

УДК 536.413, 536.42

Термический коэффициент линейного расширения монокристаллического кремния*

Ю.М. Козловский, С.В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: kozlovskii.yurii@gmail.com

Представлены экспериментальные результаты dilatометрического исследования теплового расширения монокристаллического кремния в интервале температур 100–1373 К. Получены температурные зависимости термических свойств и рассчитаны справочные таблицы рекомендуемых данных для широкого интервала температур твердого состояния.

Ключевые слова: dilatометрический метод, кремний, монокристалл, термический коэффициент линейного расширения, относительное удлинение, высокие и низкие температуры.

Введение

Кремний представляет особый интерес для исследователей не только из-за широкого применения в высокотехнологических сферах, но и ввиду крайне низких значений термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР). При этом абсолютные значения его ТКЛР ниже, чем у алмаза, а в области низких температур (~ 121 К) коэффициент теплового расширения кремния становится отрицательным [1].

Тепловое расширение кремния исследовано достаточно подробно в широком интервале температур. Большинство работ было выполнено еще в 50–70-х годах прошлого века. Отметим, что в работах [2, 3] проводились тщательные измерения в низкотемпературной области. Анализ и обобщение большинства результатов разных авторов приведены в справочниках [4, 5], а также в работе [6]. В более поздний период можно выделить рекомендуемые данные [7], а также ряд экспериментальных исследований [8–16]. В работе [15] было отмечено незначительное отличие относительного удлинения в кристаллографических направлениях {110}, {111} и {112}. Однако анизотропия теплового расширения не учитывалась в экспериментах, т.к. материал имеет кубическую кристаллическую решетку. Авторы [17, 18] проводили расчет ТКЛР численными методами. Однако согласование результатов расчета с экспериментальными данными было получено

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН (проект № 121031800219-2).

в ограниченном интервале комнатных температур и не предсказывало инверсию знака коэффициента теплового расширения при температурах ниже 122 К.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном исследовании теплового расширения монокристаллического кремния в интервале температур 100–1373 К.

Методика измерений и обработки

Эксперименты проводились дилатометрическим методом на установке DIL-402C (NETZSCH, Германия). Дилатометр был оснащен сменными печами для отдельного проведения низко- и высокотемпературных измерений. Данные по удлинению были получены с использованием держателей из плавленого кварца (низкие температуры) или спеченного корунда (высокие температуры), а также термопар типа Е или S соответственно. Низкотемпературные измерения выполнялись в интервале 100–520 К, высокотемпературные — в интервале 293–1673 К. Опыты проводились со скоростью нагрева–охлаждения печи 5 К/мин и 30-минутной изотермической выдержке при максимальной/минимальной температуре в инертной атмосфере гелия. Подробно методика проведения экспериментов описывалась в работах [19, 20]. Погрешность измерений ТКЛР рассчитывалась по экспериментальным данным на образцах высокочистых алюминия, меди и платины. Сопоставление данных измерений с эталонными [5, 21, 22] показало, что отличие значений ТКЛР не превышает 3 % в измеренном интервале температур.

Образцы для проведения экспериментов вырезались механическим путем из цельного слитка монокристалла кремния марки 1А1цкКДБ 7,5/2,5–76, выращенного методом Чохральского в направлении {111}. Кремний имеет дырочный тип электропроводности (p-тип) и соответствует ТУ 48-4-295-82 с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %. Низкотемпературные измерения выполнялись на образце, имеющем форму цилиндра, длиной 6,2 мм и диаметром 6 мм; высокотемпературные — на образце, выполненном в форме параллелепипеда, длиной 22 мм и сторонами в сечении 6 мм. Опорная плотность при комнатной температуре определялась методом гидростатического взвешивания на образце, вырезанном из того же исходного материала, и составляла 2329 кг/м³ [12].

Результаты и обсуждение

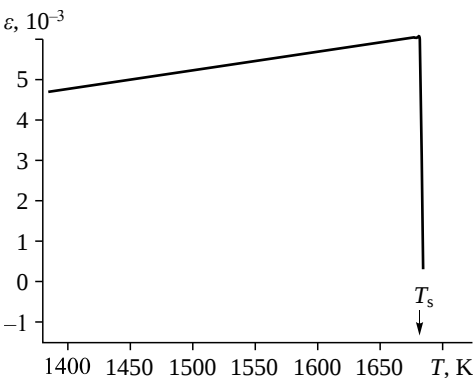
Проведенные последовательные эксперименты продемонстрировали хорошую воспроизводимость результатов. Низко- и высокотемпературные измерения согласуются между собой в интервале температур 440–520 К. Отметим, что последний эксперимент был выполнен до потери формы образца при температуре $T_5 = 1678$ К, которая определялась по резкому уменьшению относительного удлинения при постоянной нагрузке на образец 45 сН со стороны толкателя (см. рис. 1). Однако характер изменения относительного удлинения начинал меняться при температуре ~ 1480 К, что может быть связано с пластической деформацией кремния в этой области температур под действием давления на образец порядка 10^{-4} Па. По этой причине рекомендуемые значения ТКЛР (α) получены в результате совместной обработки первичных данных двух серий измерений методом наименьших квадратов в интервале, исключая область аномального изменения при высоких температурах. Аппроксимация выполнена полиномами, имеющими вид:

$$\alpha(T) \cdot 10^6 = \sum_{i=0}^k A_i T^i. \quad (1)$$

Рис. 1. Относительное удлинение кремния в области температуры плавления.

Значения коэффициентов A_i уравнения (1) приведены в таблице.

Значения относительного удлинения $\varepsilon(T)$ получены путем интегрирования температурных зависимостей ТКЛР с условием $\varepsilon(T)=0$ при $T=293,15$ К. Для сопоставления на рис. 2 приведены полученные результаты по тепловому расширению кремния



Таблица

Коэффициенты уравнения (1) температурной зависимости ТКЛР монокристаллического кремния

Интервал температур, К	A_0, K^{-1}	A_1, K^{-2}	A_2, K^{-3}	A_3, K^{-4}	$\delta \alpha^*, \%$
101–560	–3,175	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$-3,32 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-8}$	1,02
560–1373	3,14	$1,42 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,36

* — погрешность соответствующего интервала температур.

с данными других работ. Отметим, что данные настоящей работы совпадают с другими приведенными результатами в области комнатных температур в пределах погрешности измерений. Однако ниже и выше этих температур наблюдается расхождение. При этом ТКЛР меняет знак при температуре 138 К, что в среднем выше на 16 К относительно результатов других авторов. При высоких температурах (выше 850 К) наблюдается совпадение с результатами работы [4]. С дальнейшим повышением температуры расхождение с данными [5, 12] возрастает и достигает 10 % при температуре 1300 К. Температура T_s , определенная в настоящей работе, на 7 К ниже температуры плавления, указанной в работе [12].

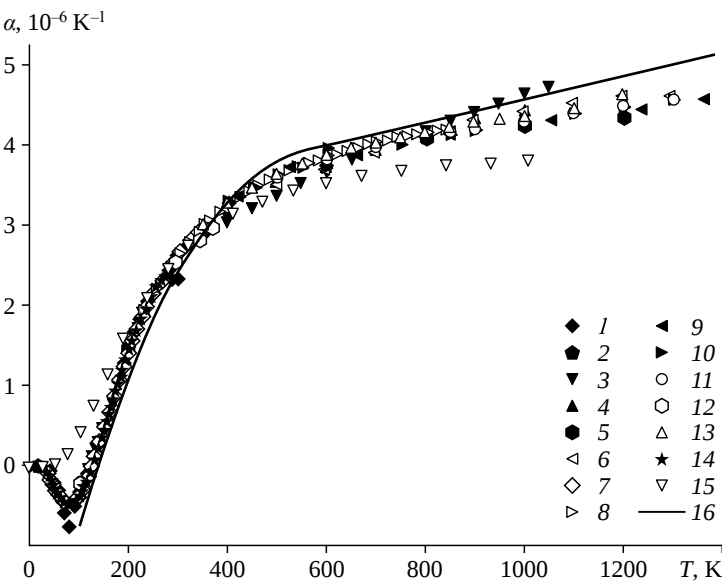


Рис. 2. Сопоставление данных по тепловому расширению кремния. 1–13 — соответственно данные работ [2–14], 14, 15 — соответственно данные работ [16, 17], 16 — результаты настоящей работы.

Заключение

Впервые получены экспериментальные данные по коэффициенту теплового расширения и относительному удлинению монокристаллического кремния с указанным дырочным типом электропроводности в широком интервале температур. Установлено, что термический коэффициент линейного расширения принимает отрицательные значения при температуре 138 К. Получены уравнения аппроксимации ТКЛР. Рассчитаны рекомендуемые значения температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения, относительного удлинения и плотности монокристаллического кремния в интервале температур 100 – 1373 К.

Список литературы

1. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Палчаева Ф.Д. Фононное теплосопротивление при отрицательной термической деформации решетки // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48, № 4. С. 512–520.
2. Gibbons D.F. Thermal expansion of some crystals with the diamond structure // Phys. Rev. Vol. 112, No. 1. P. 136–140.
3. White G.K. Thermal expansion of reference materials: copper, silica and silicon // J. Phys. D: Appl. Phys. 1973. Vol. 6, No. 17. P. 2070–2078.
4. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
5. Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Desai P.D. Thermal expansion. Metallic elements and alloys. Vol. 12. Washington: IFI Plenum, 1975. 1348 p.
6. Slack G.A., Bartram S.F. Thermal expansion of some diamondlike crystals // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46, No. 1. P. 89–98.
7. CINDAS. Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. Vol. 13. Thermal Expansion Nonmetallic Solids. New York: Plenum, 1977. 154 p.
8. Lyon K.G., Salinger G.L., Swenson C.A., White G.K. Linear thermal expansion measurements on silicon from 6 to 340 K // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48, No. 3. P. 865–868.
9. Roberts R.B. Thermal expansion reference data: silicon 300–850 K // J. Phys. D: Appl. Phys. 1981. Vol. 14, No. 10. P. L163–L166.
10. Okada Y., Tokumaru Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 56, No. 2. P. 314–320.
11. Okaji M. Absolute thermal expansion measurements of single-crystal silicon in the range 300–1300 K with an interferometric dilatometer // Intern. J. Thermophys. Vol. 9, No. 6. P. 1101–1109.
12. Станкус С.В., Хайруллин Р.А., Тягельский П.В. Термические свойства германия и кремния // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37, № 4. С. 559–564.
13. Глазов В.М., Пашинкин А.С. Теплофизические свойства (теплоемкость и термическое расширение) монокристаллического кремния // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39, № 3. С. 443–449.
14. Watanabe H., Yamada N., Okaji M. Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1000 K // Intern. J. Thermophys. Vol. 25, No. 1. P. 221–236.
15. Mazur A.V., Gasik M.M. Thermal expansion of Silicon at temperatures up to 1100 °C // J. Mat. Proc. Tech. 2009. Vol. 209, No. 2. P. 723–727.
16. Middelmann T., Walkov A., Bartl G., Schödel R. Thermal expansion coefficient of single-crystal silicon from 7 K to 293 K // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 92, No. 17. P. 174113-1–174113-7.
17. Fabian J., Allen P.B. Thermal expansion and Grüneisen parameters of amorphous silicon: a realistic model calculation // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 79, No. 10. P. 1885–1888.
18. Nejat Pishkenari H., Mohagheghian E., Rasouli A. Molecular dynamics study of the thermal expansion coefficient of silicon // Phys. Lett. A. 2016. Vol. 380, No. 48. P. 4039–4043.
19. Козловский Ю.М., Станкус С.В. Тепловое расширение сверхпроводящих лент в области низких температур // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Т. 28, № 4. С. 641–643.
20. Козловский Ю.М., Станкус С.В. Термический коэффициент линейного расширения галлиевых гранатов $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_{3,04}Sc_{1,8}Ga_{3,16}O_{12}$ и $Ca_3Nb_{1,5}Ga_{3,5}O_{12}$ // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 3. С. 625–630.
21. Kroeger F.R., Swenson C.A. Absolute linear thermal expansion measurements on copper and aluminium from 5 to 320 K // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48, No. 3. P. 853–864.
22. Kirby R.K. Platinum — a thermal expansion reference material // Intern. J. Thermophys. 1991. Vol. 12, No. 4. P. 679–685.

*Статья поступила в редакцию 15 августа 2024 г.,
после доработки — 6 ноября 2024 г.,
принята к публикации 8 ноября 2024 г.*