

ДЕФОРМАЦИОННО СТИМУЛИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

И.М.Шмытько, А.Н.Изотов, Э.А.Штейнман, Н.С.Афоникова

Институт физики твердого тела РАН

142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 5 апреля 1995 г.

Экспериментально обнаружено образование политипных модификаций в бездислокационных монокристаллах кремния в процессе ориентированной пластической деформации. Показано, что структура образующихся фаз зависит от скорости деформирования.

Особое место среди десяти известных для кремния фаз [1] занимает гексагональная форма, получившая название лонсдейлита¹⁾. Первые сообщения о существовании лонсдейлита в кремнии были опубликованы в 1963 г. в работе Венторфа и Каспера [5]. Они обнаружили образование гексагональной формы после длительного отжига при температурах 200–600°С поликристаллических блоков кремния, обработанных высоким давлением. Методом Дебая–Шеррера была идентифицирована простая решетка вюрцита с параметрами $a = 0,38$ нм, $c = 0,628$ нм.

Позднее в 1972 г. Еременко и Никитенко сообщили об образовании прослоек гексагональной фазы в кубической матрице после укола индентором монокристаллов кремния при температурах образца 400–700°С. Электронномикроскопическими исследованиями они установили ориентационную связь между областями кубической и гексагональной фаз, а именно: $(011)_{cub} \parallel (12\bar{1}0)_{hex}$, $[011]_{cub} \parallel [0001]_{hex}$, и определили параметры ячейки, равные $a = 0,386$ нм, $c = 0,631$ нм.

Образование гексагональной фазы после укола индентором подтвердили впоследствии Тан с соавторами [7] и Пироуз с соавторами [8]. Особенностью экспериментов Еременко–Тана–Пироуза было использование индентирования при повышенных температурах ($> 400^\circ\text{C}$), при которых монокристаллы кремния пластически деформируются. Левитан с соавторами [1] показали, что фаза, аналогичная обнаруженной Еременко–Таном–Пироузом, образуется при

¹⁾Впервые структура лонсдейлита была обнаружена в работах по получению синтетических алмазов путем ударного сжатия графита [2-4]. Рентгеновские эксперименты показали, что лонсдейлит так же соотносится с кубической алмазной решеткой, как вюрцит со структурой цинковой обманки.

индентировании при комнатной температуре, когда кремний не является пластичным. Авторы предложили другие ориентационные соотношения между фазами, а именно: $(011)_{cub} \parallel (1210)_{hex}$ и $[111]_{cub} \parallel [0001]_{hex}$, и новый механизм перехода алмазной структуры в вюрцитную модификацию, основанный на полойном сдвиге алмазных плоскостей $\{111\}$ посредством движения частичных дислокаций.

В связи с тем, что гексагональная фаза была получена только в микрообъемах при индентировании монокристаллических образцов кремния и в связи с противоречием между разными авторами в определении ориентационных соотношений между кубической и гексагональной модификациями, а также с учетом собственных результатов исследования взаимного преобразования вюрцитной и сфалеритной фаз с помощью пластической деформации в кристаллах сульфида цинка [9,10], были проведены настоящие исследования, предполагающие возможность инициирования объемных структурных превращений в монокристаллах кремния обычным пластическим деформированием.

Исследовались бездислокационные монокристаллы кремния в виде прямоугольных брусков размером $2,5 \times 3,0 \times 10,0$ мм с гранями, параллельными (541) , (111) (123) , соответственно. Выбор такой ориентации образцов был обусловлен тем, что в процессе деформирования активной была только одна плоскость скольжения типа $\{111\}$. Деформирование осуществлялось при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$, скорость деформирования для одной серии опытов составляла 5 мкм/мин, для другой – 20 мкм/мин. Суммарная деформация не превышала 2% .

Для исследования структурного состояния деформированных кристаллов на базе дифрактометра ДРОН-2,0 была изготовлена камера качания, использующая монохроматизированное излучение AgK_α от первичного монохроматора гониометра ГУР-5. Напряжение на трубке не превышало 40 кВ, ток составлял 30 мА. Ограничение ускоряющего напряжения было обусловлено необходимостью устранения из дифракции излучения с длинами волн, кратными AgK_α/n .

Были получены две серии рентгенограмм качания для осей вращения образца $[110]$ и $[112]$. Эти оси вращения обеспечивают на рентгенограммах как симметричное расположение рефлексов кубической матрицы относительно нулевой слоевой линии (ось $[110]$), так и асимметричное (ось $[112]$). Для вюрцитной модификации выбор "несимметричной" оси вращения $[112]$ предполагает асимметричное расположение рефлексов относительно нулевой слоевой и для индексов сопряжения, полученных Еременко–Таном–Пироузом, и для индексов, полученных Левитаном. Что касается оси вращения $[110]$, то в случае индексов сопряжения, предложенных Еременко–Таном–Пироузом, на рентгенограммах ожидалось симметричное расположение дифракционных пятен вюрцитной модификации, а для индексов, предложенных Левитаном, – асимметричное.

Полученные экспериментальные рентгенограммы для случая деформирования со скоростью 5 мкм/мин показаны на рис.1. Рис.1а относится к случаю качания образца вокруг $[110]$, рис.1б – вокруг $[112]$. Кроме интенсивных рефлексов от кубической матрицы, на обеих рентгенограммах видна серия дополнительных слабых рефлексов. В увеличенном виде участки рентгенограмм, содержащие эти рефлексы, показаны на рис.2. Наличие на рентгенограммах качания дополнительных регулярно расположенных рефлексов на фоне рефлексов материнской алмазной структуры однозначно указывает на образование в

кремнии новой фазы. "Точечный" характер рефлексов этой фазы говорит о том, что она занимает в образце достаточно большие размеры ($> 1000\text{\AA}$). Анализ рентгенограмм, полученных с разных участков кристалла, показывает, что новая фаза образуется на поверхности образца в зоне активной деформации.

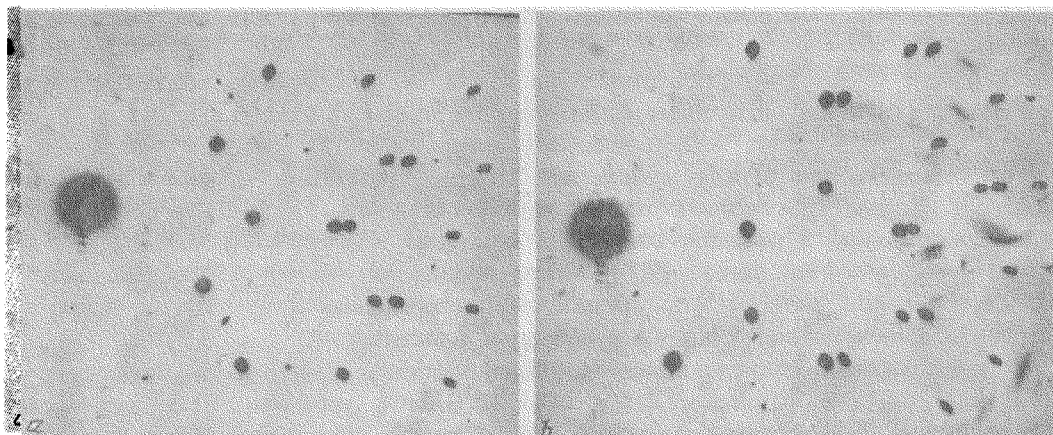


Рис.1. Рентгенограммы качания монокристаллов кремния, деформированных вдоль $[123]$ со скоростью 5 мкм/мин : a – ось качания $[110]$, b – ось качания $[112]$

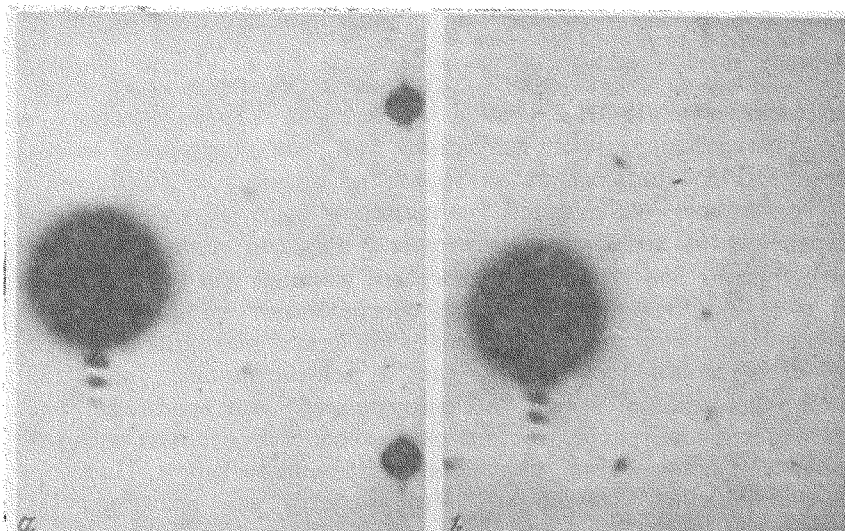


Рис.2. Увеличенные участки рентгенограмм рис.1, содержащие дополнительные рефлексы: a – ось качания $[110]$, b – ось качания $[112]$

Обратим теперь внимание на расположение дополнительных рефлексов по отношению к нулевой слоевой линии. И на рис.1а (2а) и на рис.1б (2б) они расположены симметрично. Из симметричного расположения сателлитных рефлексов при качании вокруг оси $[112]$ следует, что для полученной пластическим деформированием фазы не справедливы ни индексы сопряжения, предложенные Еременко–Таном–Пироузом, ни индексы, предложенные Левитаном. Более того, наблюдаемая структура не является вюрцитной. Действительно, между нулевой и первой слоевыми линиями исходной алмазной модификации

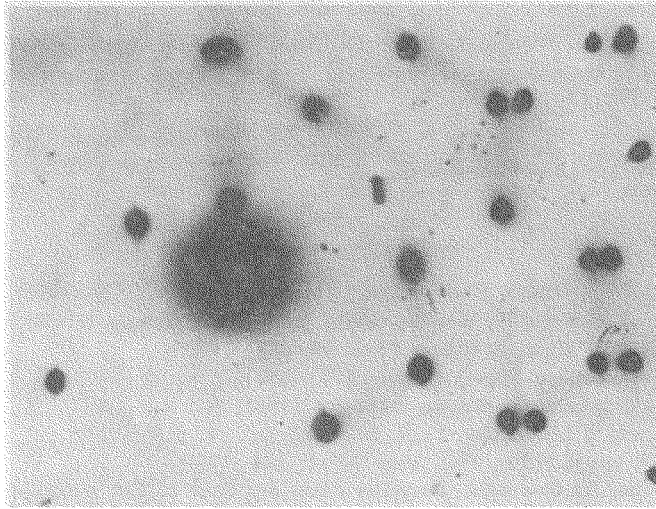


Рис.3. Рентгенограмма качания монокристалла кремния, продеформированного со скоростью 20 мкм/мин (ось вращения $[112]$)

на всех рентгенограммах присутствует слоевая линия из дополнительных рефлексов. Это означает, что период решетки новой фазы удвоен по отношению к периоду матрицы вдоль оси качания (для приведенных выше индексов сопряжения Еременко–Тана–Пироуза это соответствует удвоению периода вдоль направления a предполагаемой гексагональной формы). Одновременно периоды новой фазы удвоены в плоскостях, перпендикулярных направлениям вращения, что обуславливает наличие дополнительных рефлексов вдоль слоевых линий. Удвоение периодов решетки вдоль оси вращения и в перпендикулярных плоскостях противоречит структуре лонсдейлита, и, следовательно, инициируемая пластическим деформированием фаза отличается от вюрцитной модификации кремния, полученной в работах [1,5–8].

Для выяснения кинетики образования новой фазы были исследованы кристаллы, подвергнутые повышенным скоростям деформирования. На рис.3 показана рентгенограмма качания вокруг оси $[112]$ для кристалла, продеформированного со скоростью 20 мкм/мин. В отличие от рис.1 (2) на ней нет отдельных точечных рефлексов, а интенсивные рефлексы алмазной модификации соединены широкими диффузными тяжами. Размытые рефлексы "ощущаются" только в областях пересечения таких тяжей. Положения лишь некоторых из этих размытых рефлексов совпадают с положениями дополнительных рефлексов на рис.1, что указывает на образование структуры, отличной от описанной выше. Широкие диффузные тяжи указывают на то, что новая фаза образуется в виде тонких прослоек. Анализ рентгенограмм, снятых с разных граней образца, показывает, что слои новой фазы имеют протяженные размеры вдоль поверхности, на которую выходят дислокации, и малую толщину внутрь образца.

Таким образом, представленные выше результаты однозначно показывают, что в кремнии, аналогично сульфиду цинка, в процессе пластической деформации образуются различные политипные модификации. Для их расшифровки и выяснения кинетики их образования необходимы дополнительные исследования, включая различные режимы (уровень, скорости и температуры) деформирова-

ния, различные ориентации активных плоскостей скольжения по отношению к направлению деформации и образцы с различной концентрацией точечных дефектов.

Работа выполнена в соответствии с проектом Российского фонда фундаментальных исследований 94-02-03277.

-
1. С.Ф.Левитан, А.В.Приходько, Ю.В.Соколов, Укр.физ.журн. **35**, 1537 (1990).
 2. E.I.du Pont de Nemours and Company, Netherland Patent Release №6506395, 1965.
 3. F.P.Bundy, and J.S.Kasper, J. Chem. Phys. **46**, 3437 (1967).
 4. K.Lonsdale, The american Mineralogist **56**, 333 (1971).
 5. R.H.Wentorf, and J.S.Kasper, Science **139**, 338 (1963).
 6. V.G.Eremenko and V.I.Nikitenko, Phys. Stat. Sol. (a) **14**, 317 (1972).
 7. T.Y.Tan, H.Foll, and S.M.Hu, Phil. Mag. A **44**, 127 (1981).
 8. П.Пироуз, Р.Чейм, Дж.Самюэльс, Известия Академии Наук СССР, серия физ. **51**, 753 (1987).
 9. В.Ш.Шехтман, И.М.Шмыгько, В.В.Аристов, Б.А.Абдикамалов, ФТТ, **18**, 1358 (1976).
 10. И.М.Шмыгько, Л.А.Матвеева, С.И.Бредихин, и др., ФТТ **26**, 2033 (1984).