

УДК 532.614

## МЕЖФАЗНЫЕ ЭНЕРГИИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДЫМ КРЕМНИЕМ

Дохов М.П.

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

В настоящей статье сделана попытка оценить межфазные энергии жидких металлов на границе с твердым кремнием, исходя из анализа экспериментальных данных поверхностной энергии расплавленного кремния, полученных различными авторами, разными методами и в разное время. Примененное нами правило отбора для усреднения величин поверхностной энергии жидкого кремния позволило решить проблему большого разброса экспериментальных данных и способствовало получению надежных значений межфазной энергии жидких металлов на границе с твердым кремнием. Предложенный здесь метод расчета межфазных энергий может применяться для вычисления межфазных характеристик и для других твердо-жидких систем. Показано, что при острых углах смачивания межфазная энергия меньше поверхностной энергии подложки (твердого кремния), а при углах смачивания больших  $90^\circ$  межфазная энергия больше поверхностной энергии твердого кремния.

**Ключевые слова:** поверхностная энергия, межфазная энергия, краевой угол, кремний

## THE INTERFACIAL ENERGY OF SOME METALS ON THE BORDER WITH SOLID SILICON

Dokhov M.P.

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

In the present article an attempt is made to evaluate the interfacial energy of liquid metals at the boundary with the solid silicon, based on the analysis of experimental data the surface energy of the molten silicon, obtained by different authors, using different methods and at different times. We applied a selection rule for averaging the values of the surface energy of liquid silicon, allowed to solve the problem of large scatter of experimental data, and contributed to obtaining reliable values of interfacial energy of liquid metals on the border with solid silicon. The proposed here method of calculating the interfacial energies can be used to calculate the interfacial energies can be used to calculate the interfacial characteristics to other solid-liquid systems.

**Keywords:** surface energy, interfacial energy, contact angle, silicon

Кремний, являясь полупроводниковым материалом, находит широкое применение при изготовлении полупроводниковых приборов: транзисторов, термисторов, фотоэлементов и др. Кремний используется также как добавка к различным сталям и другим сплавам для повышения прочности и коррозионной стойкости. Атомы кремния входят во многие кремнийорганические полимеры, кремнийорганические соединения.

На основе кремния создана телевизионная передающая трубка – термикон, который обладает высокой чувствительностью и сравнительно малой инерционностью.

Несмотря на перечисленные выше качественные показатели применимости кремния, некоторые характеристики еще неизвестны, в частности его межфазная энергия с жидкими металлами  $\sigma_{ГЖ}$ .

Экспериментальные данные поверхностной энергии расплава кремния  $\sigma_{РП}$  можно условно подразделить на две группы, включив в одну группу все величины,

имеющие значения меньше  $800 \text{ мДж/м}^2$ , а в другую – данные  $\sigma_{РП}$  больше  $800 \text{ мДж/м}^2$ . До тех пор пока не будет экспериментально установлено, какие данные являются действительными значениями поверхностной энергии расплавленного кремния, не будет решена проблема поверхностной энергии твердого кремния  $\sigma_{ТП}$ . До ответа на этот вопрос лучше вести речь только о порядке величины  $\sigma_{ТП}$  твердого кремния или об оценке величины  $\sigma_{ТП}$ .

В настоящей работе сделана попытка оценить межфазные энергии жидких металлов на границе с твердым кремнием, исходя из анализа представленных в работе [10] данных  $\sigma_{РП}$  кремния, полученных различными авторами, разными методами и в разное время. Необходимость такого анализа продиктована тем, что некоторые методы, которые в последние годы использовались исследователями для измерения поверхностной энергии расплавленного кремния, например такие, как электростатическая

и электромагнитная подвески вызывают недоверие в связи с неотработанностью и отсутствием теоретического обоснования самих методов.

В недавней работе проведен обстоятельный математический анализ экспериментальных данных  $\sigma_{\text{рп}}$  и  $\Delta\sigma_{\text{рп}}/\Delta T$ , полученных различными авторами начиная с 1953 года. Математической обработке подверглись 26 из 27 результатов, представленных в их таблице величин  $\sigma_{\text{рп}}$ , т.е. за исключением результата одной работы японских авторов в которой получен температурный коэффициент поверхностной энергии  $\Delta\sigma_{\text{рп}}/\Delta T$ , расплавленного кремния, равным 0,81 мДж/(м<sup>2</sup>·К).

Нам представляется, что такой метод отбора результатов для математической обработки является некорректным, так как не учитывает ни надежности применяемого метода измерения, ни условий эксперимента (например, чистота исходного металла (полупроводника), процедура подготовки установки (вакуум или инертная среда)), а также воспроизводимости результатов и т.д.

Из 27 результатов, представленных авторами в таблице, мы отобрали 13 величин  $\sigma_{\text{рп}}$  и  $\Delta\sigma_{\text{рп}}/\Delta T$  кремния. При отборе результатов учитывались следующие факторы: первые 6 величин  $\sigma_{\text{рп}}$  таблицы, в которых не измерялись  $\Delta\sigma_{\text{рп}}/\Delta T$ , не выбраны для определения среднего значения, так как с их помощью можно было бы определить возможность включения или не включения их в список отобранных величин.

Далее, четыре результата работ, в которых  $\Delta\sigma_{\text{рп}}/\Delta T$  лежат в пределах от 0,63 до 0,81 мДж/(м<sup>2</sup>·К), не включены в число отобранных в связи с тем, что расчеты критических температур для них дали результаты меньше температур их кипений, т.е.  $T_c < T_{\text{кип}}$ .

В отобранный список не вошли две величины со значениями сильно выходящими из контекста  $\sigma_{\text{рп}}$  и две величины с очень низкими значениями  $\Delta\sigma_{\text{рп}}/\Delta T$ .

Среднее значение  $\sigma_{\text{рп}}$  по результатам 13 работ оказалось равным 764 мДж/м<sup>2</sup>, а средний температурный коэффициент поверхностной энергии расплава равен 0,1298 мДж/(м<sup>2</sup>·К).

В работе [1] были проведены расчеты краевых углов твердых металлов и полупроводников собственными расплавами, в том числе и для кремния. Этот угол  $\theta_1$  оказался равным 39°.

Ранее нами также была составлена таблица, позволяющая по краевому углу, об-

разумому расплавом однокомпонентного вещества  $\theta_1$  и поверхностной энергии расплава  $\sigma_{\text{рп}}$ , вычислять поверхностную энергию твердого тела при температуре плавления  $\sigma_{\text{тп}}$  [2]. Из этой таблицы для твердого кремния при температуре плавления найдем

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{тп}}(\text{пл}) &= 1,1026\sigma_{\text{рп}} \approx 1,1026 \cdot 764 = \\ &= 842 \text{ мДж/м}^2.\end{aligned}$$

Затем необходимо определить температурный вклад в поверхностную энергию твердого кремния  $\sigma_{\text{тп}}$ . Для этого требуется значение температурного коэффициента поверхностной энергии твердого кремния  $\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T$ . Найдем  $\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T$  следующим образом. В литературе имеется одно измеренное Гильманом методом раскалывания кристалла значение  $\sigma_{\text{тп}}$  кремния, равное 1240 мДж/м<sup>2</sup> при температуре 78 К [5]. Взяв разность между вычисленным выше значением  $\sigma_{\text{тп}}$  при температуре плавления и экспериментальным значением, поделив на разность между температурой плавления 1685 К и температурой измерения  $\sigma_{\text{тп}}$  кремния 78 К, получим  $\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T$  кремния

$$\begin{aligned}\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T &= (842 - 1240)/(1685 - 78) = \\ &= -0,2477 \text{ мДж/(м}^2\cdot\text{К)}.\end{aligned}$$

Зная  $\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T$ , легко привести поверхностную энергию твердого кремния к температурам измерения краевых углов, образуемых жидкими металлами на поверхности твердого кремния. Для этой цели нужно умножить 0,2477 на разность температур между температурой плавления кремния и температурой измерения  $\theta$  системы жидкий металл – твердый кремний. В результате получим

$$\Delta\sigma_{\text{тп}} = 0,2477 \cdot (T_{\text{пл}} - T),$$

где  $T$  – температура, при которой измерен краевой угол.

Прибавляя к  $\Delta\sigma_{\text{тп}}$  величину поверхностной энергии твердого кремния при температуре плавления, имеем  $\sigma_{\text{тп}} = \Delta\sigma_{\text{тп}} + \sigma_{\text{тп}}(\text{пл})$ .

При расчете  $\sigma_{\text{тж}}$  разнородных жидкостей и твердых тел, если  $\sigma_{\text{рп}}$  измерена при другой температуре по сравнению с температурой, при которой измерен краевой угол  $\theta$ , то  $\sigma_{\text{рп}}$  также необходимо привести к той температуре, что и  $\theta$ . Такая процедура перерасчетов  $\sigma_{\text{рп}}$  нами проведена с жидкими металлами, используя справочные данные из [3].

В качестве примера вычислим  $\sigma_{\text{тп}}$  и  $\sigma_{\text{тж}}$  при температуре 693 К, при которой измерен краевой угол расплава цинка на поверхности твердого кремния. Сперва найдем

температурный вклад в  $\sigma_{\text{ТП}}$  кремния  $\Delta\sigma_{\text{ТП}}$ . Для этого умножим  $\Delta\sigma_{\text{ТП}}/\Delta T$  на разность температур между 1685 и 693 К. В результате, получим

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{\text{ТП}} &= 0,2477 \cdot (1685 - 693) = \\ &= 0,2477 \cdot 992 = 246 \text{ мДж/м}^2. \end{aligned}$$

Прибавляя к этой величине 842, получим  $\sigma'_{\text{ТП}} = 246 + 842 \text{ мДж/м}^2 = 1088 \text{ мДж/м}^2$ .

Подставляя  $\sigma'_{\text{ТП}}$ ,  $\sigma_{\text{РП}}$  цинка 821 мДж/м<sup>2</sup>,  $\theta = 135^\circ$  в уравнение Юнга, имеем

$$\sigma_{\text{ТЖ}} = \sigma'_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{РП}} \cos \theta, \quad (1)$$

где  $\theta$  – краевой угол, образуемый расплавом металла на поверхности инородного твердого тела (кремния).

Подставляя в (1) все величины, получим

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ТЖ}} &= 1088 - 821 \cos 135 = 1088 + 821 \cos 45^\circ = \\ &= 1088 + 821 \cdot 0,7071 = 1668 \text{ мДж/м}^2. \end{aligned}$$

Наконец для вычисления работы адгезии жидкого металла воспользуемся формулой

$$W_A = \sigma_{\text{РП}} (1 + \cos \theta). \quad (2)$$

Для системы расплав цинка – твердый кремний получаем

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

Поверхностная энергия твердого кремния и его межфазная энергия с жидкими металлами при различных температурах (мДж/м<sup>2</sup>)

Металл	T, К	θ, град	$\sigma_{\text{РП}}$	$\sigma_{\text{ТП}}$	$\sigma_{\text{ТЖ}}$	W
Zn	693	135	821	1088	1668	240
	973	131	748	1018	1509	257
	1073	130	722	994	1458	258
Ga	323	88	733	1179	1153	759
	423	87	724	1155	1117	762
	523	87	716	1130	1093	753
In	523	111	583	1130	1339	374
	573	110	578	1117	1315	380
	673	110	568	1093	1287	374
	773	110	558	1068	1259	367
Sn	523	130	545	1130	1480	195
	623	125	535	1105	1412	228
	723	125	527	1080	1382	225
	823	125	519	1056	1354	221
Pb	623	130	468	1105	1406	167
	723	130	460	1080	1376	164
	823	130	451	1056	1346	161
	923	130	443	1031	1316	158
Ge	1263	40	634	946	460	1120
	1313	30	629	934	389	1174
	1343	23	626	927	351	1202
Ag	1233	0	926	954	28	1852
Al	1023	22	900	1006	172	1734

Для самопроверки можно использовать также формулу

$$W_A = \sigma_{\text{РП}} + \sigma_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{ТЖ}} \quad (3)$$

Результаты по (2) и (3) должны быть, естественно, одинаковыми. По такой же схеме вычислены все межфазные характеристики.

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. Краевые углы жидких металлов на поверхности твердого кремния (111) заимствованы из [4].

Анализ вычисленных значений  $\sigma_{\text{ТП}}$  и  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  приводит к выводу, что и для контакта однокомпонентного твердого тела с собственным расплавом, и для контакта однородного твердого тела с инородной жидкостью соблюдаются одни и те же закономерности, а именно: при краевом угле меньше  $\pi/2$   $\sigma_{\text{ТЖ}}$  всегда меньше  $\sigma_{\text{ТП}}$ . При  $\theta = \pi/2$ ,  $\sigma_{\text{ТЖ}} = \sigma_{\text{ТП}} \neq \sigma_{\text{РП}}$ . При  $\theta > \pi/2$ ,  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  всегда больше  $\sigma_{\text{ТП}}$ . При  $\theta = 180^\circ$  поверхностная энергия твердого тела и работа адгезии равнялись бы нулю, если бы такие большие краевые углы были возможны в природе. Следует подчеркнуть, что численные значения  $\sigma_{\text{ТЖ}}$

и  $\sigma_{\text{тп}}$  в случаях однокомпонентных и разнотемпературных систем будут различными. В связи с тем, что часть  $\sigma_{\text{тп}}$ , обусловленная температурным вкладом при разнородных твердо-жидких системах рассчитывается независимо от краевого угла, то это приводит к тому, что  $\sigma_{\text{тп}}$  и при  $\theta = 180^\circ$  может не равняться нулю. Тогда поверхностную энергию твердого тела можно разделить на две части  $\sigma_{\text{тп}} = \Delta\sigma_{\text{тп}} + \sigma_{\text{тп}}$ . Часть поверхностной энергии, обусловленная краевым углом, будет равняться нулю, т.е.  $\sigma_{\text{тп}} = 0$ , а температурный вклад останется, т.е.  $\sigma'_{\text{тп}} = \Delta\sigma_{\text{тп}}$ , следовательно, даже при угле смачивания, равном  $180^\circ$  результирующая поверхностная энергия будет отлична от нуля. С другой стороны, при краевом угле равном нулю, часть межфазной энергии равна нулю, а часть – обусловленная температурным вкладом – также не равна нулю.

### Выводы

1. Путем подбора научно обоснованных критериев отбора из двадцати семи известных в литературе работ по измерению поверхностной энергии расплавленного кремния нами выбраны тринадцать наиболее достоверных результатов, полученных различными авторами, различными методами, в разное время, и вычислено среднее значение этих величин.

2. Проведена оценка поверхностной энергии твердого кремния при температуре плавления и его температурного коэффициента.

3. С помощью полученного значения температурного коэффициента поверхностная энергия твердого кремния приводилась к температурам, при которых измерены краевые углы жидких металлов к кремнию.

4. По литературным данным углов смачивания твердого кремния жидкими металлами вычислены их межфазные энергии.

5. Показано, что межфазные энергии при  $\theta > \pi/2$  всегда больше, чем  $\sigma_{\text{рп}}$  смачивающей жидкости и  $\sigma_{\text{тп}}$  подложки (кремния).

### Список литературы

1. Дохов М.П. Об относительных значениях поверхностных энергий металлов в тройной точке // *Металлы*. – 1994. – № 2. – С. 16–21.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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. Ob otnositelnykh znacheniyakh poverkhnostnykh energiy metallov v troynoy toчке // *Metally*. 1994. no. 2. pp. 16–21.
2. Dokhov M.P. Izmenenie mezhfaznoy energii tverdoe telo-raspлав i tverdoe telo-par v zavisimosti ot kraevogo ugla // *Red. zhurnala Izv. vuzov, fizika*, Tomsk: VINITI, 1985. 12 p.
3. 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.
4. 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.
5. Khokonov Kh.B. Metody izmereniya poverkhnostnoy energii i natyazheniya metallov i splavov v tverdom sostoyanii // *Poverkhnostnye yavleniya v raspлавakh i voznikayushchikh iz nikh tverdykh fazakh*. Kishinev: Shtiintsa, 1974. pp. 190–261.
6. Shishkin A.V., Basin A.S. Poverkhnostnoe natyazhenie zhidkogo kremniya // *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 2004. T. 38. no. 36. pp. 699–707.