градиентном температурном поле, когда поддерживается более высокая температура в верхней части ячейки с буферным объемом. Методом нагрев-охлаждение 2–3 цикла измерений проводятся сначала в расплаве, потом, переходя через температуру плавления, в твердом состоянии. После измерения по данным эффекта Холла определяли тип проводимости и концентрацию носителей тока. Представленные в работе данные получены на образцах *n*-типа кремния с концентрацией носителей тока $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Доверительная погрешность измерения теплопроводности, электропроводности и термоэдс полупроводников и их расплавов предложенными нами методами не превышает 8%, 5% и 7% соответственно при доверительной вероятности более 95% при 1000 К.

Методикам измерения теплопроводности, электропроводности и термоэдс решением ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» присвоено наименование «Методика ГСССД» (№ ГСССД-МЭ 66-89 и № ГСССД-МЭ 151-2009).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Средние значения полученных нами экспериментальных данных по теплопроводности и электропроводности кремния и его расплава представлены на рис. 2, а средние значения данных по термоэдс приведены в таблице.

Температурная зависимость термоэдс кремния

<i>T</i> , К	300	380	460	540	620	700	780	860	940
<i>a</i> × 10 ⁶ , ВК ⁻¹	105.2	119.5	134.1	152.9	178.9	209.1	240.1	262.1	277.1
<i>T</i> , К	1020	1100	1180	1240	1320	1400	1480	1560	1720
<i>a</i> × 10 ⁶ , ВК ⁻¹	273.0	259.9	239.9	226.2	190.3	145.3	96.11	47.9	2.11

Электропроводность и теплопроводность кремния в твердом состоянии вплоть до температуры плавления измерялись и другими авторами, результаты которых особенно при высоких температурах сильно расходятся и противоречат друг другу. Приведенные на рисунке данные по теплопроводности кремния в твердом состоянии удовлетворительно согласуются с данными некоторых авторов [6, 7]. Имеются некоторые сведения о теплопроводности расплава кремния [8–10], которые сильно расходятся между собой, не согласуются с данными по электропроводности и других параметров и явно превышают наши данные эксперимента. Эти данные получены нестационарными методами, которым присущи значительные экспериментальные погрешности.

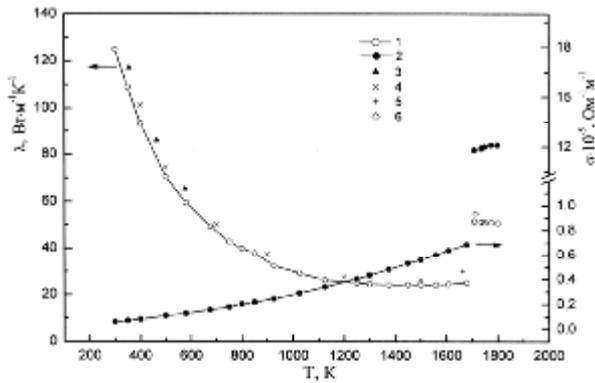


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности (1), электропроводности (2) кремния в твердом и жидком состояниях и литературные данные по теплопроводности (3) - [7], (4) - [6], (5) - [8], (6) - [9]

электронная ($\lambda_{\text{э}}$) и биполярная ($\lambda_{\text{бп}}$) доли теплопроводности по формулам Видемана - Франца и Давыдова - Шмушкевича. Из-за малой электропроводности электронная доля теплопроводности в кремнии мала и сумма $\lambda_{\text{э}} + \lambda_{\text{бп}} = 7.5$ (Вт / (мК)) не превышает 30% общей теплопроводности перед плавлением. Путем вычитания из экспериментальных данных $\lambda_{\text{э}}$ и $\lambda_{\text{бп}}$ была вычислена фононная теплопроводность ($\lambda_{\text{ф}}$). Значение $\lambda_{\text{ф}}$ при 300 К согласуется с вычисленным из формулы Лейбфрида - Шлемана значением и с температурой меняется по закону T^{-1} . При более высоких температурах, близких к температуре плавления, температурная зависимость $\lambda_{\text{ф}}$ отклоняется от гиперболического закона в сторону усиления ($\lambda_{\text{ф}} - T^{-1,2}$). Отклонение температурной зависимости фононной теплопроводности от закона $1/T$ при высоких температурах можно объяснить рассеянием акустических фононов оптически.

При плавлении кремния теплопроводность, электропроводность и термоэдс изменяются до значений, характерных для жидких металлов. Такое изменение σ и α кремния при плавлении наблюдали ранее и другие авторы, которые объясняли это резким увеличением концентрации электронов проводимости в результате разрушения пространственной системы жестких гомеоплярных связей и перехода в металлическое состояние.

Электропроводность расплава кремния, по нашим данным, в небольшом интервале температур после плавления растет с температурой, а теплопроводность уменьшается.

Температурная зависимость электропроводности расплава кремния в предкристаллизационной области согласуется с данными авторов [3]. С учетом молекулярной теплопроводности ($\lambda_{\text{м}}$) значение электронной доли теплопроводности расплава $\lambda_{\text{эп}} = 46$ Вт / (м К), вычисленное из соотношения Видемана - Франца для случая вырожденного электронного газа $L = 2.4 \times 10^{-8}$ (В² К⁻²) по данным σ , меньше экспериментальных данных. Молекулярная теплопроводность вычислялась по данным теплоемкости и плотности (литературные данные) по формуле для $\lambda_{\text{м}}$ [12] и не превышала 0.6 Вт/(мК). Таким образом, в отличие от металлических расплавов теплопроводность расплава кремния сразу после плавления не объясняется суммой ($\lambda_{\text{эп}} + \lambda_{\text{м}}$).

Вычисленное по экспериментальным данным λ и σ из соотношения Видемана - Франца значение числа Лоренца $L = 2.7 \times 10^{-8}$ (В² К⁻²) сразу после плавления превышает значение L_0 для металлов и с температурой уменьшается.

Аномальные для металлов значения и температурные зависимости λ , σ и L при температурах, близких к температуре плавления, согласуются с аномальными для металлических расплавов температурными зависимостями плотности, вязкости, свободной энергии и энтропии активации вязкого течения расплава кремния в том же интервале температур [2].

Как видно из рисунка и таблицы, во всем исследованном интервале температур в твердом состоянии электропроводность растет, а термоэдс уменьшается с температурой. При температурах, близких к температуре плавления кремния, наблюдаются экспоненциальный рост электропроводности и уменьшение термоэдс, что характерно для области собственной проводимости полупроводников.

Для объяснения температурной зависимости теплопроводности рассмотрены различные механизмы переноса тепла в полупроводниках. Для случая невырожденного состояния электронного газа по данным электропроводности вычислены

Заклучение

Разработаны методы и собраны устройства для исследования теплопроводности, электропроводности и термоэдс полупроводников и химически агрессивных полупроводниковых расплавов в широком температурном интервале. Выяснены механизмы теплопроводности и электропроводности кремния в твердом и жидком состояниях. Аномалии в температурных зависимостях λ , σ , L и других параметров расплава кремния после плавления позволяют утверждать, что процесс структурной перестройки и металлизации при плавлении этого полупроводника не завершается.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ioffe A.F., Regel A.R.* Non-crystalline, Amorphous and Liquid Electronic Semiconductors // Progress in Semiconductors. London: Pergamon press, 1960. Vol. 4. P. 237-249.
2. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 240 с.
3. *Okada T., Ohno S.* Electrical properties of liquid Si and liquid Au-Si alloys // J. Phys. Soc. Jpn. 2003. Vol. 72. P. 352-356.
4. Electrical resistivity of liquid silicon / *H. Sasaki, A. Ikarui, K. Terashima, Sh. Kimura* // Jpn J. Appl. Phys. 1995. Part 1, vol. 34. P. 3426-3429.
5. *Domenicali C.A.* Thermoelectrical properties of Si and Ge // J. Appl. Phys. 1957. Vol. 28. P. 749-752.
6. *Glassbrenner C.J., Slack G.A.* Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point // Phys. Rev. 1964. Vol. 134. P. 1058-1062.
7. *Stuckes A.D.* Thermal conductivity of InAs and Si at 200-500 // Philosoph. Magaz. 1960. Vol. 5, N 49. P. 84-87.
8. *Шашков Ю.М., Гришин В.П.* О теплопроводности кремния в твердом и жидком состояниях вблизи температуры плавления // Физика твердого тела. 1966. Т. 8, № 2. С. 567-571.
9. Measurement of heat capacity and thermal conductivity of supercooled liquid silicon / *H. Kobatake, H. Fukujama, I. Minato, T. Tsukada, S. Awaji* // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 94-102.
10. *Мильвидский М.Г., Еремеев В.В.* К методике оценки коэффициента теплопроводности твердых тел и расплавов вблизи температуры плавления // Физика твердого тела. 1964. Т. 6, № 7. С. 1962-1966.
11. Устройство для измерения электропроводности и термоэдс полупроводников и их расплавов / *Я.Б. Магомедов, С.Н. Алиев, М.А. Айдамиров, Н.В. Лугуева* // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 117-121.
12. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.

Поступила в редакцию 26.03.2012 г.
Принята к печати 26.06.2013 г.