

УДК 538.935:53.092+539.89

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-2-30-32

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ В КРЕМНИИ**

© А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин

Нами изучены релаксационные процессы, наблюдающиеся в кремнии при высоких давлениях. В диапазоне давлений 20–50 ГПа в кремнии наблюдаются два фазовых перехода первого рода. Давления, при которых наблюдается метастабильное состояние, по разным оценкам составляют до 10 ГПа относительно давления перехода. Для определения границ метастабильных областей в работе проанализированы данные о релаксации проводимости кремния вблизи инициированных давлением фазовых переходов. Установлено, что время релаксации электросопротивления существенно возрастает при приближении к точке фазового перехода. Для генерации давлений использовали камеру с алмазными наковальнями типа «закругленный конус–плоскость».

Ключевые слова: высокие давления, фазовые переходы, метастабильные состояния.

**Введение.** Кроме регистрации фазовых переходов, вызванных давлением, и определения кристаллической структуры новой фазы, интерес представляет и кинетика их протекания. Давление, в большинстве случаев, не приводит к мгновенному переходу вещества из фазы низкого давления в фазу высокого давления. В реальном материале присутствуют кинетические барьеры, останавливающие или задерживающие переход в равновесную структуру. Многие вещества демонстрируют широкие диапазоны давлений сосуществования двух смежных фаз с образованием метастабильной системы. Метастабильные структуры могут быть долгоживущими, что затрудняет экспериментальное определение истинной фазы равновесия. Такие структуры распространены в ковалентно связанных материалах. Они демонстрируют медленную самодиффузию смежных фаз с одновременным созданием и разрывом связей [1].

Изучение динамических характеристик некоторых параметров непосредственно вблизи критической точки фазового перехода важны для понимания механизмов фазовых переходов. В работе [2] описывается флуктуация параметров порядка вблизи критической точки. Очевидно, что флуктуации дальнего порядка должны приводить к росту времен релаксации

многих физических величин, в частности электрических свойств [3]. Методика изучения кинетики электрических параметров системы дает информацию об изменении параметра порядка исследуемой системы, так как очень чувствительна к упорядочению кристалла [4].

Ярким примером длительного сосуществования смежных фаз высокого давления служит кремний [5]. По разным оценкам область сосуществования двух смежных фаз может растягиваться до 10 ГПа. Со временем для кремния наблюдалась тенденция к уточнению и снижению определяемого давления перехода в гексагональную структуру от 20 ГПа в 1962 г. до 11.3 ГПа в 1986 г. [1]. При давлениях выше 30 ГПа ситуация была еще более неоднозначная. Долгое время считалось, что в диапазоне от 30 до 50 ГПа есть только один фазовый переход с формированием долгоживущей метастабильной фазы. Позднее было установлено, что в указанном диапазоне давлений два фазовых перехода и существует стабильная кристаллическая фаза. На сегодняшний день фазовая диаграмма кремния выглядит следующим образом: с 16 до 32 ГПа – это простая гексагональная структура Si-V, с 36 до 42 ГПа – изоструктурный тип Cs V Si-VI и при давлении выше 48 ГПа – гексагональная плотноупакованная Si-VII.

ТЕБЕНЬКОВ Александр Владимирович, Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, e-mail: av.tebenkov@urfu.ru

СУХАНОВА Галина Витальевна, Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, e-mail: GalinaSukhanova@urfu.ru

БАБУШКИН Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, e-mail: alexey.babushkin@urfu.ru

Определение времени релаксации электросопротивления является простым методом для уточнения границ фазовых переходов и выявления стабильных кристаллических структур.

**Экспериментальная часть.** Для генерации высоких давлений использована камера высокого давления с токопроводящими наковальнями, изготовленными из синтетического поликристаллического алмаза. Межкристаллитные области данного материала заполнены металлической связкой, обеспечивающей низкое электрическое сопротивление наковален. Это позволяет изучать электрические характеристики вещества в широком диапазоне давлений и температур. Рабочий диапазон давлений для камеры составляет от 16 до 50 ГПа [6]. Электросопротивление измеряли с различной величиной пропускаемого тока от 50 мкА до 0.1 мА. Изменение силы тока не влияет на получаемые результаты.

В качестве образца для исследования был использован монокристаллический кремний.

В ходе эксперимента проводилось измерение электросопротивления кремния при фиксированных давлениях с выдержкой в течение длительного времени от 30 до 120 мин. Вдали от критических точек электросопротивление со временем меняется по закону, хорошо описываемому суммой двух экспонент:

$$\eta(t) = a_f \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) + a_s \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) + \eta_e, \quad (1)$$

где переменные с индексом  $f$  относятся к быстрым процессам, а переменные с индексом  $s$  к медленным [7]. Из уравнения (1) определялись времена релаксации электросопротивления при различных давлениях.

**Результаты и обсуждения.** Как ожидалось, вдали от критических точек электросопротивление со временем меняется по закону, хорошо описываемому формулой (1). При приближении к давлению фазового перехода наблюдается увеличение флуктуаций и случайных выбросов в электросопротивлении. В некоторой окрестности перехода кинетику релаксации уже нельзя описать экспоненциальными зависимостями. Примеры полученных зависимостей продемонстрированы на рис. 1 и 2.

По полученным результатам определены времена релаксаций для каждого давления. Зависимость времени релаксации электросопротивления от давления показана на рис. 3. На нем же указаны пунктиром границы существования фаз высоких давлений согласно [8].

При давлениях 34 и 46 ГПа время релаксации определить не удастся из-за невозможности описать изменение электросопротивления экспонентой. Флуктуации в этих точках коррелируют с литературными данными о давлениях переходов с допустимой погрешностью определения давлений в камере. Соответственно, области с низкими временами релаксации соответствуют областям стабильного кристаллического состояния. Области структурных превращений имеют протяженность около 2 ГПа.

Методика отслеживания кинетики релаксации электрических характеристик может использоваться для определения диапазона давлений, в которых происходят структурные изменения в веществе.

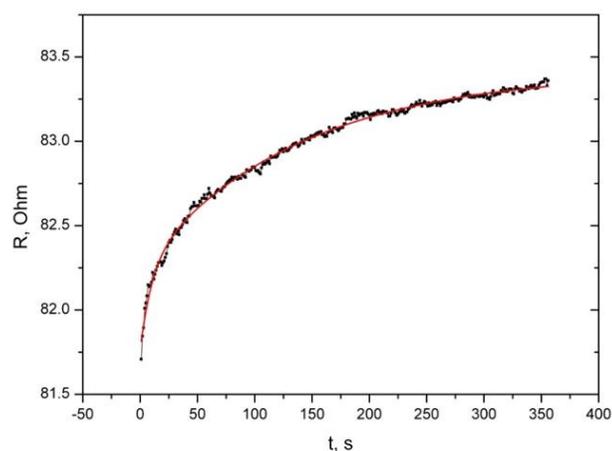


Рис. 1. Зависимость электросопротивления кремния от времени при давлении 40 ГПа (вдали от критической точки фазового перехода). Точки – экспериментальные результаты, сплошная линия – аппроксимация суммой двух экспонент

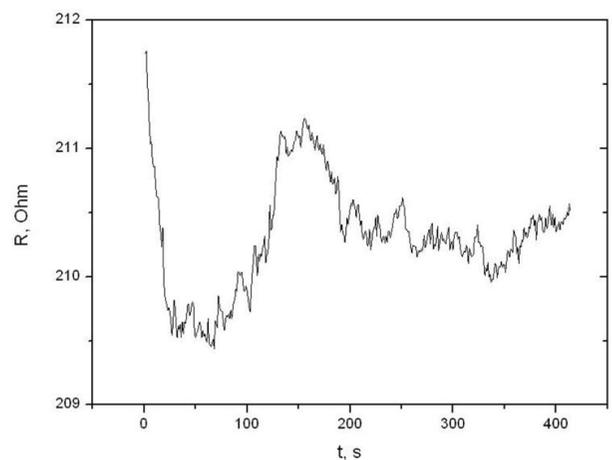


Рис. 2. Зависимость сопротивления кремния от времени при давлении 34 ГПа (в точке фазового перехода)

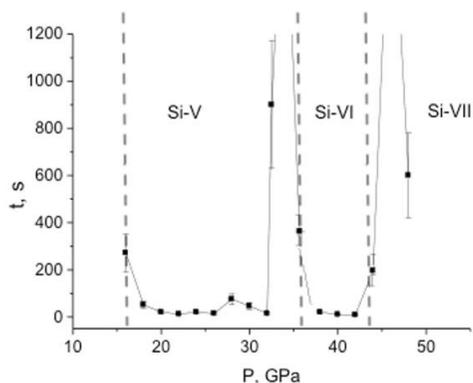


Рис. 3. Зависимость времени релаксации электросопротивления кремния от давления. Пунктирными линиями обозначены границы существования фаз высоких давлений по литературным данным. Обозначения структур: Si-V простая гексагональная структура, Si-VI кристаллическая структура, изоструктурная Cs-V, Si-VII гексагональная плотноупакованная

### Литература

1. Ackland G.J. High-pressure phases of group IV and III-V semiconductors // Reports Prog. Phys. 2001. V. 64. № 4. P. 483–516.
2. Collins M.R., Teh H.C. Neutron-scattering observations of critical slowing down of an ising system // Phys. Rev. Lett. American Physical Society. 1973. V. 30. № 17. P. 781–784.
3. Binder K., Stauffer D. Behavior of the electrical resistivity at phase transitions in binary alloys // Zeitschrift fur Phys. B Condens. Matter Quanta. 1976. V. 24. № 4. P. 407–415.
4. Lang H., Mohri T., Pfeiler W. L11 Long-range order in CuPt: A comparison between X-ray and residual resistivity measurement // Intermetallics. 1999. V. 7. № 12. P. 1373–1381.
5. Hu J.Z., Merkle L.D., Menoni C.S., Spain I.L. Crystal data for high-pressure phases of silicon // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 7. P. 4679–4684.
6. Tikhomirova G.V., Tebenkov A.V., Volkova Ya.Yu., Babushkin A.N. High pressure phase transformations in ammonium halides emerged in

conductivity // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. № 3. P. 342–344.

7. Ohno M., Mohri T. Relaxation kinetics of the long-range order parameter in a non-uniform system studied by the phase field method using the free energy obtained by the cluster variation method // Philos. Mag. 2003. V. 83. № 3. P. 315–328.

8. Hanfland M. Schwarz U., Syassen K., Takemura K. Crystal structure of the high-pressure phase silicon VI // Phys. Rev. Lett. American Physical Society. 1999. V. 82. № 6. P. 1197–1200.

### References

1. Ackland G.J. High-pressure phases of group IV and III-V semiconductors. Reports Prog. Phys., 2001, vol. 64, no. 4, pp. 483–516.
2. Collins M.R., Teh H.C. Neutron-scattering observations of critical slowing down of an ising system. Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 1973, vol. 30, no. 17, pp. 781–784.
3. Binder K., Stauffer D. Behavior of the electrical resistivity at phase transitions in binary alloys. Zeitschrift fur Phys. B Condens. Matter Quanta, 1976, vol. 24, no. 4, pp. 407–415.
4. Lang H., Mohri T., Pfeiler W. L11 Long-range order in CuPt: A comparison between X-ray and residual resistivity measurement. Intermetallics, 1999, vol. 7, no. 12, pp. 1373–1381.
5. Hu J.Z., Merkle L.D., Menoni C.S., Spain I.L. Crystal data for high-pressure phases of silicon. Phys. Rev. B, 1986, vol. 34, no. 7, pp. 4679–4684.
6. Tikhomirova G.V., Tebenkov A.V., Volkova Ya.Yu., Babushkin A.N. High pressure phase transformations in ammonium halides emerged in conductivity. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys., 2012, vol. 76, no. 3, pp. 342–344.
7. Ohno M., Mohri T. Relaxation kinetics of the long-range order parameter in a non-uniform system studied by the phase field method using the free energy obtained by the cluster variation method. Philos. Mag., 2003, vol. 83, no. 3, pp. 315–328.
8. Hanfland M. Schwarz U., Syassen K., Takemura K. Crystal structure of the high-pressure phase silicon VI. Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 1999, vol. 82, no. 6, pp. 1197–1200.

## PHASE TRANSITIONS AND RELAXATION TIME OF CONDUCTIVITY IN SILICON

© A.V. Tebenkov, G.V. Sukhanova, A.N. Babuskin

Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin,  
19, ulitsa Mira, 620002, Ekaterinburg, Russian Federation

Relaxation processes are studied in silicon at high pressures. In the pressure range of 20–50 GPa, two first-order phase transitions are observed in silicon. According to various estimates, the pressures at which metastable states exist are up to 10 GPa relative to the transition pressure. The boundaries of the metastable regions are determined. Relaxation times of the conductivity in silicon near pressure-initiated phase transitions are analyzed. It has been revealed that the relaxation time of the electrical resistance increases significantly when approaching the phase transition point. A pressure cell with diamond «rounded cone-plane» anvils are used to generate pressures.

Key words: high pressures, phase transitions, metastable states.