

Термоэлектрические свойства фаз высокого давления кремния

С. В. Овсянников, В. В. Щенников¹⁾, А. Мисюк²⁾+

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

+ *Institute of Electron Technology, PL-02-668 Warsaw, Poland*

Поступила в редакцию 3 июня 2004 г.

После переработки 12 июля 2004 г.

В интервале до 20 ГПа исследованы барические зависимости термоэдс монокристаллов кремния (выращенных методом Чохральского (Cz-Si)), с помощью которых наблюдались фазовые переходы в металлической фазе Si: из тетрагональной решетки в ромбическую, а затем в гексагональную. Установлен дырочный тип проводимости для фаз высокого давления Si, как и у металлических фаз высокого давления полупроводников $A_N B_{8-N}$. При уменьшении давления по термоэдс наблюдались переходы в метастабильные фазы Si–XII и Si–III. Обнаружено влияние предварительной термобарической обработки давлением газа до 1.5 ГПа при температурах $T = 450–650$ °C на термоэлектрические свойства Cz-Si при высоком давлении.

PACS: 72.20.Pa

Достоинства методики высоких давлений, как очень эффективного инструмента изучения полупроводниковых материалов, были продемонстрированы ~ 50 лет назад при исследовании электрических свойств кремния и германия [1]. Но и в настоящее время теоретические и экспериментальные исследования кремния при высоком давлении P представляют значительный интерес для понимания закономерностей трансформации электронной структуры при изменении межатомных расстояний у всего класса полупроводниковых материалов $A_N B_{8-N}$ (наиболее важного в практическом отношении) [2–5]. Кроме того, актуальность исследований кремния при высоком давлении связана с широким использованием структур на его основе в тензометрических устройствах, а в последнее время – в микро- и наноэлектромеханических системах (MEMS, NEMS, MOEMS) [2]. В диапазоне давлений до 20 ГПа кремний, помимо исходной алмазоподобной структуры, кристаллизуется в трех структурных модификациях: объемноцентрированной тетрагональной (β -Sn), ромбической (*Imma*) и простой гексагональной (*sh*) [3]. Структурные исследования Si при высоком давлении до ~ 20 ГПа проводились методами дифракции рентгеновского и синхротронного излучений [3], с помощью комбинационного рассеяния света [4] и спектров оптического пропускания и отражения [5], по электросопротивлению [6, 7] и по изменению температуры сверхпроводящего перехода [8, 9]. При этом некото-

рые методы оказались более чувствительны к одним фазовым переходам и малоэффективными при исследовании других. Например, переход из тетрагональной (β -Sn) в орторомбическую (*Imma*) модификацию, согласно структурным данным [3], сопровождается очень маленьким скачком объема (~ 0.2%), по сравнению со следующим структурным превращением в гексагональную фазу *sh* (~ 0.5%), но гораздо сильнее последнего проявляется на температуре сверхпроводящего перехода [9]. Полученный в работах разных авторов [3–9] разброс давлений фазовых переходов в Si связан с тем, что в структурных методах регистрируется завершение фазового превращения [3], тогда как по электронным свойствам можно наблюдать его начало [6, 7].

Весьма эффективным методом исследований фазовых превращений под давлением являются измерения термоэдс [10, 11], особенно в случае, когда такие превращения сопровождаются значительным изменением электронной структуры, например инверсией знака доминирующих носителей заряда. Первые термоэлектрические исследования кремния при высоком давлении [12–14] позволили наблюдать фазовый переход полупроводник–металл, связанный со структурным превращением из алмазоподобной в тетрагональную решетку β -Sn, который для образцов *n*-Si действительно сопровождается изменением знака термоэдс [13, 14]. Интересно, что результаты термоэлектрических исследований Si под давлением [12] оказались полезными также при объяснении снижения величины термоэдс в экспериментах на точечных контактах Si [15], проводимых для исследова-

¹⁾ e-mail: vladimir.v@imp.uran.ru

²⁾ А. Misiuk.

Параметры исследуемых образцов кремния (Cz-Si)

N	Образец, пластина	Условия отжига			Концентрация [см ⁻³]	
		температура (°C)	давление (ГПа)	время (ч)	ост. кислород	носителей/тип
I	Si W18		исходный		$11 \cdot 10^{17}$	$1.86 \cdot 10^{15} p$
D1	Si W18	450	0.0001	10	$10.3 \cdot 10^{17}$	$3.1 \cdot 10^{15} n$
D2	Si W18	450	0.1	10	$8.9 \cdot 10^{17}$	$3.7 \cdot 10^{15} n$
D3	Si W18	450	0.6	10	$8.7 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{15} n$
D4	Si W18	450	1.4–1.45	10	$7.7 \cdot 10^{17}$	$1.48 \cdot 10^{16} n$
B1	Si W18	600	0.0001	10	$10.7 \cdot 10^{17}$	$1.86 \cdot 10^{15} p$
B2	Si W18	600	0.1	10	$9.9 \cdot 10^{17}$	$9.3 \cdot 10^{14} p$
B3	Si W18	600	0.6	10	$10.2 \cdot 10^{17}$	$5.1 \cdot 10^{14} p$
B4	Si W18	600	1.4–1.45	10	$10.2 \cdot 10^{17}$	$9.6 \cdot 10^{14} p$
C1	Si W19	650	0.0001	10	$9.1 \cdot 10^{17}$	$2.04 \cdot 10^{15} p$
C2	Si W19	650	1.5	10	$8.2 \cdot 10^{17}$	$1.12 \cdot 10^{15} p$

ния электрон-фононного взаимодействия и фононной плотности состояний [15]. Фазовые превращения под давлением в металлической фазе Si термоэлектрическим методом не изучались. Поэтому цель настоящей работы заключалась в том, чтобы исследовать фазовые превращения в Si под давлением до 20 ГПа с помощью измерений термоэдс.

Для исследований были взяты образцы кремния, выращенные методом Чохральского. Полученные методом Чохральского пластины кремния (Cz-Si) содержат примесь кислорода, атомы которого находятся, главным образом, в междоузлиях [16–18]. При обработке давлением и температурных отжигах часть атомов кислорода из междоузлий, в зависимости от условий отжига, образует электрически активные кластеры (термодоноры), а другая часть формирует более крупные электрически неактивные преципитаты. Это приводит к изменению как механических, так и электрофизических свойств Cz-Si [16–18]. Исследуемые образцы были отрезаны от двух пластин Cz-Si (W18, W19) с высоким содержанием междоузельного кислорода и для варьирования концентрации носителей заряда подвергнуты температурному отжигу (450, 600, 650 °C) в условиях повышенного газового давления до 1.5 ГПа (гелия или аргона), см. таблицу [19]. Кристаллическая структура образцов до и после обработки давлением до 20 ГПа контролировались с помощью ультрамягкой рентгеновской спектроскопии $L_{2,3}$ эмиссионного спектра [14].

В работе проводились измерения термоэдс $S(P)$ и электросопротивления $R(P)$ микрообразцов ($\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.05$ мм) с помощью камер из проводящих синтетических алмазов [10]. Альтернативные методы исследований термоэдс в камере со сжимаемой капсулой [20], а также в прозрачных алмазных наковальнях с имплантированными контактами [21] огра-

ничены диапазоном гидростатических давлений до 12 ГПа. Давление в сжимаемой прокладке из литографского камня определялось с помощью градуировочных зависимостей, построенных по регистрации фазовых превращений в реперных веществах ZnSe, CdTe и т.д. с погрешностью $\sim 10\%$ [10, 12]. Для создания градиента температур одна наковальня нагревалась, а с помощью термопар измерялись температуры в фиксированных точках наковален [22, 23]. Методика измерений $S(P)$ и $R(P)$ соответствовала работам [10, 12]. Измерения проводились с помощью автоматизированной установки, позволяющей одновременно регистрировать значения давления (усилия), разности температур, сигнала от образца, смещения подвижной наковальни (сжатие образца) и другие параметры эксперимента [22, 23]. Погрешности определения $S(P)$ и $R(P)$ составляли 20 и 5%, соответственно. Точность определения термоэдс контролировалась по измерениям свинца марки ОСЧ, термоэдс которого близка к нулю, $S \approx -1.27$ мкВ/К [24, 25].

Предварительная термобарическая ($P-T$) обработка образцов приводила к изменению концентрации и типа носителей заряда вследствие образования термодоноров [26, 27] (таблица) и, соответственно, к изменению зависимости $S(P)$ (рис.1). Однако в металлической области, выше точки фазового перехода полупроводник-металл ($P \geq 7$ ГПа), зависимости термоэдс от давления образцов Cz-Si как p - , так и n -типа были сходными (рис.2). У образцов с положительным знаком термоэдс наблюдался минимум S при $P \sim 7-11$ ГПа, затем рост до $\sim 13-14$ ГПа, который сменялся снижением S выше 15–16 ГПа (рис.2). Последние две особенности демонстрировали и зависимости $S(P)$ большинства образцов с электронным типом проводимости (рис.2). Величины термоэдс у всех металлических фаз исследованных об-

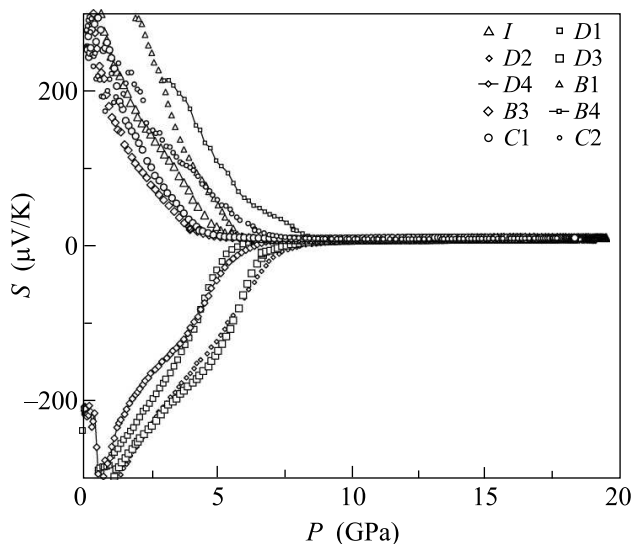


Рис.1. Зависимости термоэдс от давления образцов Cz-Si в области фазового перехода полупроводник-металл при $T = 295$ К, полученные при увеличении давления

разцов имели близкие значения $S \approx 8 \pm 3$ мВ/К, но они заметно изменялись с давлением, так что, например, барический коэффициент S для образцов p -типа дважды менял знак в интервале P до 20 ГПа (рис.2).

Резкие изменения барического коэффициента термоэдс dS/dP (рис.2) естественно связать с фазовыми превращениями, происходящими в металлической фазе Si, где в интервале от ~ 10 до 16 ГПа последовательно сменяют друг друга структуры β -Sn, $Imma$ и sh [3]. В отличие от термоэдс, величина и барический коэффициент электросопротивления R в этом интервале давлений изменяются незначительно (на рисунках не показано). Фазы высокого давления кремния имеют большие коэффициенты отражения в видимой области спектра [5], что свидетельствует о высокой концентрации носителей заряда и коррелирует с полученными низкими значениями термоэдс этих фаз (рис.2). Действительно, оптические свойства sh -фазы Si соответствуют модели поливалентного металла типа Al с почти свободными носителями заряда [5]. Однако в отличие от трехвалентного Al, термоэдс которого имеет отрицательный знак [25], у металлических фаз высокого давления кремния термоэдс, как видно из данных настоящей работы (рис.2), положительна, так же как и у большинства металлических фаз высокого давления полупроводников $A_N B_{8-N}$ [11].

Расчеты электронной структуры β -Sn фазы кремния [28] показали, что эта фаза – металл с большим перекрытием зон. Понижение симметрии от кубической до тетрагональной и соответствующее уве-

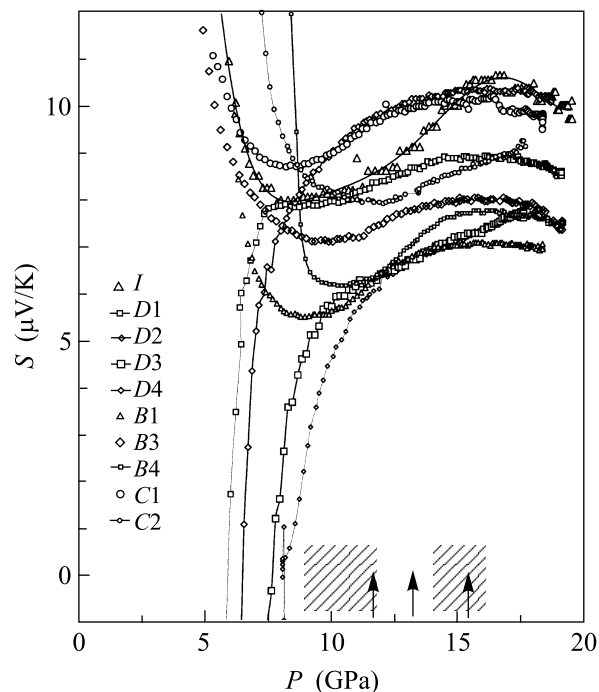


Рис.2. Фрагмент зависимостей $S(P)$ в области фазовых переходов в металлической фазе Si. Стрелками показаны границы фазовых переходов в объемно-центрированную тетрагональную (β -Sn), ромбическую ($Imma$) и простую гексагональную структуру (sh) из работы [3]. Заштрихованные области соответствуют разбросу давлений фазовых переходов, полученному в работах других авторов [4–9]

личению координационного числа от 4 до 6 меняет порядок расположения электронных уровней. При этом d -орбитали начинают участвовать с формированием двух новых связей. В металлической β -Sn фазе d -орбитали сильно связываются с занятыми валентными s -, p -состояниями, особенно вблизи уровня Ферми [28]. Выражение для термоэдс металла, в котором носителями являются s - и d -электроны, имеет вид [24] $S \approx -(\pi^2/3)(k_0/e)(k_0T)[3/(2E_F) - (1/N_d(E))(dN_d(E)/dE)]_{E=E_F}$, где E_F – энергия Ферми, k_0 – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, T – температура, E – энергия электронов, N_d – плотность состояний в d -зоне [24]. Вклад, связанный с рассеянием s -электронов носителями d -зоны (второй член в квадратной скобке), обычно существенно влияет на величину и знак термоэдс [24]. Наблюдаемое в нашей работе отличие термоэдс у разных металлических фаз высокого давления кремния, в соответствии с приведенной выше формулой, может быть обусловлено изменением s - d -рассеяния вследствие трансформации кристаллической решетки и соответствующей перестройки электронной структуры.

При уменьшении давления в кремнии происходят обратные фазовые превращения – при ~ 9.4 ГПа в ромбоэдрическую фазу Si–XII ($r8$), а при ~ 2 ГПа в фазу Si–III ($bc8$) с объемно-центрированной кубической структурой [3, 29]. Эти переходы хорошо видны по изменению барического коэффициента S ниже указанных значений P (рис.3). Более высокие величины термоэдс ($S \approx +15 \pm 5$ мкВ/К) в фазе Si–III, чем

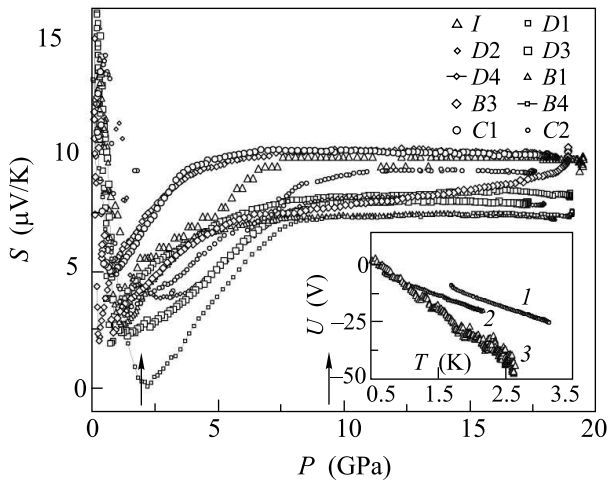


Рис.3. Зависимости термоэдс от давления образцов Cz–Si при $T = 295$ К, полученные при уменьшении давления. Стрелками указаны границы переходов в ромбоэдрическую Si–XII ($r8$) и объемно-центрированную кубическую Si–III ($bc8$) фазы при уменьшении давления из работы [3]. На вставке показаны типичные зависимости термоэлектрического сигнала от разности температур: 1 – для образца D2 при 18 ГПа, 2 и 3 – для образца I при 19.5 ГПа и после снятия давления, соответственно

у металлических фаз высокого давления Si, согласуются с результатами измерений эффекта Холла [29], согласно которым фаза Si–III – полуметалл p -типа с непрямым перекрытием зон ~ 0.3 эВ и с концентрацией дырок $n_p = (5 \pm 2) \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$.

Эмиссионные рентгеновские спектры образцов после снятия давления были в определенной мере идентичны спектрам аморфного кремния [14]. Детальному анализу спектров будет посвящена специальная статья.

Таким образом, в настоящей работе фазовые превращения в кремнии β -Sn \rightarrow *Imma* \rightarrow *sh* наблюдались по изменению термоэдс, а при уменьшении давления также по термоэдс наблюдались переходы в фазы Si–XII и Si–III. Установлен дырочный тип проводимости для всех фаз высокого давления Si, как и у металлических фаз высокого давления полупроводников $A_N B_{8-N}$ [11]. Из-за очень маленькой разницы полной энергии решеток структурные переходы в ме-

таллической фазе Si сопровождаются незначительными изменениями объема [3]; они слабо проявляются в электросопротивлении ([6, 7] и настоящая работа) и оптических спектрах [5], но, как оказалось, хорошо заметны по изменениям барического коэффициента термоэдс. Можно отметить сходство в поведении под давлением S (настоящая работа) и температуры сверхпроводящего перехода T_c [9], у которых наибольшие изменения происходят при фазовом переходе с наименьшим объемным эффектом β -Sn \rightarrow *Imma* [3].

Барические зависимости термоэдс Cz–Si оказались чувствительны к кислородно-дефектной структуре образцов, полученной предварительной P – T -обработкой (рис.2). Так, наибольшее давление фазового перехода полупроводник – металл имеет образец D2 с концентрацией кислорода около $9 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ (рис.2, таблица), и у него же наименьшая величина термоэдс в металлических фазах (рис.2). Поскольку дефекты изменяют не только упругие характеристики, но и электронную структуру – за счет изменения заполнения электронных зон и характера рассеяния носителей заряда, то они, действительно, могут дать дополнительный вклад в величину термоэдс [24, 25]. В связи с этим термоэлектрические измерения при высоком давлении могут быть использованы для быстрого тестирования микрообразцов кремния, получаемого для нужд микроэлектроники, в основном, методом Чохральского [16–18].

Авторы благодарны С. Н. Шамину за помощь в рентгеновских эмиссионных измерениях. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект # 04-02-16178 и INTAS (Ref. # 03-55-629).

1. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. USA **81**, 167 (1952).
2. W. P. Eaton and J. H. Smith, Smart Mater. Struct. **6**, 530 (1997).
3. A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, and R. J. Needs, Rev. Mod. Phys. **75**, 863 (2003).
4. H. Olijnyk, Phys. Rev. Lett. **68**, 2232 (1992).
5. A. R. Goni and K. Syassen, Semiconductors and Semimetals **54**, 247 (1998).
6. S. Minomura and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 451 (1962).
7. O. Shimomura, S. Minomura, N. Sakai et al., Phil. Mag. **29**, 547 (1974).
8. М. А. Ильина, Е. С. Ицкевич, ФТТ **22**, 1833 (1980).
9. J. M. Mignot, G. Chouteau, and G. Martinez, Physica **B135**, 235 (1985).
10. И. М. Пидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, ФТП **17**, 958 (1982).

11. S. V. Ovsyannikov and V. V. Shchennikov, *Physica* **B344**, 190 (2004).
12. В. В. Шенников, *ФММ* **67**, 93 (1989).
13. В. В. Шенников, С. В. Попова, А. Misiuk, *Письма в ЖТФ* **29**, 57 (2003).
14. V. V. Shchennikov, S. V. Gudina, A. Misiuk, and S. N. Shamin, *Physica* **B340–342**, 1026 (2003).
15. L. Weber, M. Lehr, and E. Gmelin, *Phys. Rev.* **B46**, 9511 (1992).
16. I. V. Antonova, A. Misiuk, V. P. Popov et al., *Physica* **B225**, 251 (1996).
17. I. V. Antonova, A. Misiuk, V. P. Popov et al., *Physica B* **253**, 131 (1998).
18. В. В. Емцев, Г. А. Оганесян, К. Шмальц, *ФТП* **27**, 1549 (1993).
19. A. Misiuk, *Mater. Phys. Mech.* **1**, 119 (2000).
20. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and N. M. Uliyanitskaya, *High Temp. – High. Pres.* **5**, 261 (1973).
21. D. A. Polvani, J. F. Meng, M. Hasegawa et al., *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3586 (1999).
22. V. V. Shchennikov and A. V. Bazhenov, *Rev. of High Pres. Sci. Tech.* **6**, 657 (1997).
23. V. V. Shchennikov, A. Yu. Derevskov, and V. A. Smirnov, in *High Pressure Chemical Engineering*, Eds. R. V. Rohr and Ch. Trepp, Elsevier Publ. Co. Amsterdam–Tokyo, 1996, p. 667–672.
24. R. D. Barnard, *Thermoelectricity in metals and alloys*, Taylor & Francis LTD, London, 1972.
25. Ф. Дж. Блатт, П. А. Шредер, К. Л. Фойлс, Д. Грег, *Термоэлектродвижущая сила металлов*, М.: Металлургия, 1980 [F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig, *Thermoelectric power of metals*, Plenum press. New York and London].
26. A. Misiuk, W. Jung, B. Surma et al., *Solid State Phen.* **57–58**, 393 (1997).
27. A. Misiuk, *Proceedings of SPIE* **4412**, 85 (2001).
28. R. Biswas and M. Kertesz, *Phys. Rev.* **B29**, 1791 (1984).
29. J. M. Besson, E. H. Mokhtari, J. Gonzales, and G. Weill, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 473 (1987).