

УДК 533.9.01, 533.951

УДАРНАЯ СЖИМАЕМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ 280–510 ГПа

© 2021 г. Д. Н. Николаев¹ *, М. И. Кулиш¹, С. В. Дудин¹,
В. Б. Минцев¹, И. В. Ломоносов¹, **В. Е. Фортов¹**

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

*E-mail: nik@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.04.2021 г.

После доработки 22.10.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Экспериментально исследована ударная сжимаемость монокристаллического кремния в диапазоне давлений 280–510 ГПа. Ударные волны создавались при помощи маховских взрывных кумулятивных генераторов. Параметры ударных волн определялись по методу отражения, в качестве вещества-эталоны применялся монокристаллический кварц. Результаты хорошо согласуются с первопринципными расчетами и с данными, полученными при помощи лазерных ударных волн.

DOI: 10.31857/S0040364421060168

ВВЕДЕНИЕ

Ударная адиабата является одной из важнейших зависимостей, характеризующих поведение вещества в области высоких давлений [1, 2]. При всем современном разнообразии теоретических методов расчета ударных адиабат экспериментальные данные важны для построения или верификации уравнений состояния вещества (УРС). Фазовая диаграмма кремния сложна: в настоящее время известно 11 его кристаллических модификаций [3], существующих при температуре от комнатной до 400 К. Ударная адиабата кремния экспериментально была детально исследована в области твердой фазы в работах [4–9] с применением как взрывных методик, так и газовых пушек. В качестве диагностики использовались электромагнитный метод, электроконтактные датчики и фоторегистрация с наклонной призмой, в [8, 9] проведено прямое определение кристаллической структуры рентгеновской дифракцией. Было выявлено [4–9], что ударные волны (УВ) в кремнии до давлений 78 ГПа расщепляются на упругий предвестник и несколько пластических волн; скорость предвестника зависит от ориентации кристаллической решетки. Момент начала плавления кремния при ударном сжатии был определен при помощи рентгеновской дифракции [9] и составил 31–33 ГПа. Еще раньше (при 10–15 ГПа) происходит переход кремния в металлическое состояние, что было определено по отражению лазерного излучения [10] и прямым измерением электрического сопротивления [11, 12]. Весь экспериментальный массив ударной сжимаемости при невысоких давлениях хорошо описы-

вается первопринципными расчетами по методу функционала плотности [13]. В настоящей работе для кремния построено многофазное полумпирическое УРС, аналогичное [14, 15] и включающее в себя кривую плавления, кривую кипения и критическую точку. Также известны двухтемпературное УРС QEOS [16] и табличное УРС SESAME [17].

До настоящего времени точки в мегабарном диапазоне (давление до 200 ГПа) были получены в единственной работе [4] 1967 г., и только в марте 2021 г. появились данные [18] по измерению ударной сжимаемости кремния и скорости звука при помощи лазерных ударных волн до давления 2100 ГПа. При этом сжатие кремния лазерными ударными волнами исследовалось еще в 1990-х гг. [19–21], но давление и прочие параметры рассчитывались по QEOS [16] по измеренной скорости УВ. Первопринципное моделирование ударной адиабаты кремния в области до 1400 ТПа [22] и от 6 до 6000 ТПа [23] было выполнено группой Миллиера. Интересно отметить, что в [22] был предсказан более “мягкий” ход ударной адиабаты по сравнению с “жесткой” экстраполяцией точек [4]; данные [18] и данные настоящей работы это подтверждают.

В середине 2010-х гг. в ИПХФ РАН был разработан ряд маховских взрывных кумулятивных генераторов ударных волн [24] и появилась возможность значительно, по сравнению с традиционным взрывным плоским ускорением ударников [25], повысить уровень достижимых давлений. Цель настоящей работы – получение прецизионных данных по ударной сжимаемости монокристаллического кремния при мегабарном уровне давлений.

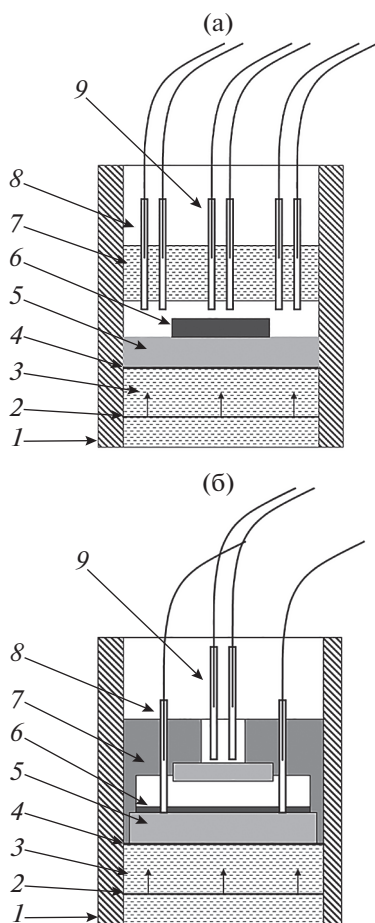


Рис. 1. Экспериментальная сборка типа А (а) и Б (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Использование традиционной методики плоского разгона ударников продуктами детонации конденсированного взрывчатого вещества (КВВ) позволяет получить скорости до 7.5 км/с в двухступенчатом устройстве, что эквивалентно давлению ударной волны в кремнии 130 ГПа. В [4] применение конденсированного взрывчатого вещества позволило достигнуть максимального давления 195 ГПа. В настоящей работе использовались кумулятивные взрывные генераторы ударных волн. Впервые в открытой литературе генератор давления с нерегулярным маховским отражением УВ был представлен в [26] и позже развит в [27]. Прототип использовавшихся здесь генераторов, его устройство и принцип работы описаны в [24]. Основным преимуществом предложенной конструкции являются использование только цилиндрических деталей вместо конических (как в [26, 27]) и возможность варьировать параметры изменением геометрии детонационной разводки. Заряд КВВ имеет форму цилиндра с осевым каналом, выстланным цилиндрическим медным лайнером, по центру которого помещен стержень из мягкого (полиме-

тилметакрилат – ПММА или магний) материала. Детонация заряда инициируется при помощи многоточечной детонационной разводки вдоль наружной поверхности со скоростью скользящей точки инициирования, превышающей скорость детонации КВВ. При этом образуется сходящаяся коническая детонационная волна, которая ускоряет лайнер к центру генератора, одновременно превращая его в конус. При соударении лайнера с центральным стержнем в последнем возникает сходящаяся к центру коническая УВ, впоследствии эволюционирующая в плоский маховский диск. Длина стержня, на которой маховский диск полностью заполняет диаметр стержня и имеет максимальные параметры, определяется в расчете и/или экспериментально. Скорость диска может достигать 10–19 км/с и определяется скоростью скользящей точки инициирования.

Для группы точек с низкими параметрами использовалось модифицированное устройство [24] с медным лайнером и увеличенным диаметром стержня из ПММА, масса КВВ – 4 кг. Для группы точек с высокими параметрами применялся вновь разработанный “большой заряд” – генератор с массой КВВ 13 кг.

Измерительный узел для регистрации параметров ударных волн размещался на торце центрального стержня. Применялось два типа экспериментальных сборок (рис. 1). Центральный стержень состоял из медной оболочки 1, окружающей цилиндр 3 из ПММА, в котором формировалась ударная волна 2. На торец стержня 3 наклеивались пластина-эталон 5 (α-кварц, z-срез) и образец кремния б; тонкая алюминиевая фольга 4 (7 мкм) препятствовала засветке оптических детекторов ярким излучением ударной волны 2 в ПММА. Образец Si в сборке типа А (рис. 1а) имел размеры 13 × 13 мм² и толщину 1.4–2 мм. В держателе волокон были смонтированы три группы коллимированных оптических волокон, соединяющих сборку и фотодетекторы: боковые 8 и центральная 9. Сборка была заполнена воздухом. В сборке типа Б (рис. 1б) образец б представляет собой диск из кремния толщиной 0.35 мм (пластина для производства микроэлектроники). Он покрывал всю поверхность пластины-эталоны 5, а боковые волокна 8 проходили сквозь отверстия в образце б, чтобы зарегистрировать излучение ударной волны в эталоне. Корпус 7 изготовлен из алюминия и образует герметичный вакуумированный объем над поверхностью образца. Все склейки пластин из кварца и кремния, алюминиевой фольги и стержня из ПММА были выполнены при помощи маловязкого клея с УФ-отверждением, что позволило получить толщины клея около 1 мкм, это оказалось меньше, чем клиновидность пластин (около 4–5 мкм на диаметре 20 мм).

Для регистрации излучения ударных волн в кварце и кремнии использовались три типа оптических детекторов, соединенных со сборкой оптическими волокнами диаметром 200 или 400 мкм, отрезками одинаковой длины: I – быстрый фотоприемник на основе кремниевого PIN-фотодиода видимого диапазона без усилителя, подключенный непосредственно к 50-омной нагрузке осциллографа по схеме с напряжением смещения, обеспечивал разрешение 250 пс; II – фотоприемник с двухкаскадным усилением на основе инфракрасного InGaAs PIN-фотодиода с разрешением 10 нс, оснащенный интерференционным фильтром; III – быстрый детектор, идентичный I, но оснащенный быстрым InGaAs PIN-фотодиодом с разрешением 150 пс.

Для получения данных об ударной сжимаемости кремния использовался метод отражения [1]. Волновые скорости в пластине-этalone из кварца и в образце из кремния определялись по времени прохождения ударной волны известной дистанции; предполагалось, что ударные волны стационарны (не ускоряются и не тормозятся). Это хорошо видно по практически стационарной интенсивности излучения фронта ударной волны как в кварце, так и в кремнии (рис. 2).

Времена в каждом эксперименте определялись двумя различными методами. Первый метод предполагал, что кремний непрозрачен. Использовался набор сигналов с видимых детекторов типа I (рис. 2а). Боковые детекторы I регистрируют излучение фронта УВ в кварце. Временной интервал I дает скорость ударной волны в кварце, а разница во времени между противоположными детекторами характеризует перекося фронта ударной волны. Момент входа УВ в кремний определяется как среднее арифметическое, если детекторов два, или по линейной интерполяции координата–время, если их несколько. Сигналы от центральных детекторов II указывают на выход ударной волны из образца кремния в воздух. Временной интервал 2 (при условии одинаковой длины отрезков световодов) дает скорость ударной волны в образце.

Второй метод основан на том, что кремний прозрачен в некотором (примерно 1,2–8 мкм) диапазоне длин волн. Это значит, что одним фотодетектором можно зарегистрировать свечение УВ в кварце и кремнии в одной точке сборки одновременно. Типичный сигнал инфракрасных детекторов типа II, применявшихся со сборкой А, представлен на рис. 2б; набор длин волн: 1310, 1500, 1600, 1800 нм. Временной интервал 3 дает скорость УВ в кварце, интервал 4 в образце из кремния. Нарастание сигнала 5 обусловлено неидеальной блокировкой излучения от ударной волны в ПММА.

Скоростной ИК-детектор типа III использовался в экспериментах со сборкой Б с образцом кремния толщиной 0,35 мм. Его экспериментальные за-

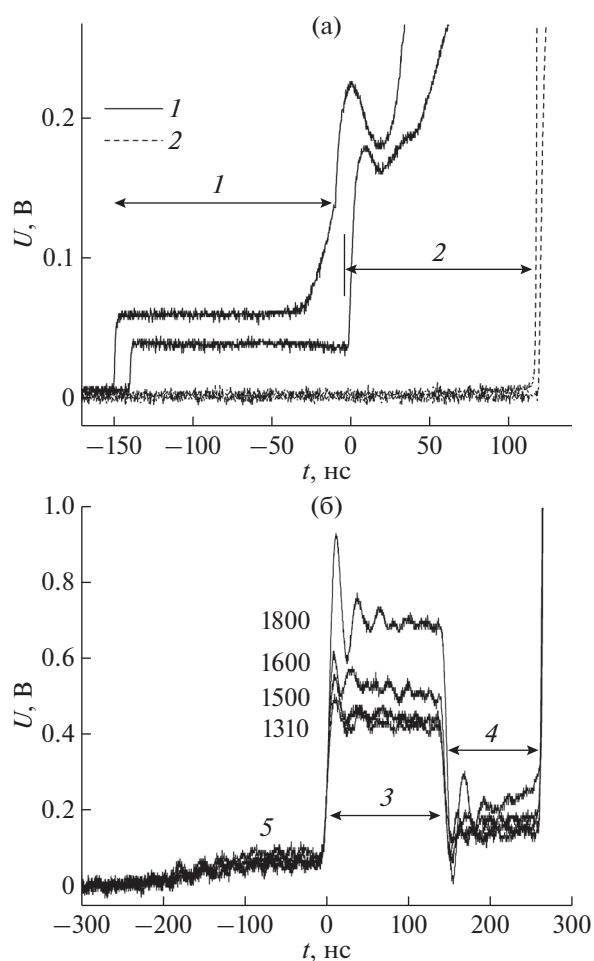


Рис. 2. Типичные регистрации фотодетекторов: (а) – для детекторов типа I, (б) – II.

писи похожи на регистрацию медленных ИК-детекторов (рис. 2б). Несмотря на более короткое время регистрации, он имел лучшие временные характеристики и обеспечивал примерно одинаковую точность с постановкой А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для решения задачи о распаде разрыва в рамках метода отражения требовались как ударная адиабата кварца, так и возможность рассчитывать его адиабату двукратного ударного сжатия. В данной работе применяется УРС кварца в форме [28], при этом УРС было модифицировано с учетом нового массива данных по ударной сжимаемости кварца [29]. Данные по ударной сжимаемости кремния сведены в таблице (также приводится скорость УВ в эталоне, в скобках – погрешности определения величин) и представлены на рис. 3 в координатах $D-U$ (скорость УВ–массовая скорость).

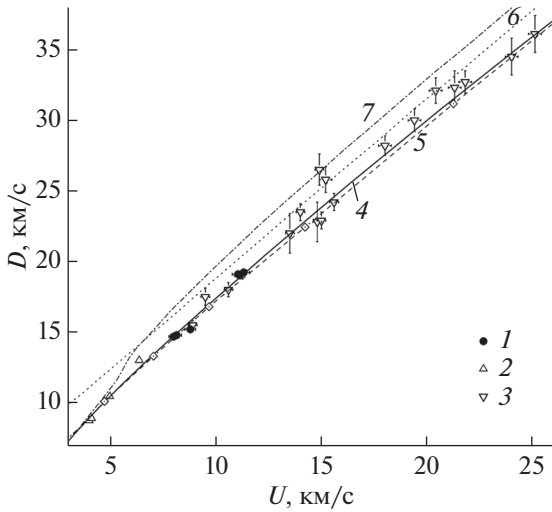


Рис. 3. Ударная адиабата кремния в координатах $D-U$: эксперименты: 1 – настоящая работа, 2 – [4], 3 – [18]; расчеты: 4 – [14, 15], 5 – [22]; 6 – [16], 7 – [17].

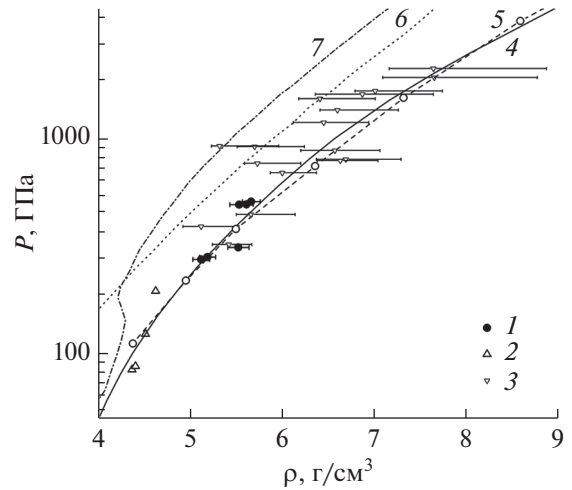


Рис. 4. Ударная адиабата кремния в координатах $P-\rho$: 1–7 – см. рис. 3.

Экспериментальные данные по ударной сжимаемости кремния

Эксперимент	$D_{\text{кварц}}$, км/с	D_{Si} , км/с	U_{Si} , км/с	P_{Si} , ГПа	ρ , г/см ³
06	14.365	14.68 (0.17)	8.0 (0.21)	273.6 (10)	5.118 (0.22)
11	14.55	14.79 (0.16)	8.15 (0.2)	280.8 (10)	5.188 (0.21)
14	15.33	15.2 (0.2)	8.79 (0.25)	311.0 (13)	5.523 (0.29)
173	18.5	19.1 (0.16)	11.06 (0.23)	491.9 (14)	5.531 (0.2)
17*	18.56	19.03 (0.2)	11.13 (0.22)	493.3 (15)	5.610 (0.22)
18*	18.8	19.23 (0.16)	11.31 (0.23)	507.3 (14)	5.662 (0.22)

*Эксперименты, выполненные со сборкой типа Б, остальные – со сборкой типа А.

Полученные точки аппроксимируются линейной зависимостью $D = 3.278 + 1.417U$. Точки хорошо соответствуют первопринципному расчету [22], а также точкам, полученным в лазерном эксперименте [18]. Наклон зависимости $D-U$ заметно меньше, чем в аппроксимации точек [4] $D = 1.405 + 1.817U$. В [18] была предложена билинейная аппроксимация $D = 1.39 + 1.8U$ и $D = 4.86 + 1.26U$ с изломом в точке с $U = 6.5$ км/с. Наклон правой ветви меньше, чем в настоящей работе. Это может объясняться тем, что в [18] диапазон достигнутого давления выше, при этом точки с наивысшими параметрами смещаются вниз. Похоже ведет себя и УРС [14, 15]. Интересно отметить, что данные [18] получены с использованием нестационарной ударной волны с непрерывно спадающим давлением и в эксперименте определялась только средняя скорость УВ в непрозрачном кремнии. Авторы создали методику, позволяющую восстановить скорость УВ в момент ее перехода из кварца в кремний, однако это все равно привело к ухудшению точности определения D в кремнии.

Полученные данные также приведены на рис. 4 в координатах давление–плотность. Погрешность по давлению для всех экспериментальных точек составила от 2.8 до 4.3%, по плотности – от 3.6 до 5.2%, абсолютные значения погрешностей приведены в таблице. Хорошо видно, что в настоящей работе достигнута лучшая точность определения плотности по сравнению с [18]. Хуже всего эксперименты описываются УРС QEOS [16] и SESAME [17], лучше всего – QMD-расчетом [22] и многофазным УРС [14, 15]. Последнее практически совпадает с [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены эксперименты по измерению сжимаемости кремния при помощи маховских кумулятивных генераторов. Экспериментальные точки близки к точкам работы [18], полученным на лазерной установке, и подтверждают результаты QMD-расчетов, свидетельствующих о “мягком” ходе ударной адиабаты кремния. Построено многофазное уравнение состояния кремния, удовлетворительно описывающее весь массив экспе-

риментальных данных. Достигнуто рекордное для взрывных генераторов давление ~ 500 ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785). Все эксперименты проведены с использованием приборной базы Московского регионального взрывного центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 688 с.
2. *Фортвов В.Е.* Мощные ударные волны на Земле и в космосе. М.: Физматлит, 2019. 416 с.
3. *Mujica A., Rubio A., Munoz A., Needs R.* High-pressure Phases of Group-IV, III–V, and II–VI Compounds // *Rev. Mod. Phys.* 2003. V. 75. P. 863.
4. *Павловский М.Н.* Образование металлических модификаций германия и кремния в условиях ударного сжатия // *Физика твердого тела.* 1967. Т. 9. № 11. С. 3192.
5. *Gust W.H., Royce E.B.* Axial Yield Strengths and Two Successive Phase Transition Stresses for Crystalline Silicon // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. P. 1897.
6. *Goto T., Sato T., Syono Y.* Reduction of Shear Strength and Phase-transition in Shock-loaded Silicon // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1982. V. 21. P. 369.
7. *Turneure S.J., Gupta Y.M.* Inelastic Deformation and Phase Transformation of Shock Compressed Silicon Single Crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 201913.
8. *Turneure S.J., Gupta Y.M.* X-ray Diffraction and Continuum Measurements in Silicon Crystals Shocked Below the Elastic Limit // *Appl. Phys. Lett.* V. 90. P. 051905.
9. *Turneure S.J., Sharma S.M., Gupta Y.M.* Nanosecond Melting and Recrystallization in Shock-compressed Silicon // *Phys. Rev. Lett.* 2018. V. 121. P. 135701.
10. *Mintsev V.B., Zaporoghets Yu.B.* Reflectivity of Dense Plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 1989. V. 29. № 4/5. P. 493.
11. *Rosenberg G.* Resistivity Measurements in Silicon Compressed by Shock-waves // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 41. № 6. P. 561.
12. *Gilev S., Trubachev A.* Metallization of Monocrystalline Silicon Under Shock Compression // *Phys. Stat. Sol. B.* 1999. V. 211. P. 379.
13. *Strickson O., Artacho E.* Ab Initio Calculation of the Shock Hugoniot of Bulk Silicon // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 094107.
14. *Fortov V.E., Lomonosov I.V.* Thermodynamics of Extreme States of Matter // *Pure Appl. Chem.* 1997. V. 69. № 4. P. 893.
15. *Lomonosov I.V.* Multi-phase Equation of State for Aluminum // *Laser Part. Beams.* 2007. V. 25. P. 567.
16. *More R.M., Warren K.H., Young D.A., Zimmerman G.B.* A New Quotidian Equation of State (QEOS) for Hot Dense Matter // *Phys. Fluids.* 1988. V. 31. P. 3059.
17. *Bennett B.I., Johnson J.D., Kerley G.I., Rood G.T.* Recent Developments in the SESAME Equation-of-state Library. Report LA-7130. Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory, 1978.
18. *Henderson B.J., Marshall M.C., Boehly T.R., Paul R., McCoy C.A., Hu S.X., Polsin D.N., Crandall L.E., Huff M.F., Chin D.A., Ruby J.J., Gong X., Fratanduno D.E., Eggert J.H., Rygg J.R., Collins G.W.* Shock-compressed Silicon: Hugoniot and Sound Speed up to 2100 GPa // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. № 9. P. 094115.
19. *Ng A., Celliers P., Xu G.* Electron-ion Equilibration in a Strongly Coupled Plasma // *Phys. Rev. E.* 1995. V. 52. P. 4299.
20. *Basko M., Lower Th., Kondrashov V.N., Kendl A., Sigel R., Meyer-ter-Vehn J.* Optical Probing of Laser-induced Indirectly Driven Shock Waves in Aluminum // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 56. P. 1019.
21. *Lower T., Kondrashov V., Basko M., Kendl A., Meyer-ter-Vehn J., Sigel R., Ng A.* Reflectivity and Optical Brightness of Laser-induced Shocks in Silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 18.
22. *Hu S.X., Militzer B., Collins L.A., Driver K.P., Kress J.D.* First-principles Prediction of the Softening of the Silicon Shock Hugoniot Curve // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. 094109.
23. *Driver K., Soubiran F., Zhang S., Militzer B.* Comparison of Path Integral Monte Carlo Simulations of Helium, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Water, Neon, and Silicon Plasmas // *High Energy Density Physics.* 2017. V. 23. P. 81.
24. *Nikolaev D.N., Ternovoi V.Ya., Kim V.V., Shutov A.V.* Plane Shock Compression Generators, Utilizing Convergence of Conical Shock Waves // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014. V. 500. № 14. P. 1.
25. *Альтшулер Л.В., Трунин Р.Ф., Урлин В.Д., Фортвов В.Е., Фунтиков А.И.* Развитие в России динамических методов исследований высоких давлений // *УФН.* 1999. Т. 169. № 3. С. 323.
26. *Дерентович Г.* Сильное сжатие вещества при помощи кумуляции энергии взрывчатых веществ // *ПМТФ.* 1989. Т. 30. № 1. С. 23.
27. *Глушак Б.Л., Жарков А.П., Жерноклетов М.В., Терновой В.Я., Филинов А.С., Фортвов В.Е.* Экспериментальное изучение термодинамики плотной плазмы металлов при высоких концентрациях энергии // *ЖЭТФ.* 1989. Т. 96. № 4. С. 1301.
28. *Lomonosov I.V., Bushman A.V., Fortov V.E., Khishenko K.V.* Caloric Equations of State of Structural Materials // *High Press. Sci. Technol. N.Y.: AIP Press,* 1994. Part 1. P. 117.
29. *Knudson M.D., Desjarlais M.P.* Adiabatic Release Measurements in α -Quartz between 300 and 1200 GPa: Characterization of α -Quartz as a Shock Standard in the Multimegabar Regime // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 184107.