

УДК 532.614

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПО СМАЧИВАЕМОСТИ КРЕМНИЯ НЕКОТОРЫМИ ЖИДКИМИ МЕТАЛЛАМИ

Дохов М.П.

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет
им. В.М. Кокова», Нальчик, e-mail: vdokhova@yandex.ru

Настоящая статья посвящена исследованию межфазных явлений границ раздела жидких металлов с твердым кремнием. Проведены расчеты поверхностной энергии твердого кремния и ее температурный коэффициент, позволившие привести поверхностную энергию твердого кремния к температурам, при которых измерены краевые углы, образуемые жидкими металлами на поверхности твердого кремния. С помощью уравнения Юнга, используя литературные данные углов смачивания, рассчитаны межфазные энергии некоторых жидких металлов на границе с твердым кремнием. По краевым углам и поверхностным энергиям жидких металлов вычислены их работы адгезии к твердому кремнию. Полученные результаты показывают, что в тех случаях, когда в литературе отсутствуют или существуют единичные значения поверхностной энергии твердых тел, предложенный нами метод может быть применен для оценки межфазных характеристик твердо-жидких систем.

Ключевые слова: краевой угол, поверхностная энергия, межфазная энергия

DEFINITION INTERFACIAL CHARACTERISTIC BY THE WETTING SOLID SILICON SAME OF LIQUID METALS

Dokhov M.P.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov,
Nalchik, e-mail: vdokhova@yandex.ru

The present article is devoted to the study of interfacial phenomena interfaces of liquid metals with solid silicon. The calculated of the surface energy of solid silicon and its temperature coefficient, which allowed to bring the surface energy of solid silicon to temperatures at which the measured contact angles formed by liquid metals on solid surfaces of silicon. By equation Young, using literary evidence the contact angles, the calculated interfacial energy of some liquid metals at the boundary with solid silicon. By the contact angles and surface energy of liquid metals calculated their work of adhesion to solid silicon. The results show that in cases when in the literature do not exist or exist a single value of surface energy of solid body, our proposed method can be applied to evaluate the interfacial characteristics of solid-liquid systems. The results show that in those cases where there are no published or the single value of surface energy solid those our proposed method can be used to assess the interfacial characteristics of the solid-liquid systems.

Keywords: contact angle, surface energy, interfacial energy

Легкоплавкие металлы представляют научный и практический интерес, так как они служат основными компонентами припоев при изготовлении полупроводниковых приборов. Между тем межфазные характеристики легкоплавких металлов при смачивании ими полупроводников недостаточно изучены. В частности, до настоящего времени неизвестны экспериментальные или теоретические значения межфазных энергий легкоплавких металлов на границе с твердым кремнием.

В настоящей работе сделана попытка вычислить межфазные характеристики жидких металлов, находящихся в контакте с твердым кремнием $\sigma_{\text{ТЖ}}$.

В [1] был предложен термодинамический метод расчета межфазной энергии на границе раздела твердое тело – расплав разнородных металлов $\sigma_{\text{ТЖ}}$. Для применения этого

метода к расчету $\sigma_{\text{ТЖ}}$ необходимо знать поверхностную энергию твердого тела (подложки) $\sigma_{\text{ТП}}$ при температуре, при которой измерен угол смачивания твердого тела расплавом (жидкостью) другого вещества θ . К сожалению, универсальных методов не существует, чтобы в одном эксперименте одновременно измерялись бы обе величины θ и $\sigma_{\text{ТП}}$. Одни измеряют θ , другие $\sigma_{\text{ТП}}$, третьи $\sigma_{\text{рп}}$, т.е. поверхностную энергию расплава (жидкости), а межфазная энергия $\sigma_{\text{ТЖ}}$, вообще не измеряется. Все четыре величины сосредоточены в одном уравнении Юнга.

Наш метод расчета поверхностной энергии твердого тела основан на использовании угла смачивания твердого тела (подложки) собственным расплавом θ_1 и поверхностной энергии расплава при температуре кристаллизации $\sigma_{\text{рп}}$. Так как поверхностную энергию кристаллических

тел при их температурах плавления трудно измерять, то, как правило, измерение этой величины проводят при температуре ниже точки плавления данного тела.

Если известно одно экспериментальное значение $\sigma_{\text{тп}}$ при температуре T_1 и одно расчетное значение $\sigma_{\text{тп}}$ при температуре плавления, то можно вычислить температурный коэффициент поверхностной энергии твердого тела $\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T$, что позволяет привести поверхностную энергию $\sigma_{\text{тп}}$ к температуре, при которой измерен угол смачивания твердой фазы, расплавом другого вещества θ . Подставляя последнее значение $\sigma_{\text{тп}}$ в уравнение Юнга, можно вычислить межфазную энергию данного твердого тела с расплавом другого вещества $\sigma_{\text{тж}}$.

Сначала определим поверхностную энергию твердого кремния при температуре плавления $\sigma_{\text{тп}}$. Для этого воспользуемся, полученным ранее краевым углом θ_1 , образуемым расплавом кремния на поверхности твердого кремния в точке плавления $\theta_1 = 39^\circ$ [2]. Для нахождения поверхностной энергии $\sigma_{\text{тп}}$ кремния при температуре плавления необходимо также знать поверхностную энергию расплавленного кремния $\sigma_{\text{рп}}$.

Температурную зависимость поверхностной энергии кремния в жидком состоянии $\sigma_{\text{рп}}$ измеряли многие экспериментаторы. Однако разброс полученных разными авторами величин $\sigma_{\text{рп}}$ при температуре кристаллизации составляет около 180 мДж/м². Аналогичная ситуация имеет место и с температурным коэффициентом поверхностной энергии $\Delta\sigma_{\text{рп}}/\Delta T$ расплава кремния.

В работе [10] проведен анализ экспериментальных значений $\sigma_{\text{рп}}$, полученных в литературе для жидкого кремния, начиная с 1953 года. В результате статистической обработки имеющихся данных авторами для температурной зависимости поверхностного натяжения в интервале температур от 1685 до 1830 К рекомендовано уравнение

$$\sigma_{\text{рп}} = 820 - 0,3 (T - 1685), \quad (1)$$

где 1685 К – температура кристаллизации жидкого кремния.

В работе [4] методом лежащей капли измерено поверхностное натяжение жидкого кремния с чистотой 99,9999% в атмосфере чистого гелия. Политерма поверхностного натяжения жидкого кремния в интервале от температуры плавления до 1973 К выражается уравнением

$$\sigma_{\text{рп}} = 833 - 0,0836 (T - 1673). \quad (2)$$

Температуру кристаллизации жидкого кремния авторы принимали как величину 1673 К. Сопоставление температурных коэффициентов дает, что $\Delta\sigma_{\text{рп}}/\Delta T$ в [10] боль-

ше, чем в [4], в 3,6 раза. Простой расчет критической температуры по формуле (1), считая при этом $\sigma_{\text{рп}} = 0$, дает результат T_c : $T_c = 4418$ К, что является, по-видимому, заниженным значением для критической температуры кремния. По уравнению (2) соответствующий результат равен $T_c = 11637$ К, т.е. получается завышенный результат для критической температуры кремния.

Для расчетов межфазных характеристик мы выбрали уравнение (2), полученное в [4], потому, что авторы работали с расплавом кремния с первоначальной высокой чистотой в атмосфере гелия высокой чистоты. Что касается уравнения (1), полученного в работе [10], нам представляется, что при математической обработке результатов измерений, проведенных разными авторами, различными методами и в разное время, желательно руководствоваться иными критериями, чем в работе [10].

Нами ранее была составлена таблица, позволяющая по краевому углу и поверхностной энергии расплава определять поверхностную энергию твердого тела $\sigma_{\text{тп}}$ при температуре плавления однокомпонентного вещества [3]. С помощью этой таблицы, при θ_1 равном 39° , находим

$$\sigma_{\text{тп}} = 1,1026 \cdot \sigma_{\text{рп}}. \quad (3)$$

Взяв из уравнения (2) $\sigma_{\text{рп}} = 833$ мДж/м² и подставляя в формулу (3) для $\sigma_{\text{тп}}$ кремния при температуре плавления, получим

$$\sigma_{\text{тп}} = 1,1026 \cdot 833 = 918 \text{ мДж/м}^2.$$

В литературе имеется одно значение $\sigma_{\text{тп}}$ кремния с ориентацией грани (111), измеренное Гильманом методом раскалывания кристалла при температуре 78 К, равное 1240 мДж/м² [9]. По разности величин $\sigma_{\text{тп}}$ при температуре плавления и температуре измерения $\sigma_{\text{тп}}$ находим температурный коэффициент поверхностной энергии $\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T$ кремния

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T &= (918 - 1240)/(1685 - 78) = \\ &= -322/1607 = -0,2004 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Зная $\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T$ легко привести $\sigma_{\text{тп}}$ к температурам, при которых измерены углы смачивания θ для жидких металлов при смачивании ими поверхности твердого кремния. В качестве примера проведем вычисление $\sigma_{\text{тп}}$ кремния при температуре 693 К, при которой измерен краевой угол расплава цинка на поверхности твердого кремния. Умножив $\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T$ на разность между температурой плавления и температурой измерения θ и прибавив полученное

значение $\Delta\sigma_{\text{ТП}}$ к $\sigma_{\text{ТП}}$ (111) при температуре плавления, получим

$$\Delta\sigma_{\text{ТП}} = (1685 - 693) \cdot 0,2004 = 199 \text{ мДж/м}^2; \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ТП}} &= \Delta\sigma_{\text{ТП}} + \sigma_{\text{ТП}}(\text{пл}) = \\ &= 199 + 918 = 1117 \text{ мДж/м}^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Записав уравнение Юнга в виде

$$\sigma_{\text{ТЖ}} = \sigma_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{рп}} \cdot \cos \theta, \quad (6)$$

где θ – краевой угол, образуемый расплавом цинка на поверхности твердого кремния. Подставляя величины, входящие в уравнение (6), взяв θ из работы [7], получим межфазную энергию расплава цинка на границе с твердым кремнием

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ТЖ}} &= 1117 - 821 \cdot \cos 135 = \\ &= 1117 + 821 \cdot 0,7071 = 1698 \text{ мДж/м}^2. \end{aligned}$$

Затем рассчитываем работу адгезии цинка к твердому кремнию двумя формулами

$$W_1 = \sigma_{\text{рп}} (1 + \cos \theta), \quad (7)$$

или

$$W_2 = \sigma_{\text{рп}} + \sigma_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{ТЖ}}. \quad (8)$$

В формулах (7) и (8) W_1 и W_2 должны быть, естественно, равными.

Вычисление W_1 по формуле (7) дает для системы расплав цинка – кремний.

$$\begin{aligned} W_1 &= 821 \cdot (1 + \cos 135) = \\ &= 821 \cdot (1 - 0,7071) = 821 \cdot 0,2929 = 240 \text{ мДж/м}^2. \end{aligned}$$

Соответственно, по формуле (8) получим

$$W_2 = 821 + 1117 - 1698 = 240 \text{ мДж/м}^2,$$

заметим, что величины межфазных характеристик округлены до целых чисел.

Для сравнения с результатами, полученными при использовании формулы (2), мы выбрали среднее значение $\sigma_{\text{рп}}$ кремния авторов [8] и [5]. Полученные ими эмпирические уравнения имеют вид соответственно

$$\sigma_{\text{рп}} = 730 - 0,149 \cdot (T - 1713), \quad (9)$$

$$\sigma_{\text{рп}} = 746 - 0,152 \cdot (T - 1703). \quad (10)$$

Приводя $\sigma_{\text{рп}}$ в (9) и (10) к температуре кристаллизации, затем находя их среднее и подставляя полученный результат в формулу (3), имеем

$$\sigma_{\text{ТП}} = 1,1026 \cdot 742 = 818 \text{ мДж/м}^2,$$

где 742 есть среднее значение $\sigma_{\text{рп}}$ при температуре кристаллизации кремния. Дальнейшие расчеты аналогичны процедуре, приведенной выше для системы расплав цинка – твердый кремний.

При расчете $\sigma_{\text{ТЖ}}$ разнородных жидкостей и твердых тел, если $\sigma_{\text{рп}}$ смачивающего металла измерена при другой температуре по сравнению с температурой, при которой измерен краевой угол θ , то $\sigma_{\text{рп}}$ также необходимо привести к этой температуре. Такая операция расчетов $\sigma_{\text{рп}}$ нами проведена с жидкими металлами, используя справочные данные из [6].

В таблице приведены результаты вычислений поверхностной энергии твердого кремния $\sigma_{\text{ТП}}$, межфазной энергии $\sigma_{\text{ТЖ}}$ и работы адгезии W_A некоторых жидких металлов на границе с твердым кремнием в зависимости от температуры.

В таблице цифрой 1 при $\sigma_{\text{ТП}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$ обозначены величины, полученные нами при использовании $\sigma_{\text{рп}}$ кремния по уравнению (2), а цифрой 2 при $\sigma_{\text{ТП}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$ обозначены величины, полученные при использовании усредненного значения величины $\sigma_{\text{рп}}$ кремния по уравнениям (9) и (10) соответственно.

Из таблицы видно, что краевые углы легкоплавких металлов на кремний $\theta > \pi/2$ и мало изменяются с повышением температуры. Работы адгезии этих металлов к кремнию малы, что затрудняет использовать их в качестве припоя при изготовлении полупроводниковых приборов. Однако, как известно, на основе этих легкоплавких металлов в сочетании с серебром или никелем, медью может быть составлен такой припой, который будет иметь невысокую температуру плавления, добавка цинка будет способствовать уменьшению скорости коррозии. Медь увеличит сопротивление ползучести припоя, а никель снизит его окисляемость. Таким образом, можно составить припой, обладающий всеми необходимыми качественными характеристиками, для пайки металла и кремниевых полупроводников. Как отмечено выше, опытные данные θ заимствованы из работы [7]. В качестве подложки авторы использовали кремний p-типа проводимости с ориентацией (111).

Вычисленные $\sigma_{\text{ТЖ}}$ с использованием различных значений $\sigma_{\text{рп}}$ кремния, полученные разными авторами, отличаются друг от друга не больше, чем на 2–4% для систем угол смачивания в которых больше $\pi/2$.

Выводы

1. Проведена оценка поверхностной энергии твердого кремния при температуре плавления.
2. С помощью вычисленного значения температурного коэффициента поверхностная энергия твердого кремния приведена к температурам, при которых измерены краевые углы жидких металлов к кремнию.

**Результаты вычислений межфазных характеристик некоторых жидких металлов
на границе с твердым кремнием при различных температурах (мДж/м²)**

Металл	T, K	θ , град	σ_{rp}	$\sigma_{TP(1)}$	$\sigma_{TЖ(1)}$	$\sigma_{TP(2)}$	$\sigma_{TЖ(2)}$	W
Zn	693	135	821	1117	1698	1078	1659	240
	973	131	748	1061	1552	1005	1496	257
	1073	130	722	1041	1505	979	1443	258
Ga	323	88	733	1191	1165	1176	1150	759
	423	87	724	1170	1132	1149	1111	762
	523	87	716	1151	1114	1123	1086	753
In	523	111	583	1151	1343	1360	1332	374
	573	110	578	1141	1327	1339	1308	380
	673	110	568	1121	1300	1315	1278	374
	773	110	558	1101	1279	1292	1249	367
Sn	523	130	545	1151	1501	1123	1473	195
	623	125	535	1131	1438	1097	1404	228
	723	125	527	1111	1413	1071	1373	225
	823	125	519	1091	1389	1044	1342	221
Pb	623	130	468	1131	1432	1097	1398	167
	723	130	460	1111	1407	1071	1367	164
	823	130	451	1091	1381	1044	1334	161
	923	130	443	1071	1356	1018	1303	158
Ge	1263	40	634	1003	517	929	443	1120
	1313	30	629	993	448	916	371	1174
	1343	23	626	986	410	908	332	1202
Ag	1233	0	926	1009	83	937	11	1852
Al	1023	22	900	1051	217	992	158	1734

3. По литературным данным углов смачивания твердого кремния с ориентацией грани (111) жидкими металлами рассчитаны их межфазные энергии.

4. Показано, что межфазные энергии разнородных твердо-жидких систем при $\theta > \pi/2$ всегда больше, чем σ_{rp} смачивающей жидкости и σ_{TP} подложки (кремния), взятые по отдельности.

Список литературы

1. Дохов М.П. О межфазной энергии твердое тело-расплав разнородных металлов // Письма в ЖТФ. – 1996. – Т. 22. – Вып. 12. – С. 25–28.
2. Дохов М.П. Об относительных значениях поверхностных энергий металлов в тройной точке // Металлы. – 1994. – № 2. – С. 16–21.
3. Дохов М.П. Изменение межфазной энергии твердое тело-расплав и твердое тело-пар в зависимости от краевого

угла // Ред. журнала Изв. вузов, физика. – Томск: ВИНТИ, 1985. – 12 с.

4. Костиков В.И. Физические свойства жидкого кремния и сплавов на его основе / В.И. Костиков, А.С. Тарабанов // Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова Думка, 1977. – С. 79–90.

5. Найдич Ю.В. Поверхностные свойства золото-германиевых и золото-кремниевых расплавов / Ю.В. Найдич, В.М. Перевертайло, Л.П. Обущак // Физическая химия поверхности расплавов. – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – С. 113–121.

6. Ниженко В.Н. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно и двух-компонентные системы) / В.Н. Ниженко, Л.И. Флока. Справочник. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

7. Романовский В.И. Исследование смачиваемости монокристаллического кремния некоторыми легкоплавкими металлами / В.И. Романовский, Е.А. Жемчужина, З.А. Казакевич // Поверхностные явления в полупроводниках. Научные труды Моск. института стали и сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – № 89. – С. 41–44.

8. Тавадзе Ф.Н. Зависимость поверхностного натяжения жидких германия и кремния от температуры // Ф.Н. Тавадзе, М.Г. Кекуа, Д.В. Хантадзе, Т.Г. Церцвадзе // Поверхностные явления в расплавах. – Киев: Наукова Думка, 1968. – С. 159–162.

9. Хоконов Х.Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Кишинев: Штиинца, 1974. – С. 190–261.

10. Шишкин А.В., Басин А.С. Поверхностное натяжение жидкого кремния // Теоретические основы химической технологии. – 2004. – Т. 38. – № 36. – С. 699–707.

References

1. Dokhov M.P. O mezhfaznoy energii tverdoe telo-raspav raznorodnykh metallov // Pisma v ZhTF. 1996. T. 22. vyp. 12. pp. 25–28.

2. Dokhov M.P. Ob otnositelnykh znacheniyakh poverkhnostnykh energiy metallov v troynoy tochke // Metally. 1994. no. 2. pp. 16–21.

3. Dokhov M.P. Izmenenie mezhfaznoy energii tverdoe telo-raspav i tverdoe telo-par v zavisimosti ot kraevogo ugla // Red. zhurnala Izv. vuzov, fizika, Tomsk: VINITI, 1985. 12 p.

4. Kostikov V.I. Fizicheskie svoystva zhidkogo kremniya i splavov na ego osnove // V.I. Kostikov, A.S. Tarabanov // Metody

issledovaniya i svoystva granits razdela kontaktiruyushchikh faz. Kiev: Naukova Dumka, 1977. pp. 79–90.

5. Naydich Yu.V. Poverkhnostnye svoystva zoloto-germanievyykh i zoloto-kremnievykh raspavov / Yu.V. Naydich, V.M. Perevertaylo, L.P. Obushchak // Fizicheskaya khimiya poverkhnosti raspavov. Tbilisi: Metsniereba, 1977. pp. 113–121.

6. Nizhenko V.N. Poverkhnostnoe natyazhenie zhidkikh metallov i splavov (odno i dvukh-komponentnye sistemy) / V.N. Nizhenko, L.I. Floka. Spravochnik. M.: Metallurgiya, 1981. 208 p.

7. Romanovskiy V.I. Issledovanie smachivaemosti monokristallicheskogo kremniya nekotorymi legkoplavkimi metallami / V.I. Romanovskiy, E.A. Zhemchuzhina, Z.A. Kazakevich // Poverkhnostnye yavleniya v poluprovodnikakh. Nauchnye trudy Mosk. instituta stali i splavov. M.: Metallurgiya, 1976. no. 89. pp. 41–44.

8. Tavadze F.N. Zavisimost poverkhnostnogo natyazheniya zhidkikh germaniya i kremniya ot temperatury / F.N. Tavadze, M.G. Kekua, D.V. Khantadze, T.G. Tsertsvadze // Poverkhnostnye yavleniya v raspavakh. Kiev: Naukova Dumka, 1968. pp. 159–162.

9. Khokonov Kh.B. Metody izmereniya poverkhnostnoy energii i natyazheniya metallov i splavov v tverdom sostoyanii // Poverkhnostnye yavleniya v raspavakh i voznikayushchikh iz nikh tverdykh fazakh. Kishinev: Shtiintsa, 1974. pp. 190–261.

10. Shishkin A.V., Basin A.S. Poverkhnostnoe natyazhenie zhidkogo kremniya // Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii. 2004. T. 38. no. 36. pp. 699–707.