

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЗВУКА И СЖИМАЕМОСТИ В РАСПЛАВЛЕННОМ КРЕМНИИ

Глазов В. М., Ким С. Г., Нурув К. Б.

В диапазоне  $\sim 250$  К над точкой плавления кремния детально исследована температурная зависимость скорости распространения ультразвука частотой 2 МГц. С использованием этих данных рассчитаны значения адиабатической сжимаемости. Анализ полученных результатов с привлечением модельной теории сжимаемости двухструктурной кластерной жидкости показывает, что во всем исследованном температурном интервале в жидком кремнии продолжают структурные изменения.

Кремний как наиболее широко применяемый полупроводниковый материал к настоящему времени достаточно подробно изучен. Однако интерес к этому классическому полупроводнику среди исследователей не только не снижается, но и возрастает, что обусловлено расширением сферы его практического применения в некристаллическом состоянии, в частности в аморфном. В связи с этим особый интерес представляет жидкое состояние кремния, на основе которого формируется аморфный или стеклообразный материал.

В одном из последних исследований электрофизических свойств жидкого кремния [1] подтверждено, что кремний плавится по типу полупроводник — металл [2]. Однако на вопрос о наличии структурных изменений при дальнейшем нагреве уже в жидком состоянии эти исследования не дают определенного ответа, поскольку электрофизические свойства определяются как концентрацией носителей заряда, так и их подвижностью, изменения которых зачастую маскируют друг друга. Данный вопрос мог бы быть решен прямыми исследованиями структуры дифракционными методами, но при таких высоких температурах эти методы недостаточно точны.

При этих обстоятельствах приобретает важное значение изучение свойств, связанных с упругостью среды. В частности, скорость распространения упругих волн ( $v_s$ ), которая определялась только упругостью ( $\rho$ ) — структурно-чувствительными характеристиками среды, может привести к тонким изменениям в строении жидкого кремния.

Первая попытка исследования температурной зависимости скорости распространения звука в жидком кремнии была предпринята авторами работы [3]. В ней сообщается, что измерения удалось провести лишь в диапазоне  $\Delta T = 50$  К выше точки плавления, причем отмечается, что в этом диапазоне имеется небольшой минимум сжимаемости, с которым связан соответствующий максимум скорости звука. Невозможность расширения температурного интервала исследований авторы [3] объяснили начинающимся взаимодействием расплава кремния с материалом контейнера — расплавленным кварцем. Однако в работе других авторов [4] температурный интервал измерений скорости звука в жидком кремнии составлял уже 283 К над точкой плавления, причем в контейнере из того же материала — расплавленного кварца. Кроме того, в [4] абсолютное значение скорости звука вблизи кристаллизации на  $\sim 50$  м/с больше, чем в [3], и никакого максимума скорости звука не обнаружено. Температурная зависимость скорости звука в [4] получена в виде линейно убывающей функции с температур-

ным коэффициентом  $dv_s/dT = -0.085$  м/с·К во всем исследованном температурном интервале ( $\Delta T = 283$  К). Наконец, в последней известной нам работе [5] температурный интервал измерений скорости звука в жидком кремнии составил уже 370 К над точкой плавления. Материалом контейнера в данном случае служил оксид алюминия чистотой 99.8 %  $Al_2O_3$ . Вблизи температуры кристаллизации абсолютные значения скорости звука в работах [3, 5] хорошо согласуются. Однако температурная зависимость скорости звука в работе [5] получена в виде линейно возрастающей функции с температурным коэффициентом  $dv_s/dT = 0.35$  м/с·К во всем исследованном температурном интервале ( $\Delta T = 370$  К).

Таким образом, в литературных данных по исследованию температурной зависимости скорости звука в жидком кремнии имеются существенные расхождения и противоречия. Погрешности измерений в работах составляют соответственно 0.2 [3], 0.3—0.7 [4] и 0.3—0.5 % [5]. Расхождение же в абсолютных значениях скорости звука между данными указанных работ достигает 2 %. Конечно, 4—9-кратное превышение различий в абсолютных значениях скорости звука по сравнению с указанными погрешностями измерений в работах разных авторов не столь драматично. Настораживает здесь совершенно различный характер температурной зависимости скорости звука, поскольку, согласно результатам работы [3], структурные изменения в жидком кремнии возможны внутри интервала  $\Delta T = 50$  К; по данным [4], никаких структурных изменений нет на протяжении  $\Delta T = 280$  К; по данным [5], перегрев жидкого кремния на  $\Delta T = 400$  К выше точки плавления не вызывает даже намека на завершение структурных изменений.

В этой противоречивой ситуации возникает необходимость повторного тщательного исследования температурной зависимости скорости распространения звука в расплавленном кремнии. Для этой цели нами была создана установка для акустических исследований расплавов при температурах выше 1600 К. При этом электрическая часть целиком сохранена от установки, описанной в работе [6]. Реконструкция подверглась только тепловая часть: заново были изготовлены водоохлаждаемая рабочая камера, система ввода звукопроводов в рабочую камеру, тоководы на токи до 1000 А и нагреватель из графита. Нагреватель изготовлен в виде коаксиальных графитовых цилиндров, верхние концы которых контактируют между собой посредством резьбового соединения, а к нижним подводятся водоохлаждаемые тоководы. При этом противоположно текущие токи обеспечивают компенсацию магнитных полей от внутреннего и наружного цилиндров. Толщина стенки внутреннего цилиндра составляет 1—2 мм (собственно нагреватель), а наружного — от 5 до 7 мм (одновременно несущая конструкция и первый тепловой экран). С использованием системы боковых и торцевых экранов рабочая температура печи доводилась до 2200 К.

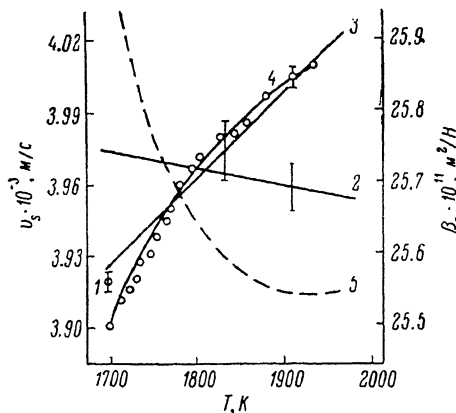
Измерения проводились в атмосфере высокочистого аргона. В качестве пьезоэлементов использовали диски из ЦТС керамики диаметром 10 мм с резонансной частотой основной гармоники 2 МГц. Исследовали кремний чистотой 99.9999 % Si. Материалы буферных звукопроводов и контейнера служил плавленый кварц. Температура контролировалась вольфрам-рениевой термопарой ВР 5/20. Акустический контакт осуществляли при помощи борного ангидрида массой 0.01 г по методике, описанной в работе [6]. Масса навески образца составляла 100 г. Даже если бы весь борный ангидрид растворился в образце, его примесь составила бы 0.01 %, при этом чистота кремния осталась бы на уровне 99.99 % Si. Однако осмотр после экспериментов показывал, что борный ангидрид оставался на рабочих торцах звукопроводов. При подаче на излучающий пьезоэлемент импульсов радиочастотного напряжения с амплитудой 20 В с приемного пьезоэлемента снимали стабильный сигнал с амплитудой  $\sim 0.3$  В. В области температур  $\sim 1950$  К амплитуда выходного сигнала резко падала до 0.003 В. При таком сигнале еще можно было вести измерения, но надежными считаем измерения до 1940 К, при которых амплитуда выходного сигнала составляла еще 0.1 В. При каждой температуре перед измерениями образец выдерживали 15—20 мин. После измерений в течение 3—5 ч, по-видимому, в процессе охлаждения кварцевые звукопроводы и контейнер растрескивались. Поэтому в каждом эксперименте использовались новые звукопроводы и контейнер. В отдельных экспериментах нагрев производили до 2050 К. При этом

звукпроводы и контейнер уже размягчались и деформировались. Очевидно, резкое уменьшение сигнала в области 1950 К связано с началом заметного размягчения кварца.

Разброс экспериментальных точек при фиксированной температуре составлял 5—7 м/с. Учитывая возможную неточность измерений температуры в пределах  $\pm 5$  К, мы оцениваем погрешность измерений скорости распространения звука величиной 10 м/с или  $\sim 0.25$  %. Измерения проводились на пяти разных образцах. Результаты измерений от опыта к опыту воспроизводились с точностью  $\pm 4$  м/с. С целью расширения температурного диапазона исследований были предприняты попытки провести измерения с использованием рубиновых стержней в качестве звукпроводов, а также алундовых тиглей в качестве контейнера. Однако рубиновые стержни во всех попытках скалывались из-за большого перепада температур между водоохлаждаемыми концами и рабочими торцами, помещенными в расплавленный материал.

На рисунке представлены результаты наших исследований совместно с литературными данными. Кроме того, штриховой линией показана температурная зависимость адиабатической сжимаемости  $\beta_s$ , рассчитанной при помощи соотношения Лапласа

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



Значения плотности были взяты из монографии [7]. Видно, что наши результаты наиболее близки к данным работы [5]. Однако скорость звука растет не

Температурные зависимости скорости распространения звука и сжимаемости в расплавленном кремнии.

Данные работ: 1 — [3], 2 — [4], 3 — [5], 4 — настоящей работы; 5 — адиабатическая сжимаемость расплавленного кремния.

линейно, как в работе [5], а с постепенным уменьшением температурного коэффициента  $dv_s/dT$  от 0.65 до 0.15 м/с·К, т. е. имеется явная тенденция к тому, чтобы в области температур  $\sim 2000$  К политерма скорости звука достигла максимума. Постепенное уменьшение крутизны роста температурной зависимости скорости звука показывает, что интенсивность структурных изменений с температурой убывает. По-видимому, при температуре максимума политермы  $v_s$ , предполагаемого в области  $\sim 2000$  К, структурные изменения завершаются. Особенно четко это прослеживается на температурной зависимости адиабатической сжимаемости. Крутизна ее, как видно на рисунке, изменяется более быстро и начиная уже с  $\sim 1930$  К практически не зависит от температуры. Очевидно, в области 2000 К можно ожидать возрастания ее с дальнейшим нагревом.

Рассмотрим полученные результаты, основываясь на двухструктурной кластерной модели расплава [8]. Исходя из этой модели, жидкий кремний можно представить как раствор кластеров в атомарной матрице, причем в кластерах межатомные связи реализованы преимущественно по ковалентному типу, а в матрице — по металлическому. В соответствии с этой моделью сжимаемость расплава

$$\beta_s = \beta_s^0 \frac{nN^{a+1} + m}{nN + m}, \quad (2)$$

где  $\beta_s^0$  — сжимаемость атомарной матрицы,  $N$  — количество атомов в усредненном кластере,  $m$  — число атомов в матрице,  $n$  — число кластеров,  $a$  — безразмерный положительный параметр, удовлетворяющий условиям  $a \rightarrow 1$  при  $N \rightarrow 1$  и  $a \rightarrow 0$  при  $N \rightarrow N_{кр}$ ;  $N_{кр}$  — предельное количество атомов в кластере, при достижении которого кластеры распадаются.

Из этого соотношения нетрудно видеть, что  $\beta_s > \beta_s^0$  при любых значениях  $N$  в интервале  $1 < N < N_{кр}$ . Следовательно, до тех пор (вернее, температур), пока

кластеры в жидком кремнии растворяются, сжимаемость ее с ростом температуры убывает. Качественно это согласуется с характером экспериментальной кривой сжимаемости на рисунке. Далее, при достижении  $N=1$  дробный множитель в выражении (2) обращается в единицу и  $\beta_s = \beta_s^0$ . С этого момента характер температурной зависимости сжимаемости должен быть подобен таковому для простых жидких металлов [9].

Таким образом, в результате исследований температурной зависимости скорости распространения звука в жидком кремнии установлено следующее: 1) процесс перестройки структуры не заканчивается в точке плавления; 2) структурные изменения продолжают при дальнейшем нагреве в интервале температур  $\Delta T \approx 300$  К.

#### Список литературы

- [1] Глазов В. М., Кольцов В. Б., Курбатов В. А. // Расплавы. 1987. Т. 1. В. 1. С. 18—21.
- [2] Мокровский Н. П., Регель А. Р. // ЖТФ. 1953. Т. 23. В. 5. С. 779—782.
- [3] Байдов В. В., Гитис М. Б. // ФТП. 1970. Т. 4. В. 5. С. 967—969.
- [4] Соколов Л. Н., Кац Я. Л., Окороков Г. Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 4. С. 62—68.
- [5] Kéita N. M., Steinemann S. // Phys. Lett. 1980. V. 72A. N 2. P. 153—154.
- [6] Глазов В. М., Тимошенко В. И., Ким С. Г. // Зав. лаб. 1985. Т. 51. В. 3. С. 22—26.
- [7] Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М., 1967. 244 с.
- [8] Глазов В. М., Ким С. Г. // Теплофизика высоких температур. 1987. Т. 25. В. 5. С. 900—906.
- [9] Гитис М. Б., Михайлов И. Г. // Акуст. журн. 1966. Т. 12. В. 2. С. 145—159.

Московский  
институт электронной техники

Получена 29.05.1989  
Принята к печати 30.05.1989