

## Фазовые переходы в монокристаллах кремния, обусловленные ориентированной пластической деформацией

© И.М. Шмытько, А.Н. Изотов, Н.С. Афоникова, С. Виейра\*, Г. Рубио\*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\*Институт Николаса Карбера, лаборатория низких температур, С-III, Автономный университет Мадрида,  
28049 Мадрид, Испания

(Поступила в Редакцию 31 октября 1997 г.)

Обнаружено образование политипных модификаций в бездислокационных монокристаллах кремния в процессе ориентированной пластической деформации. Показано, что деформационно стимулированная фаза появляется на поверхности образца в виде малых частиц размером от нескольких сотен до нескольких тысяч Å. Обнаружена двойниковая структура внутри отдельных частиц.

Среди десяти известных в настоящее время фаз кремния особое место занимает гексагональная, названная лонсейлитом, которая была получена впервые в 1963 г. [1] в результате отжига поликристаллических блоков обработанных высоким давлением. Она была идентифицирована как простая решетка вюрцитита с параметрами  $a = 0.38 \text{ nm}$ ,  $c = 0.628 \text{ nm}$ . Позднее несколько исследовательских групп [2–5] наблюдали гексагональную фазу с такими же параметрами после индентирования монокристаллических образцов при комнатной и при повышенных температурах, что указывало на важную роль пластической деформации в образовании вюрцитной модификации. Однако детально механизм такого превращения изучен не был.

Нами на примере сульфида цинка [6,7] был предложен структурный механизм перестройки сфалеритной (кубической) и вюрцитной (гексагональной) модификаций в различные политипные фазы за счет скоррелированного движения частичных дислокаций в процессе пластической деформации и экспериментально изучены перестройки полисинтетических двойников сфалеритной фазы друг в друга, подтвердившие предложенный механизм.

В настоящем исследовании перестройки алмазной решетки в новые политипные образования в процессе пластической деформации обнаружены в кремнии.

Исследовались бездислокационные монокристаллические образцы кремния, изготовленные в виде прямоугольных брусков размером  $2.5 \times 3.0 \times 10.0 \text{ mm}$ , с гранями, параллельными  $(-541)$ ,  $(111)$   $(-1-23)$ , соответственно. Выбор ориентации образцов был обусловлен тем, чтобы в процессе деформирования активной была только одна плоскость скольжения типа  $\{111\}$ . Температура деформирования составляла  $900^\circ\text{C}$ , скорость деформирования для одной серии опытов приблизительно равнялась  $5 \mu\text{m}/\text{min}$ , для другой  $20 \mu\text{m}/\text{min}$ . Суммарная деформация не превышала 2–3%.

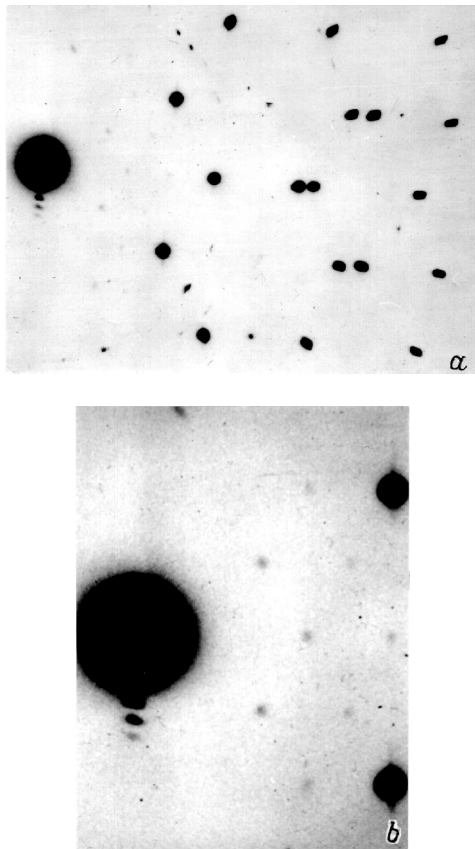
Исследования проводились методами рентгеновского анализа и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для рентгеновских исследований на базе дифрактометра ДРОН-2.0 была изготовлена камера качания, использу-

ющая монохроматизированное излучение  $\text{AgK}\alpha$  от первичного монохроматора гониометра ГУР-5. Напряжение на трубке не превышало  $40 \text{ kV}$ , ток составлял  $30 \text{ mA}$ . Ограничение напряжения было обусловлено устранением из дифракции излучения с длинами волн, кратными  $\text{AgK}\alpha/n$ .

Метод атомно-силовой микроскопии был применен для топографической визуализации новых фазовых образований и изучения реальной структуры этих образований на уровне атомного разрешения. В качестве регистрирующего сигнала использовался отраженный от кантиливера лазерный пучок. Были получены изображения поверхности кремния в топографическом режиме и режиме трения. Эксперимент проводился на микроскопе, изготовленном в лаборатории низких температур Автономного университета Мадрида.

Для очистки поверхности от окисной пленки образцы для АСМ исследований предварительно кипятились в деионизированной воде в течение  $10 \text{ min}$ , затем  $10-15$  раз полоскались последовательно в 1% растворе HF и кипящей воде по  $30 \text{ s}$ . Охлажденные после такой обработки в деионизированной воде при комнатной температуре образцы обдувались сухим газообразным азотом и сразу же устанавливались на держатель образца микроскопа. Время установки не превышало нескольких минут.

Для структурной идентификации деформированных образцов были сняты рентгенограммы качания кристалла вокруг осей  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$ . Пример рентгенограммы качания вокруг оси  $\langle 110 \rangle$  кристалла, деформированного со скоростью  $5 \mu\text{m}/\text{min}$ , показан на рис. 1. Кроме интенсивных рефлексов от кубической матрицы на рентгенограмме (рис. 1, *b*) видна серия дополнительных слабых рефлексов, однозначно свидетельствующих об образовании в кремнии новой фазы. "точечный" характер рефлексов этой фазы свидетельствует о том, что она занимает в образце достаточно большие размеры ( $> 1000 \text{ \AA}$ ). Анализ рентгенограмм, полученных с разных участков кристалла, показал, что новая фаза образуется на поверхности образца в зоне активной деформации. Из расположения дополнительных рефлексов по отношению к рефлексам исходной кубической



**Рис. 1.** Рентгенограмма качания монокристалла кремния, продеформированного со скоростью  $5 \mu\text{m}/\text{min}$ . *a* — общий вид рентгенограммы, *b* — увеличенный участок рентгенограммы вблизи нулевого пучка (ось вращения  $[110]$ ).

структуры и по отношению к нулевой слоевой на обоих типах рентгенограмм было сделано заключение, что наблюдаемая структура не является вюрцитной. Действительно, из рисунка видно, что между нулевой и первой слоевыми линиями исходной алмазной модификации присутствует слоевая линия из дополнительных рефлексов. Это означает, что период решетки новой фазы удвоен по отношению к периоду матрицы вдоль оси качания (для приведенных в работах [2–5] индексов сопряжения фаз 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 не согласуется со структурой лонсдейлита, и, следовательно, инициируемая пластическим деформированием фаза отличается от вюрцитной модификации кремния, полученной в работах [1–5].

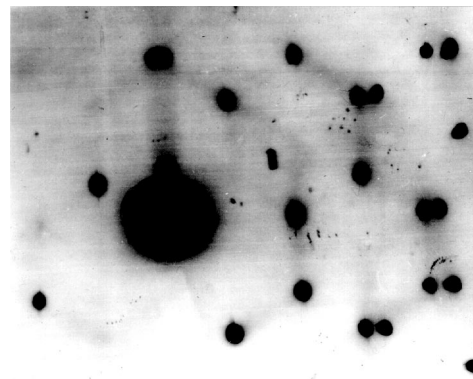
Не всегда на рентгенограммах качания инициированная пластической деформацией фаза была представлена в виде точечных рефлексов. Чаше дополнительные ре-

флексы выглядели в виде диффузных тяжей, соединяющих рефлексы кубической матрицы. На рис. 2 показана рентгенограмма качания вокруг оси  $[112]$  для одного из образцов, продеформированных со скоростью  $20 \mu\text{m}/\text{min}$ . В отличие от рис. 1 на ней нет отдельных точечных сверхструктурных рефлексов, а интенсивные рефлексы алмазной модификации соединены тяжами. Размытые рефлексы "ощущаются" только в областях пересечения таких тяжей. Положения лишь некоторых из них совпадают с положениями дополнительных рефлексов на соответствующей этой оси вращения рентгенограмме образца, деформированного со скоростью  $5 \mu\text{m}/\text{min}$ . Последнее указывает на то, что индуцированные пластической деформацией фазы в этих образцах отличаются друг от друга.

Широкие диффузные тяжи указывают на то, что новая фаза образуется в виде тонких прослоек. Анализ рентгенограмм, снятых с разных граней образца, показал, что слои новой фазы имеют протяженные размеры вдоль поверхности, на которую выходят дислокации, и малую толщину внутрь образца. Обусловлены ли малые размеры новых фазовых выделений скоростью деформирования, или концентрацией допирующего элемента, в настоящее время не определено. Установлено, однако, что широкие диффузные тяжи образуются как в кристаллах *n*, так и *p*-типа.

Топография расположения новых фазовых образований в кубической матрице была изучена с помощью атомно силовой микроскопии. На рис. 3 показан пример АСМ топограмм, полученных с разных участков сканирования одного и того же образца. Выделения новой фазы представлены на них областями пониженной интенсивности. Из приведенного в рисунках масштаба видно, что размеры выделений варьируются от сотен до тысяч  $\text{\AA}$ . Резкое изменение контраста, полученного в режиме трения указывает на то, что свойства образующихся выделений сильно отличаются от свойств матрицы (по коэффициенту трения, например).

Выделения новой фазы образуют на поверхности матрицы после травления "холмы" высотой до нескольких



**Рис. 2.** Рентгенограмма качания монокристалла кремния, продеформированного со скоростью  $20 \mu\text{m}/\text{min}$  (ось вращения  $[112]$ ).

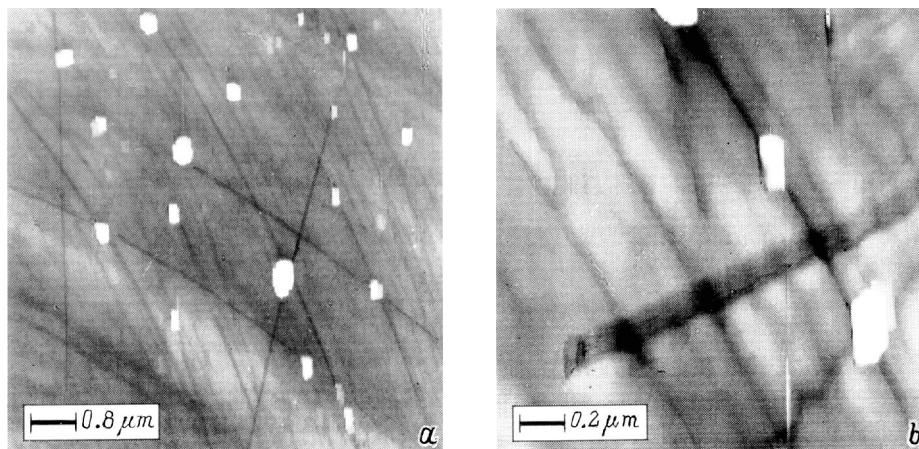


Рис. 3. АСМ-топограммы, полученные в режиме трения для разных участков сканирования.

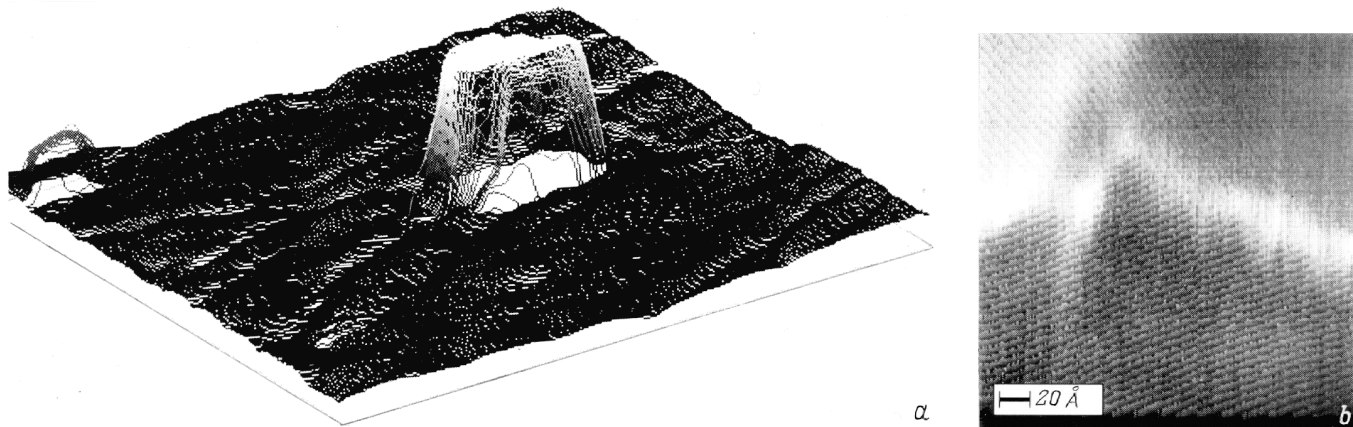


Рис. 4. Объемный вид одного из фазовых выделений (а) и его АСМ-изображение (b).

сотен  $\text{\AA}$ . Это также указывает на то, что структура новых выделений сильно отличается от матрицы, в данном случае по скорости травления. Трехмерное изображение одного такого холма показано на рис. 4, а. На рис. 4, b показано атомное изображение вершины этого холма. Видно, что фазовое выделение состоит из двух зерен с большой разориентацией решеток в плоскости изображения. Поскольку исходный монокристалл был бездислокационным, другая ориентация могла образоваться только в процессе формирования фазы при пластической деформации. Низкий уровень деформации, который был в нашем эксперименте, не мог образовать зерна с большой разориентацией в исходной матрице. Это подтверждается рентгеновскими топограммами углового сканирования, на которых разориентация участков матрицы не превышает нескольких угловых минут. Более естественно предположить, что разные плоскости дислокационного скольжения кристалла производят различные ориентации образующейся фазы и, следовательно, рис. 4, b отображает двойники роста.

Расстояние между рядами атомов для одной двойниковой ориентации, как видно из рисунка, составля-

ет  $\sim 7 \text{\AA}$  (к сожалению, точность калибровки микроскопа составляла около 10%), что больше, чем межатомные расстояния в алмазной структуре чистого кремния и близко к удвоенному межплоскостному расстоянию вдоль  $\langle 111 \rangle$ . Межрядное расстояние для другой ориентации еще больше, чем для первой. Мы предполагаем, что эти расстояния принадлежат длиннопериодичной структуре, которая является политипной фазой кремния (по аналогии с сульфидом цинка). Однозначное определение структуры этих фаз невозможно с помощью АСМ. Для их идентификации предполагается использование методов высокоразрешающей электронной микроскопии.

Механизм образования политипов в алмазной структуре при пластической деформации основан на скоррелированном движении частичных дислокаций вдоль направлений  $\langle 112 \rangle$  в плоскости скольжения  $\{111\}$  [6-8]. Для такого процесса необходимо большое количество дислокаций. В бездислокационном образце дислокации при деформировании могут образовываться только на поверхности кристалла, что и обуславливает образование новых фаз только на поверхности. В частности источником дислокаций, обеспечивающих политипные

перестройки, могут быть царапины, образованные на поверхности в процессе механической полировки. Это предположение подтверждается представленными АСМ топограммами. Действительно, все фазовые выделения на рис. 3 расположены вдоль линий повышенного контраста, имеющих хаотические направления. Поскольку такие линии наблюдаются и на исходных недеформированных образцах и их контраст уменьшается с глубиной химической полировки, их уверенно можно отнести к царапинам.

Можно было бы предположить, что области пониженной интенсивности на АСМ топограммах — это недотравленные островки окисной пленки после химполировки в растворе HF. Однако контрольная проверка недеформированных образцов таких областей не выявила (при одинаковой с деформированными образцами процедуре очистки поверхности). Сравнение уровней контраста изображения, полученных на одном и том же образце до и после очистки поверхности образца также не подтверждает модель недотравленных участков окисной пленки.

Наконец, нами был наблюден один интересный процесс, подтверждающий механизм образования политипных фаз за счет скоррелированного движения частичных дислокаций. На рис. 3, *b* кроме политипных выделений представлена узкая полоса повышенного по отношению к фону контраста, которая проходит через большую область кристалла. Такие полосы исчезали всякий раз после повторного сканирования той же самой области образца. Мы полагаем, что этот контраст отображает участки с нерегулярно расположенными дефектами упаковки, образованными после прохождения частичных дислокаций. Поскольку дефекты упаковки обладают избыточной энергией, они являются неравновесными и при механических нарушениях, вызванных движением иглы в процессе записи изображения, выходят из кристалла, восстанавливая алмазную матрицу. В случае образования политипной фазы суммарная энергия скоррелированно расположенных дефектов упаковки оказывается ниже суммарной энергии статически распределенных дефектов упаковки (аналогично дислокациям в малоугловых границах), но выше энергии матрицы. Это подтверждается тем, что политипные выделения по истечении нескольких месяцев после деформирования также исчезают.

В заключение отметим, что полученные для кремния результаты отчетливо подтверждают инициирующее действие пластической деформации при образовании политипных структур в алмазной решетке. При этом скоррелированное движение частичных дислокаций приводит к образованию объемных фазовых выделений, которые относительно стабильны в исходной кубической матрице. Статистически распределенные дефекты упаковки образованные за счет движения частичных дислокаций, при этом являются неустойчивыми и при малых механических воздействиях выходят на поверхность кристалла.

Работа поддержана INTAS (грант N 93-3230-ext) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-02-17482-a).

## Список литературы

- [1] R.H. Wentorf, J.S. Kasper. *Science* **139**, 338 (1963).
- [2] V.G. Eremenko, V.I. Nikitenko. *Phys. Stat. Sol. (a)* **14**, 317 (1972).
- [3] T.Y. Tan, H. Foll, J.M. Hu. *Phil. Mag.* **A44**, 127 (1981).
- [4] П. Пироуз, Р. Чейм, Дж. Самюэльс. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **51**, 753 (1987).
- [5] С.Ф. Левитан, А.В. Приходько, Ю.В. Соколов. *УФЖ* **35**, 1537 (1990).
- [6] В.Ш. Шехтман, И.М. Шмытько, В.В. Аристов, Б.А. Абдикмалов. *ФТТ* **18**, 4, 1358 (1976).
- [7] И.М. Шмытько, Л.А. Матвеева, С.И. Бредихин, В.Ш. Шехтман, С.З. Шмурак. *ФТТ* **26**, 7, 2033 (1984).
- [8] C.W. Allen, K.C. Liao. *Phys. Stat. Sol. (a)* **74**, 673 (1982).