

## ТВЕРДОФАЗНАЯ АМОРФИЗАЦИЯ МАССИВНЫХ ОБРАЗЦОВ Ge И Si ПОД ДАВЛЕНИЕМ

*В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, С.В.Попова, Р.Н.Волошин*

*Институт физики высоких давлений РАН*

*142092, Троицк, Московская обл.*

Поступила в редакцию 3 июля 1992 г.

Исследованы переходы металлических модификаций GeII и SiII в процессе снижения давления при низких температурах. Показано, что в зависимости от температуры наряду с известными метастабильными модификациями SiIII, GeIII, GeIV возможно образование аморфных тетраэдрических фаз в массивных образцах Ge и Si. При атмосферном давлении проведены калориметрические исследования кристаллических и аморфных фаз. Кристаллизация массивных образцов (характерный размер около 2мм) аморфных Ge и Si наблюдалась при температурах, близких к известным температурам кристаллизации аморфных пленок: 700–730 К и 940–980 К соответственно.

Аморфные Si и Ge до сих пор получались только в виде тонких пленок (толщиной около 1 мкм) методами облучения, напыления или осаждения<sup>1,2</sup>. Интерес к таким объектам связан как с фундаментальными вопросами физики неупорядоченных сред, так и с перспективами их технического применения. В то же время неясно, какие из характеристик аморфных Si и Ge связаны с квазидвумерностью, а какие присущи собственно неупорядоченной тетраэдрической сетке атомов данных веществ. В связи с этим большой интерес представляет получение и исследование объемных образцов аморфных кремния и германия.

В данной работе использован метод твердофазной аморфизации, основанный на поиске таких экспериментальных значений  $P - T$ -параметров, при которых кристаллическая структура фазы высокого давления становится неустойчивой, а переход в стабильную модификацию затруднен по кинетическим причинам. В этом случае происходит разупорядочение вещества, причем аморфное состояние имеет структуру ближнего порядка, соответствующую более стабильной фазе<sup>3</sup>. Этот метод был ранее использован для получения объемных образцов аморфных Ga-Sb<sup>4</sup>, Cd-Sb, Zn-Sb<sup>5</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>3</sup> и др. Целью настоящей статьи являлось выяснение возможности получения аморфных фаз Si и Ge в массивных образцах и изучение их термической устойчивости.

Для создания высокого давления в диапазоне 1–13 ГПа использовалась камера высокого давления типа "тороид", модифицированная вставками из твердого сплава ВК-6 и отградуированная по фазовым превращениям в Bi (2,55; 2,7; 7,7 ГПа), Sn (9,6 ГПа); Fe (11,7 ГПа) и Pb (13,2 ГПа)<sup>6</sup>. Цилиндрический образец монокристаллического Ge или Si диаметром 2 мм и высотой 1,5 мм помещался в пиррофиллитовый контейнер. Нагрев осуществлялся пропусканием через образец переменного тока. Камера была помещена в емкость, заполненную жидким азотом. Температура в диапазоне 80–1500 К измерялась по показаниям хромель-алюмелевой термопары, расположенной вблизи образца. Сопrotивление образца оценивалось по вольт-амперной характеристике пропускаемого через образец тока. Фазовый анализ полученного материала производился по данным рентгеновской дифракции в камере РКУ-114  $\lambda\text{CuK}\alpha$  и на дифрактометре ДРОН-3. Калориметрические исследования проводились

на Дериватографе-С (МОМ, Венгрия). Диапазон навесок 1–20 мг, скоростей нагрева–охлаждения – 0,05–20 К/мин. Калибровка дериватографа описана в <sup>3</sup>.

Для получения фаз высокого давления GeII и SiII образцы, находящиеся при давлениях 11 и 13 ГПа, соответственно, выдерживались в течение 1 мин. при повышенной температуре 100–300°С. После этого камера охлаждалась жидким азотом до температуры  $T_r$  и при этой температуре производился медленный сброс давления (около 1 ГПа/мин). Переход в полупроводниковую фазу регистрировался по электросопротивлению. В зависимости от температуры  $T_r$  менялись давления переходов в полупроводниковые фазы  $P_{tr}$  и полученная модификация материала. Так, металлическая фаза GeII при  $T_r \sim 200 - 300$  К и  $P_{tr} \sim 4,5 - 8,5$  ГПа переходит в известную модификацию GeIII с тетрагональной структурой ( $a = 0,580$  нм,  $c = 0,663$  нм). При  $T_r \sim 170 - 200$  К после сброса давления образуется смесь фаз GeII и GeIV (фаза с ОЦК структурой,  $a = 0,697$  нм). Ранее <sup>7</sup> сообщалось о получении GeIV при сбросе давления в сухом льду (при  $T = 190$  К). При  $T_r \sim 160 - 170$  К образовывалась практически чистая фаза GeIV ( $P_{tr} \sim 3 - 4$  ГПа). При  $T_r \sim 130 - 160$  К получалась смесь GeIV с аморфной фазой. При более низких температурах  $T_r \sim 90 - 130$  К и давлении  $P_{tr} \sim 1 - 2$  ГПа были получены образцы со значительным содержанием аморфной фазы (рис.1).

Металлическая фаза кремния SiII при  $T_r \sim 120 - 300$  К переходит в известную модификацию SiIII с ОЦК структурой ( $a = 0,664$  нм) при давлении  $P_{tr} \sim 2 - 9$  ГПа. При более низких температурах происходит образование аморфной фазы. Максимальное содержание разупорядоченного кремния получено в образцах, охлажденных до  $T_r \sim 90 - 110$  К.

В результате калориметрических исследований полученных фаз установлены температуры переходов  $T_c$  в более стабильную фазу, энергии активации  $\Delta G$  и тепловыделения  $\Delta H$ . Для аморфного германия при переходе в алмазоподобную модификацию GeI эти величины составляют  $T_c \sim 700 - 730$  К,  $\Delta G \sim 200$  кДж/моль,  $\Delta H$  (для образцов с максимальным содержанием аморфной фазы)  $\sim 10$  кДж/моль. Для Si, соответственно,  $T_c \sim 940 - 980$  К,  $\Delta G \sim 300$  кДж/моль,  $\Delta H \sim 5$  кДж/моль (рис.2). Перед кристаллизацией наблюдаются характерные релаксационные предпики <sup>2</sup>. Используя известные литературные данные по теплотам кристаллизации аморфных пленок <sup>2</sup>, можно оценить содержание разупорядоченной фазы в образцах; оно оказалось до 80% для Ge и до 50% для Si.

Также проводились отжиги других полученных метастабильных фаз Ge и Si. Фаза SiIII переходит в SiIV с гексагональной структурой типа вюртцита ( $a = 0,380$  нм,  $c = 0,628$  нм). При этом  $T_c \sim 480 - 520$  К,  $\Delta G \sim 150$  кДж/моль,  $\Delta H \sim 6,5$  кДж/моль. Ранее о получении фазы SiIV при отжиге SiIII сообщалось в <sup>8</sup>. Модификация GeIV при отжиге также переходит в гексагональную вюртцитоподобную фазу GeV ( $a = 0,394$  нм,  $c = 0,655$  нм) при  $T_c \sim 320 - 350$  К,  $\Delta G \sim 90$  кДж/моль,  $\Delta H \sim 4,2$  кДж/моль. При комнатной температуре переход происходит примерно за сутки. До сих пор такая модификация Ge получалась только в виде тонких слоев <sup>9</sup>. Фаза GeIII при нагреве переходит в нормальную модификацию GeI. При этом  $T_c \sim 520 - 560$  К,  $\Delta G \sim 160$  кДж/моль,  $\Delta H \sim 8,5$  кДж/моль.

В настоящей работе исследована термическая устойчивость гексагональных модификаций GeV и SiIV. Температуры перехода в модификации GeI и SiI соответственно 770-820 и 1000-1050 К, однако при этом наблюдаются

$a(k)$ , отн. ед.

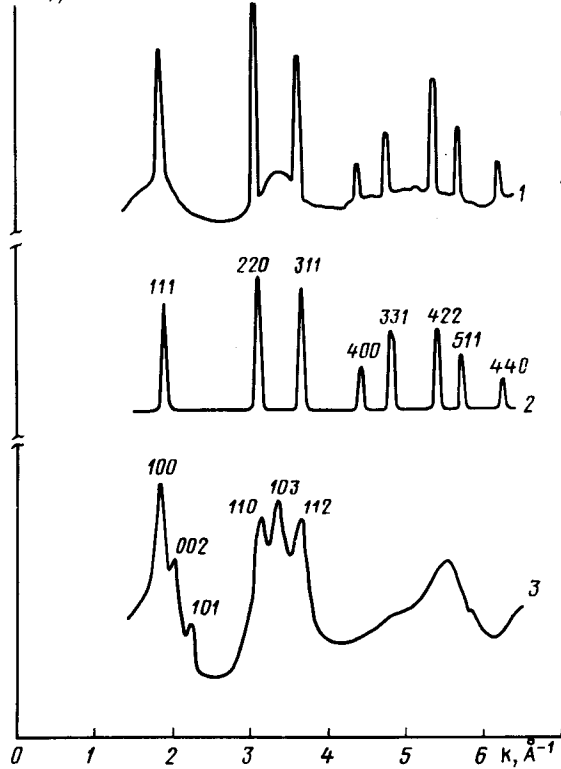


Рис.1

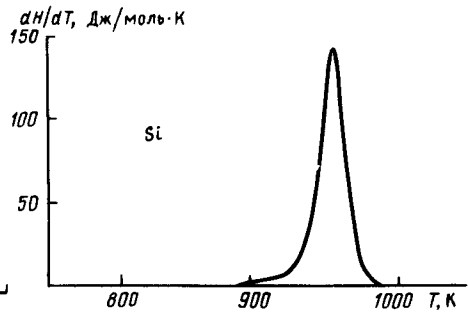
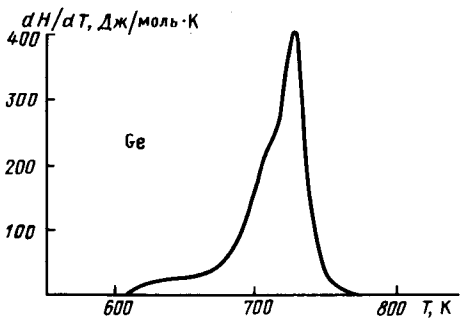


Рис.2

Рис.1. Структурные факторы образцов германия, полученные из данных рентгеновского рассеяния ( $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ,  $\theta$  – угол рассеяния): 1 – смесь кристаллической фазы GeI и аморфной модификации; наличие фазы GeI обусловлено неполным переходом GeI–GeII под давлением. Содержание аморфной фазы по данным калориметрии  $\sim 40\%$ ; 2 – предыдущий образец после отжига при 900 K; 3 – смесь кристаллической фазы GeV и аморфной модификации ( $\sim 50\%$ )

Рис.2. Пики тепловыделения, связанные с кристаллизацией аморфных фаз Ge и Si, при изохронном отжиге со скоростью нагрева 20 K/мин

размытые пики теплопоглощения (0,2 кДж/моль). При этом в образцах Si, нагретых до температур 1050–1150 K с последующим медленным охлаждением ( $T < 1$  K/мин) наблюдается частичный обратный переход SiI–SiIV. Эти неожиданные результаты можно объяснить тем, что переходы SiIV–SiI и GeV–GeI являются равновесными, и вюртцитоподобные фазы SiIV и GeV являются стабильными при низких температурах. Такая же ситуация обсуждалась для лонсдейлита и алмаза <sup>10</sup>, вюртцитной и сфалеритной фаз GaN <sup>11</sup>. Для проверки предположения о том, что SiIV и GeV являются низкотемпературными стабильными фазами, были проведены изотермические и изохронные отжиги (скорость охлаждения 0,05–0,1 K/мин) поликристаллов SiI и GeI в диапазоне температур соответственно 800–1100 и 600–900 K. В некоторых образцах после отжига методом рентгеновской дифракции была обнаружена примесь гексагональных вюртцитоподобных фаз. После отжига поликристалла Si при 900–950 K в течение 25 ч на дебаеграммах наблюдались 2–3 слабых линии, совпадающие с линиями вюртцитоподобной модификации (отношение интенсивности  $I(1, 1, 1)$  SiI/ $I(0, 0, 2)$  SiIV равно 60). Содержание примесей в образцах,

определенное методом масс-спектрометрического анализа, не превышало 0,1%. Так как энергии этих модификаций очень близки и кинетика обратного перехода из высокотемпературной фазы чрезвычайно замедлена, то, вероятно, соотношение стабильностей этих фаз сильно зависит от наличия примесей и дефектов. Для выяснения относительной стабильности алмазоподобной и вюртцитоподобной модификаций соединений с тетраэдрическим типом связей требуются дополнительные исследования.

На основании данных, полученных в экспериментах, можно сделать вывод о том, что управляя кинетикой превращений металлических фаз Ge и Si в более стабильные состояния, можно подобрать  $P - T$ -параметры, при которых переход происходит через промежуточную разупорядоченную фазу. Размер аморфного образца при этом ограничен лишь возможностями аппаратуры высокого давления.

В заключение авторы выражают благодарность Н.Е.Случанко за помощь при обработке рентгеновских данных

- 
1. Аморфные полупроводники. М.: Мир, 1982. (Amorphous semiconductors, Ed. M.H.Brodsky, Berlin, Springer-Verlag, 1979).
  2. E.P.Donovan, F.S.Paepen, and D.Turnbull, J. Appl. Phys. **57**, 1795 (1985).
  3. V.V.Brazhkin, R.N.Voloshin, and S.U.Popova, J. Non-Cryst. Sol. **136**, 241 (1991).
  4. S.V.Demishev, Yu.V.Kosichkin, A.G.Lyapin et al., J.Non-Cryst. Sol. **97/98**, 1459 (1987).
  5. E.G.Ponyatovsky, I.T.Belash, and O.I.Barcalov, J.Non-Cryst. Sol **117/118**, 679 (1990).
  6. Le Neindre, K.Suito, and N.Kawai, High Temp.-High Pres. **8**, 1 (1976).
  7. C.H.Bates, F.Dachille, and R.Roy, Science **147**, 860 (1965).
  8. R.H.Wentorf, and J.S.Kasper, Science **139**, 338 (1963).
  9. В.Г.Еременко, ФГТ **17**, 2476 (1975).
  10. F.P.Bundy, and J.S.Kasper, J. Chem. Phys. **46**, 3437 (1969).
  11. P.E.van Camp, V.E.Van Dorenand, and J.T.Devreese, Sol. St. Commun. **81**, 23 (1992).