

РАСПРОСТРАНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ЖИДКОМ КРЕМНИИ

Глазов В. М., Ким С. Г.

Впервые исследована температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвука в жидком кремнии при перегреве до 100 К над точкой плавления. Выявлен аномальный характер этой зависимости. Анализ аномальных акустических свойств жидкого кремния проведен на основе классической теории Стокса—Кирхгофа. Показано микронеоднородное строение расплава кремния и подтверждено наличие структурных изменений в жидком кремнии при его нагреве.

При проведении систематических исследований акустических свойств электронных расплавов (жидких металлов и полупроводников) [1] нами ранее [2] исследована температурная зависимость скорости распространения ультразвука в жидком кремнии. Для более полного описания распространения ультра-

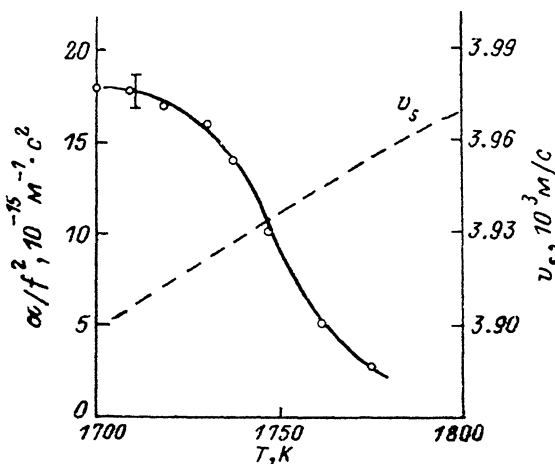


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвука в жидком кремнии.

звука необходимы сведения и о поглощении энергии упругой волны в исследуемых средах. Трудности технического характера до сих пор не позволяли провести такие измерения. Целью настоящей работы явилось исследование температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвука в расплавленном кремнии.

В исследованиях была использована методика, описанная в работе [3]. Нагревателем служила графитовая печь. Кроме того, была сконструирована специальная несущая конструкция из графита для предотвращения деформации измерительной ячейки, изготовленной из плавленого кварца. Измерения проводили в атмосфере высокочистого аргона. Температуру контролировали вольфрам-рениевой термопарой ВР5/ВР20. Несущая частота зондирующих импульсов составляла 52 МГц. Погрешность измерений не превышала 10%. Исследовали четыре разных образца кремния чистотой не хуже 99.999% Si.

Данные, полученные на разных образцах для одной и той же температуры, воспроизводились с погрешностью 5—10 %.

На рис. 1 представлены результаты измерений коэффициента поглощения ультразвука (α), отнесенного к квадрату частоты (f), в температурном интервале 1700—1750 К. На этом же рисунке штриховой линией показана температурная зависимость скорости распространения ультразвука (v_s), полученная нами ранее [2]. Как известно, в жидких металлах скорость ультразвука с нагревом линейно убывает, а величина α/f^2 , как это было показано в работе [4], при нагревании монотонно возрастает. В данном же случае, как видно на рис. 1, характер политейм v_s и α/f^2 не соответствует изменениям этих характеристик для жидких металлов при повышении температуры. Поэтому, хотя кремний при плавлении и металлизирован, согласно измерениям электрических характеристик (электропроводности, термоэдс, эффекта Холла [5]), его нельзя полностью отнести к жидкометаллическим средам. По-видимому, аномальное поведение акустических свойств жидкого кремния обусловлено особенностями его строения, проявляющимися в процессах «последеплавления» [5, 6].

Заметим, что частотной дисперсии v_s и α/f^2 в интервале 1—70 МГц у жидкого кремния нами не обнаружено. Следовательно, релаксационная теория для описания его поведения в данном случае не применима. В связи с этим рассмотрим полученные результаты с классических позиций. В классической теории распространения звука коэффициент поглощения выражается формулой Стокса—Кирхгофа [7]

$$\alpha = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho v_s^3} \left[\frac{4}{3} \eta + \kappa \left(\frac{1}{c_p} - \frac{1}{c_v} \right) \right], \quad (1)$$

где ρ — плотность, v_s — скорость распространения звука, η — динамическая вязкость, κ — коэффициент теплопроводности, c_p и c_v — удельные теплоемкости при постоянных давлении и объеме. Приведем выражение (1) к виду, более удобному для анализа акустических свойств. Для этого примем во внимание, что

$$\rho v_s^2 = \beta_s^{-1}, \quad (2)$$

$$\eta = \rho \nu, \quad (3)$$

$$c_p/c_v = \gamma, \quad (4)$$

где β_s — адиабатическая сжимаемость, γ — показатель политропы, ν — кинематическая вязкость. Кроме того, учтем, что

$$N_A M = \mu, \quad (5)$$

$$N_A V_A = V, \quad (6)$$

$$c_p = C_p/\mu, \quad (7)$$

где M — масса частицы, V_A — атомный объем, μ и V — масса и объем одного моля вещества, C_p — мольная теплоемкость при постоянном давлении, N_A — число Авогадро. Подставив выражения (2)—(7) в соотношение (1) и проведя перегруппировку членов, получим

$$\frac{\alpha v_s}{f^2} = 2\pi^2 N_A \beta_s \left[\frac{4}{3} \frac{\nu}{V} + \frac{\kappa}{C_p} (\gamma - 1) \right] M. \quad (8)$$

Согласно классическим представлениям, распространение упругих волн определяется только межатомным взаимодействием и инерцией частиц, образующих среду. Следовательно, из анализа полученного выражения (8) можно сделать вывод о том, что $f^2 \times v_s$, т. е. произведение параметров, характеризующих процесс распространения упругой волны, можно представить зависящим от двух факторов — некоторого фактора, определяющего межатомное взаимодействие, и инерционного фактора, связанного с массой частиц M . Фактор взаимодействия обозначим B_s . В него интегрально включается весь комплекс величин и коэффициентов, входящих в правую часть уравнения (8), т. е.

$$B_s = 2\pi^2 N_A \rho_s \left[\frac{4}{3} \frac{v}{V} + \frac{x}{C_p} (\gamma - 1) \right]. \quad (9)$$

Тогда последнее можно переписать в форме

$$\frac{av_s}{f^2} = B_s M. \quad (10)$$

Таким образом, полученное из формулы Стокса—Кирхгофа соотношение предполагает линейную корреляцию между произведением первичных параметров (α/f^2 и v_s) распространения упругой волны и массой частиц, образующих среду. Такая переформулировка соотношения Стокса—Кирхгофа примечательна тем, что предоставляется возможность рассмотреть микронеоднородные (в струк-

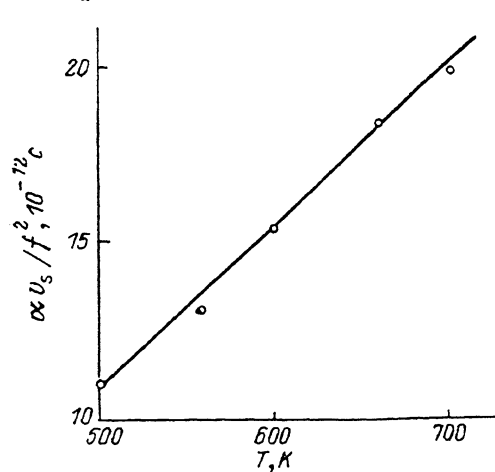


Рис. 2. Температурная зависимость произведения акустических параметров жидкого индия.

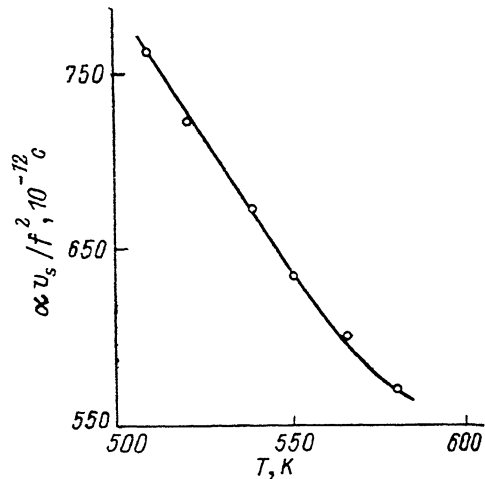


Рис. 3. Температурная зависимость произведения акустических параметров жидкого селена.

турном отношении) среды, а также многокомпонентные смеси, начиная с двухкомпонентных, в которых возможны ассоциативные процессы. При этом в наиболее общем случае микронеоднородный расплав можно представить в виде смеси из частиц со всеми возможными количествами атомов — от 1 до некоторого N . В случае простой жидкости все частицы состоят из атомов одного сорта. Тогда усредненная масса M всех частиц расплава может быть выражена следующим образом:

$$M = \sum_{i=1}^N M_i x_i, \quad (11)$$

где x_i — мольная доля частиц с i атомами. Пусть масса одного атома — M_1 . Тогда, очевидно, $M_i = iM_1$, и выражение (11) переписется в виде

$$M = M_1 \sum_{i=1}^N i x_i. \quad (12)$$

Подставляя M , согласно соотношению (12), в уравнение (10), получим

$$\frac{av_s}{f^2} = B_s M_1 \sum_{i=1}^N i x_i. \quad (13)$$

Вероятность реализации наиболее общего случая в природе очень мала. Поэтому рассмотрим некоторые простые частные случаи.

1. *Первый предельный случай.* Частицы среды представляют собой атомы, т. е. $N=1$. Тогда жидкость является атомарной, и соотношение (13) примет простую форму

$$\frac{av_s}{f^2} = B_s M_1. \quad (14)$$

Этот случай в первую очередь распространяется на простые жидкие металлы. По соотношениям (8) и (9) видно, что фактор B_s определяется главным образом адиабатической сжимаемостью β_s . У жидких металлов при их нагреве сжимаемость возрастает в результате расширения и термического ослабления межатомных металлических связей. Однако, поскольку M_1 — величина постоянная, произведение av_s/f^2 должно возрастать с ростом температуры. Проиллюстрируем это на примере жидкого индия.

На рис. 2 представлена температурная зависимость величины av_s/f^2 для жидкого индия. Значения a/f^2 и v_s взяты из работ [1, 4]. Видно, что av_s/f^2 в рассматриваемом предельном случае монотонно возрастает с ростом температуры.

2. *Второй предельный случай.* Среда состоит из частиц одного вида, каждая из которых содержит N атомов. Это полностью ассоциированная жидкость, и соотношение (13) для нее запишется в следующей простой форме:

$$\frac{av_s}{f^2} = B_s M_1 N, \quad (15)$$

или

$$\frac{av_s}{f^2} = \left(\frac{av_s}{f^2}\right)_1 N, \quad (16)$$

где $(av_s/f^2)_1$ отвечает атомарному расплаву. Структурные изменения при на-

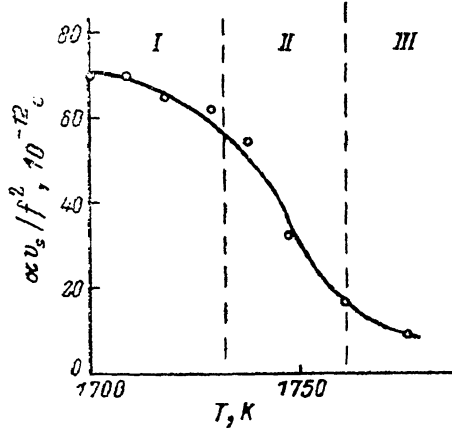


Рис. 4. Температурная зависимость произведения акустических параметров жидкого германия.

греве такой жидкости представляют собой по сути дела термический распад ассоциатов и сопровождаются уменьшением N . При достаточно интенсивном уменьшении N величина av_s/f^2 может уменьшаться, несмотря на то что $(av_s/f^2)_1$ с нагревом увеличивается. Этот случай можно проиллюстрировать на примере расплава селена, который при сравнительно низких температурах является практически полностью ассоциированной жидкостью. На рис. 3 представлена температурная зависимость av_s/f^2 для жидкого селена. Данные по a/f^2 и v_s взяты из работ [1, 3].

3. *Промежуточный случай.* Это суперпозиция первого и второго предельных случаев. Расплав в данном случае можно рассматривать как смесь (раствор) ассоциатов или кластеров с N атомами в атомарной матрице. Соотношение (13) приводится к виду

$$\frac{av_s}{f^2} = \left(\frac{av_s}{f^2}\right)_1 \left[1 + (N-1) \frac{nN}{N_A}\right], \quad (17)$$

где n — число кластеров в одном моле вещества. Правоммерно потребовать, чтобы соотношение (17) при определенных условиях переходило к выражениям (14) и (15). Действительно, нетрудно показать, что при $N=1$ и $nN=N_A$, характеризующих предельные случаи, (17) переходит соответственно к (14) и (15). В промежуточном случае, согласно соотношению (17), av_s/f^2 нелинейно зависит от N . Мы полагаем, что жидкий кремний отвечает именно этому случаю. Как видно из рис. 4, политерма av_s/f^2 для жидкого кремния представляет собой нелинейно убывающую кривую. По характеру полученной кривой исследованный температурный интервал можно условно разбить на три участка.

На участке I интенсивность термического распада кластеров сравнительно невелика. Это можно связать с тем, что структурные изменения непосредственно после плавления произошли достаточно обширно и глубоко. По-видимому, в этом температурном диапазоне распад кластеров протекает по механизму растворения их в матрицу [1].

На участке *II* температурный коэффициент $\alpha v_s/f^2$ по абсолютной величине возрастает. Очевидно, это свидетельствует об интенсификации процесса распада кластеров с включением механизма дробления последних [1].

На участке *III* крутизна политермы $\alpha v_s/f^2$ заметно снижается. На наш взгляд, это указывает на спад интенсивности распада кластеров, связанный с повышением металлизации жидкого кремния.

Таким образом, можно полагать, что кремний после плавления представляет собой частично ассоциированную жидкость в виде раствора кластеров в атомарной матрице. Распад кластеров при нагреве составляет суть структурных изменений в жидком кремнии.

В заключение авторы с чувством глубокой признательности отмечают роль покойного профессора А. Р. Регеля в постановке и проведении систематических исследований акустических свойств полупроводниковых расплавов, включая и данную работу.}

Список литературы

- [1] Регель А. Р., Глазов В. М., Ким С. Г. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 8. С. 1353—1376.
- [2] Глазов В. М., Ким С. Г., Нуров К. Б. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 10. С. 1834—1837.
- [3] Глазов В. М., Ким С. Г., Сулейменов Т. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 8. С. 1469—1474.
- [4] Гитис М. Б., Михайлов И. Г., Ниязов С. // Акуст. журн. 1968. Т. 14. В. 1. С. 57—61.
- [5] Регель А. Р., Глазов В. М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М., 1982. 320 с.
- [6] Регель А. Р., Глазов В. М. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 10. С. 1729—1741.
- [7] Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М., 1964. 514 с.

Московский институт
электронной техники

Получена 21.05.1990
Принята к печати 18.06.1990