

УДК 621.762.002.3 (575.2) (04)

МОРФОЛОГИЯ МЕХАНИЧЕСКИ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ЧАСТИЦ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КРЕМНИЯ

О.Н. Каныгина – канд. физ.-мат. наук

А.А. Соловьев – магистрант

М.А. Скрынников – ст. лаборант

The mechanic drinding size reduction of sihlon monocrystals, sizes and forms of particles of powder were determined. Optium mode of operation of size reduction which gives more dispersed powder was choosen.

Производство порошков кремния является специфическим технологическим процессом. В данном случае они получаются из отходов производства монокристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского. Суть метода заключается в том, что монокристалл растет из расплава, находящегося в тигле, на вращающейся заправке определенной кристаллографической ориентации [1]. Для достижения необходимых электрических свойств монокристаллов в тигель закладывают определенное количество легирующих примесей: бор, фосфор и сурьму. Помимо этого, в исходном полукристаллическом Si содержатся собственные примеси – кислород и углерод, содержание которых в монокристалле составляет 3% и 0,1% соответственно. Концентрация и характер распределения примесей по объему монокристалла оказывают влияние на его структуру и свойства.

Нагрев расплава осуществляется через стенки тигля, поэтому возникает градиент температуры между горячей стенкой и холодным фронтом кристаллизации. Вследствие этого в расплаве возникают течения и вихри характер которых зависит также и от многих других параметров [4–6]. В результате отклонения от устойчивых режимов роста конечный продукт не проходит по требуемому качеству и является отходом. Причин, по которым по-

лучается брак, множество, как и видов самого брака [2].

Оптимальным методом получения порошкового кремния является механическое измельчение, в связи с чем была поставлена задача определить основные параметры частиц порошка: размер, форму, удельную поверхность, а также оценить зависимость этих параметров от режима измельчения.

Исследуемый порошок кремния был получен путем сухого размола монокристаллических пластин, толщиной 0,5 мм, вырезанных по плоскостям {111}. Предварительный размол частиц проводился в щековой дробилке ДГЩ 100×60, основной – в шаровой мельнице “Санд-1”. Контролирующими параметрами измельчения являются: время и скорость вращения стаканов. Мелющие тела представляли собой шары из Si₃N₄, отношение массовых долей пластин кремния и шаров составляло 1:5.

Известно, что разрушение кремния при нагружении происходит по системе преимущественного скольжения: {111, 100}. В кристаллах кремния преобладают ковалентные связи. Благодаря действию значительных сил Пайерлса размножение и передвижение дислокаций затруднено, вплоть до температуры порядка 0,5 температуры плавления. Дислокации располагаются преимущественно между

самыми плотноупакованными плоскостями типа {111}, под углом 60° друг к другу [1, 2].

При измельчении удар сопровождается нагреванием деформируемой зоны, часть механической энергии преобразуется в тепловую энергию и энергию электромагнитных и звуковых колебаний. Время накопления кинетической энергии тел до удара в сотни и тысячи раз больше времени ее преобразования в потенциальную энергию деформации тел при ударе. Максимальное значение силы удара в зоне контакта стакан – шар определяет измельчение порошка.

Для оценки времени удара, усилия, возникающего в контакте тел, была использована нелинейная упругая модель Герца. В ней предполагается, что при ударном взаимодействии тел существенными являются местные деформации в зоне контакта, а общие деформации тел пренебрежимо малы и зависимость контактной силы от деформации при ударе остается такой же, как и при статическом сжатии тел. В этом случае выражения для времени удара и усилия, возникающего в контакте тел, можно записать:

$$P = k^{\frac{2}{5}} \left(\frac{5mV^2}{4} \right)^{\frac{3}{5}},$$

$$\tau = 3,213 \left(\frac{m^2}{k^2 V} \right)^{\frac{1}{5}} \quad (1)$$

где $m = 0,03$ кг – масса шара, V – скорость шаров, k – константа, которая определяется следующим образом:

$$k = 4r^{\frac{1}{2}} / 3 \left[\frac{1-\mu_1}{E_1} + \frac{1-\mu_2}{E_2} \right], \quad (2)$$

где $r = 0,01$ м – радиус шара, E_1, E_2 – модули упругости Si_3N_4 и стали, равные соответственно 10^{12} Па и $5 \cdot 10^8$ Па, μ_1, μ_2 – коэффициенты Пуассона для Si_3N_4 и стали, равные 0,15 и 0,6 соответственно.

Подставляя численные значения, получаем выражения для времени удара и усилия, возникающего в контакте тел

$$\tau = 6,55 \cdot 10^{-5} V^{-\frac{1}{5}},$$

$$P = 106,4 \cdot V \quad (3)$$

Следовательно, имеется следующая зависимость: $\tau \propto V^{-\frac{1}{5}}$ и $P \propto V$.

Разрушение хрупких материалов описывается теорией Гриффитса, согласно которой если в подвергнутом воздействию напряжений твердом теле появляется трещина, то должно установиться равновесие между уменьшением потенциальной энергии и увеличением поверхностной энергии. При таком подходе напряжение, достаточное для того, чтобы тело, содержащее трещину длиной l^* , разрушилось, определится как:

$$\sigma_p \approx \left(\frac{\alpha E}{l^*} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

где α – удельная поверхностная энергия, E – модуль упругости кремния ($5 \cdot 10^4$ Па).

При конкретной скорости измельчения, максимальная контактная сила определяет степень измельчения. Максимальное напряжение в контакте определится как:

$$\sigma_{\max} = \frac{P_{\max}}{\pi r^2}, \quad (5)$$

где r – радиус зоны контакта шар – стакан мельницы, не превышает 1 мм. Тогда условие измельчения можно записать:

$$\frac{\sigma_{\max}}{f(n)} \geq \sigma_p, \quad (6)$$

где $f(n)$ – функция, характеризующая степень дисперсности частиц в зоне удара. Из [4] следует, что $l^* \propto \frac{1}{\sigma_p^2}$, т.е. с ростом приложен-

ного напряжения размер опасной трещины быстро уменьшается. Расчет показывает, что при увеличении скорости вращения стакана мельницы до 7 об/с реализуется нагружение в интервале P_{\max} (3000–15 000) Н и скорость соударения шара с частицей до 15 м/с. При

этом происходит разрушение кристаллов кремния, содержащих трещины порядка 0,05 мкм. Для разрушения кристаллов с еще более мелкими трещинами скорости вращения стаканов должны резко возрастать, что энергетически невыгодно. Также быстрое нагружение приводит к нежелательному нагреву порошка.

Установлено, что оптимальным режимом измельчения является интервал нагружения (3000–15000 Н), скорость соударения 5–15 м/с при угловой скорости вращения стакана мельницы 5 об/с. Правильность выбора такого режима измельчения подтверждают ситовый и седиментометрический анализы порошков, полученных при разных временных и скоростных режимах. Результаты ситового анализа представлены на рис. 1. Как видно из диаграмм распределения частиц по размерам, порошок, полученный измельчением со скоростью 3 об/с (рис. 1 в), содержит крупные и

мелкие фракции почти в равном отношении. Количество мелкой фракции незначительно увеличивается при более длительном измельчении. При скоростях 5 и 7 об/с количество мелкой фракции резко увеличивается, причем при скорости помола 5 об/с (рис. 1 б) увеличение времени измельчения существенно повышает содержание мелкой фракции. Для скорости измельчения 7 об/с (рис. 1 а) наблюдается аномалия: при более длительном измельчении количество мелкой фракции не увеличивается.

Используя сканирующую электронную микроскопию (TESLA BS-300), можно увидеть, что частицы порошка, полученного при режиме измельчения 7 об/с, 4 ч, образуют крупные комплексы (рис. 2), которые в свою очередь объединяются друг с другом (рис. 2 а, б). В пользу того, что это не артефакт, связанный с препарированием частиц, свидетельствует явная граница взаимодействия между частицами (рис. 2 в).

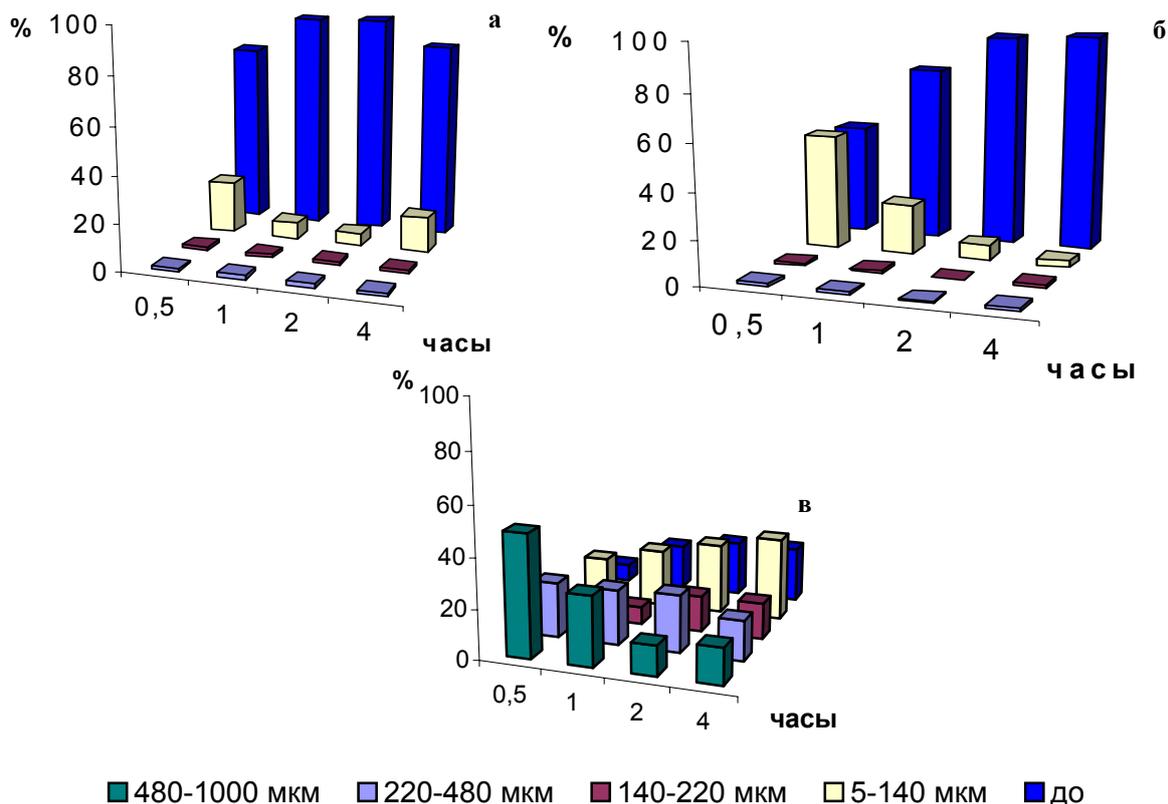


Рис. 1. Гранулометрический состав порошков кремния, измельченных с угловыми скоростями вращения стаканов мельницы: а – 7, б – 5, в – 3 об/с.



а – X 500

б – X 3200

в – X 1500

г – X 7000

Рис. 2. Агломерирующие частицы порошка кремния.

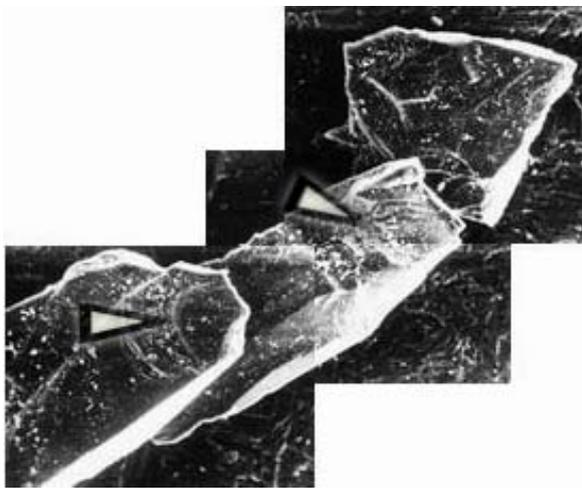


Рис. 3. Частицы порошка Si. X 250.

Для исследования порошков кремния при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводится соответствующее препарирование: частицы размещаются в один слой на алюминиевой пластинке. Такое расположение частиц позволяет исследовать свойства каждой отдельной частицы. Кремний – полупроводниковый материал, поэтому при непосредственном взаимодействии электронного пучка с поверхностью кремниевых частиц, накапливается электрический заряд на поверхности, что приводит к ухудшению РЭМ изображения, формируемого за счет рельефного контраста [9]. Для исключения эффекта скопления заряда на поверхность напыляли графит и для оттенения рельефа – серебро. Такое препарирование позволяет получить качественное изобра-

жение частиц порошка вплоть до увеличений X30 000.

Установлено, что частицы порошка имеют четкую огранку, а образуются по механизму хрупкого разрушения.

На рис. 3 представлены крупные (300–400 мкм) частицы порошка Si. В соответствии с ГОСТ 25849-83 [7] форму данных крупных частиц можно определить как осколочную. Причем наряду с границами хрупкого разрушения можно увидеть области истирания поверхности частиц (стрелки на рис. 3).

На рис. 4 показаны две частицы размером около 50 мкм осколочной формы, имеющих кристаллическую структуру. Хорошо видны выходы кристаллографических плоскостей на грань частицы. Плоскости, образующие ступенчатую структуру на гранях частиц (рис. 4 а), являются плоскостями {111}, плоскости (111) – самые плотноупакованные в кристалле кремния, в них также располагаются дислокации. Учитывая это, можно считать, что трещины образуются в местах скопления дислокаций, а механизмом разрушения служит механизм слияния дислокаций [8]. Величина ступенек составляет в среднем 1–4 мкм. Учитывая, что вектор Бюргерса составляет около 0,5 нм, можно оценить количество скопившихся дислокаций. Их число меняется в пределах от 20 000 до 80 000. На рис. 4 б стрелкой показан структурный фрагмент, который является некоторым энергетическим барьером, препятствующим распространению трещин по плоскости {111}.

На рис. 4 в, г видны фрагменты поверхностей раздела (рис. 4 в, стрелка) округлой формы, радиус кривизны которых составляет около 5 мкм. Этот рельеф создается неравномерным распределением примесей в конвективных потоках при выращивании кремния.

На рис. 5 представлены частицы на порядок меньшие предыдущих, размером 10 мкм. Они имеют кристаллическое строение и разрушаются как по плоскостям спайности, так и по другим системам, с искривленными границами скола (рис. 5 г, стрелка). Различие в строении поверхностей изломов связано с нарушением распределения энергии в плоскостях типа $\{111\}$. Это происходит из-за флуктуаций тепло- и массопереноса при кристаллизации кремния из расплава. В частности, существование локальных вихрей вблизи

фронта кристаллизации [4], приводит к тому, что горячее течение от стенок тигля только частично попадает к центру кристалла. А в области границ вихрь – расплав – кристалл неоднородность будет распределяться по кругу в плоскости кристаллизации. Масштабы таких вихрей составляют сантиметры, но, как видно из рис. 5 и 6, радиусы кривизны поверхностей раздела составляют 1–5 мкм. Следовательно, имеется существенный градиент температуры, который приводит к периодическому неоднородному распределению энергии на микроуровне.

Частицы порошка в диапазоне размеров 1–5 мкм (рис. 6) повторяют форму средних и крупных частиц и также имеют осколочную равноосную форму.

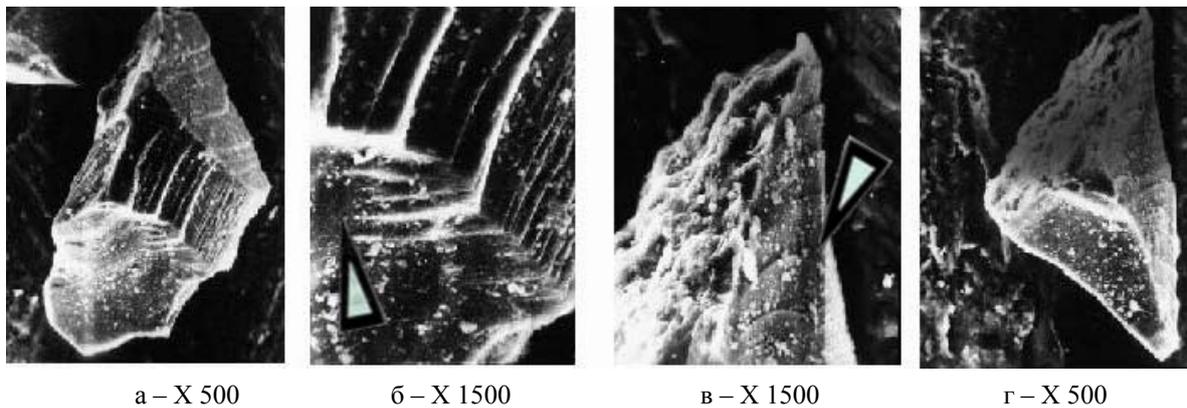


Рис. 4. Частицы порошка Si – а, г и их увеличенные фрагменты – б, в.

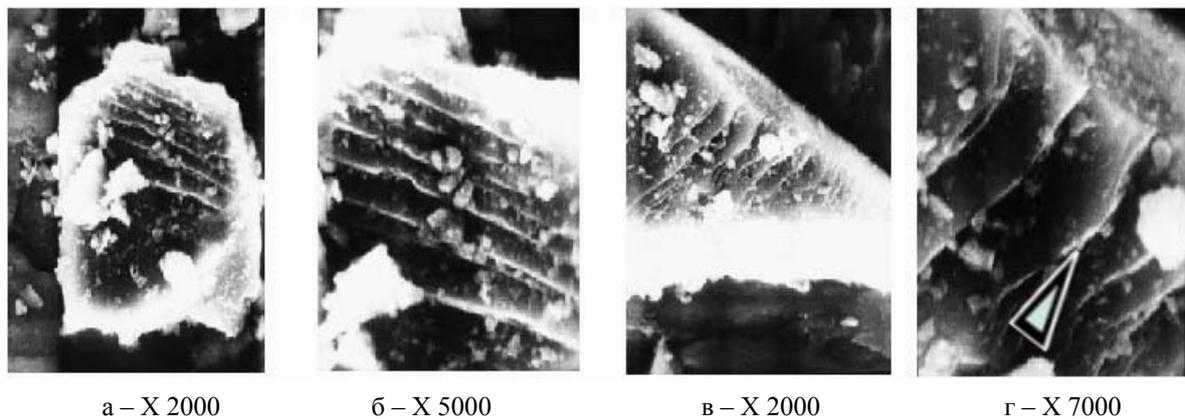


Рис. 5. Частицы порошка Si – а, в и их увеличенные фрагменты – б, г.

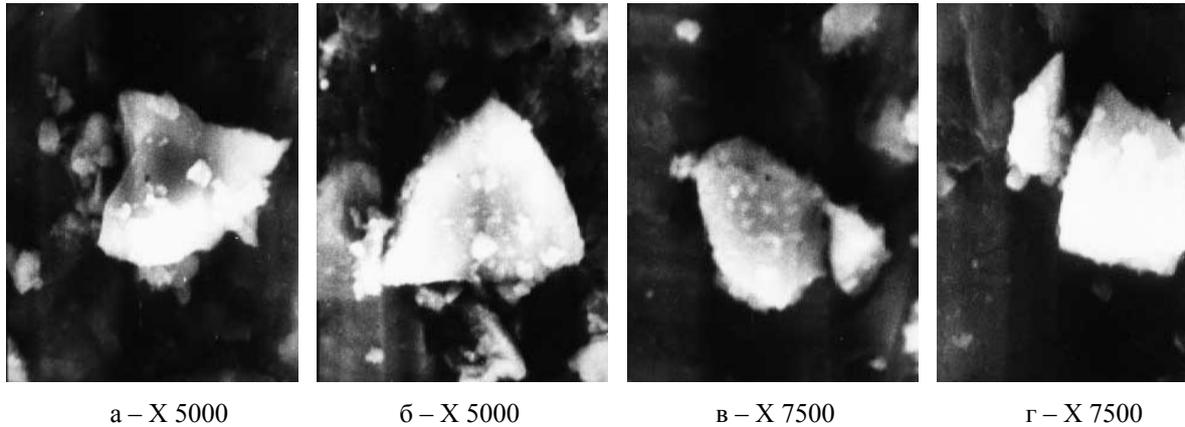


Рис.6. Мелкие частицы порошка Si.

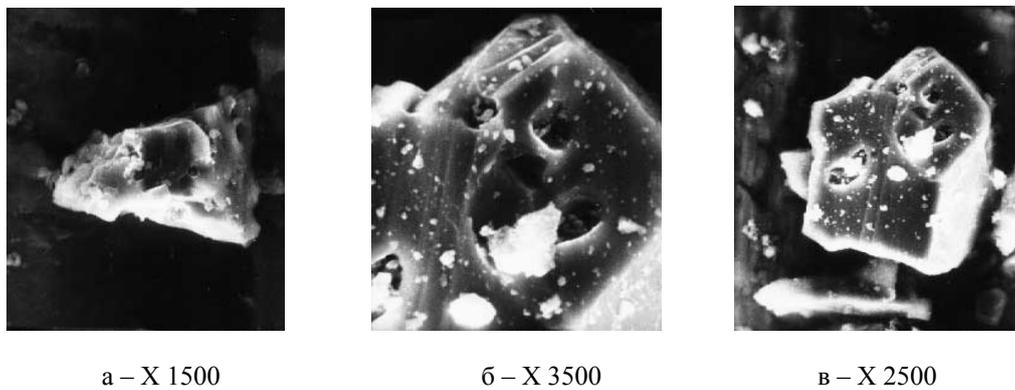


Рис. 7. Дефекты роста в частицах порошка Si.

Однако даже после препарирования на их поверхности сохраняется определенный заряд, который не позволяет рассмотреть поверхность частицы при большем увеличении.

На рис. 7 показаны частицы, содержащие следы дефектов роста монокристалла. Внутренние поры, судя по гладким краям и правильной форме, образовались при росте монокристалла. Такие дефекты роста могли быть выявлены при измерении электрических параметров слитка.

Поры образуются за счет образования в монокристалле газовой фазы. На рис. 7 в видна частица с сильно неоднородной структурой, которая могла быть вызвана грубым отклоне-

нием от температурного режима, отрывом фронта кристаллизации и т.д.

На основе полученных результатов можно сделать заключение: при оптимальном режиме измельчения ($v = 5$ об/с, $\tau = 7$ ч) получают порошки высокой дисперсности (десятые доли мкм), частицы которых имеют кристаллическое строение.

Метод РЭМ также позволяет судить о процессе кристаллизации монокристаллического Si, о характере и плотности распределения дефектов в объеме кристалла. Исходя из этих данных, можно вносить коррективы в процесс получения монокристаллического Si, т.е. осуществлять обратную связь.

Литература

1. *Нашельский А.Я.* Технология получения полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1987.
2. *Рейви К.* Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. – М.: Мир, 1984.
3. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / Под ред. В. Шатта. – М.: Металлургия, 1983.
4. *Бердников В.С., Греков М.И. и др.* Теплопередача и структура течения в подогреваемом снизу слое жидкости с независимым вращением горизонтальных границ. – Новосибирск, 1990.
5. *Бердников В.С., Панченко В.И.* Некоторые характеристики смешанной конвекции в лабораторной модели метода Чохральского // Сб. научн. тр. “Теплофизика кристаллизации веществ и материалов”. – Новосибирск, 1987.
6. *Бердников В.С., Борисов В.Л. и др.* Моделирование гидродинамики расплава при вытягивании кристаллов с коническим фронтом кольцевого сечения // Там же.
7. ГОСТ 25849-83. Порошки металлические. Метод определения формы частиц. – М., 1983.
8. *Финкель В.М.* Физика разрушения. – М.: Металлургия, 1970.
9. *Голдстейн Дж., Ньюберн Д.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. – В 2 кн. – М.: Мир, 1984.