

DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.8y

УДК: 548.4

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ: УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ ДО 6 ГПа

Б.А. Кульницкий, Т.А. Гордеева, Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, В.Д. Бланк

Борис Арнольдович Кульницкий, Татьяна Андреевна Гордеева*, Данила Алексеевич Овсянников, Михаил Юрьевич Попов, Владимир Давыдович Бланк

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., Российская Федерация, 141701

E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu*

В работе экспериментально показано, что для алмаза, кремния и германия при температурах ниже 420 К и циклических напряжениях меньше 6 ГПа наблюдается пластическая деформация механическим двойникованием. Циклическое нагружение образцов осуществлялось в планетарной мельнице. Обработка порошков различных материалов в планетарной мельнице широко используется в настоящее время для производства наноструктурных материалов. Такая обработка способствует измельчению, образованию дефектов и метастабильных фаз высокого давления в различных порошках. Наноструктурные кремний, германий и алмаз являются перспективными материалами для термоэлектроники, производства мембран и других применений. Наличие дефектов влияет на особенности их зонной структуры. Структура и свойства всех трех материалов зависят от условий обработки. В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на приборе JEM-2010 исследовали по отдельности структуру порошков германия и кремния после их обработки в планетарной мельнице Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line в смеси с частицами алмаза (5-15% по массе). Длительность обработки составляла 120 мин (цикл обработки: 1 мин размол и 3 мин охлаждения), максимальная температура образца не превышала 420 К. В результате обработки в элементах IV группы были обнаружены двойники и дефекты упаковки по плоскости {111}. Было установлено, что кроме исходной фазы кремния Si-I и германия Ge-I образцы содержали фазы высокого давления, такие как: Si-IV, Ge-IV и двойники. Также было обнаружено образование политипа 9R в кремнии и германии.

Ключевые слова: планетарная мельница, фазовые переходы, двойникование, кремний, германий, алмаз, просвечивающая электронная микроскопия

PHASE TRANSFORMATIONS OF GROUP IV ELEMENTS: CARBON, SILICON, GERMANIUM AFTER TREATMENT UNDER CYCLIC STRESSES UP TO 6 GPA

B.A. Kulnitskiy, T.A. Gordeeva, D.A. Ovsyannikov, M.Yu. Popov, V.D. Blank

Boris A. Kulnitskiy, Tatyana A. Gordeeva*, Danila A. Ovsyannikov, Mikhail Yu. Popov, Vladimir D. Blank
 Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia
 Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia
 E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu*

The processing powders of various materials in a planetary mill is currently widely used for the production of nanostructured materials. This method is somewhat similar to shock-wave loading. Processing in the mill promotes grinding, formation of defects and metastable high-pressure phases in various powders. Nanostructured silicon, germanium, and diamond are promising materials for thermoelectronics, membrane manufacturing, and other applications. The presence of defects affects the features of their zone structure. The structure and properties of all three materials depend on the processing conditions. In this work, the structure of germanium and silicon powders after their processing in the Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line in a mixture with diamond particles (5-15% by weight) was studied separately using high-resolution transmission electron microscopy using (JEM-2010 device). The processing time was 120 min (processing cycle: 1 min of grinding and 3 min of cooling), the maximum temperature of the sample did not exceed 420K. As a result of processing, twins and packaging defects along the {111} plane were found in the elements of group IV. It was found that in addition to the initial silicon phase Si-I and germanium Ge-I, the samples contained high-pressure phases such as Si-IV, Ge-IV, and twins. The formation of the 9R polytype was also found in silicon and germanium. Thus, it is experimentally shown that for diamond, silicon and germanium at temperatures below 420K and cyclic stresses less than 6 GPA, plastic deformation by mechanical twinning is observed.

Key words: planetary mill, phase transformations, twinning, silicon, germanium, diamond, transmission electron microscopy

Для цитирования:

Кульницкий Б.А., Гордеева Т.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д. Фазовые превращения элементов IV группы: углерод, кремний, германий при воздействии циклических напряжений до 6 ГПа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 10–15

For citation:

Kulnitskiy B.A., Gordeeva T.A., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., V.D. Blank Phase transformations of group IV elements: carbon, silicon, germanium after treatment under cyclic stresses up to 6 GPa. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 12. P. 10–15

ВВЕДЕНИЕ

Изучение свойств элементов IV группы представляет большой интерес не только для фундаментальной, но и для прикладной науки благодаря их уникальным физико-химическим свойствам. Это – основные материалы электроники, их широко используют для производства фоточув-

ствительных приборов, фотодиодов и фототранзисторов, разнообразных сенсорных устройств, прецизионных микромеханических систем, интегральных схем. Важную роль кремний играет в солнечной энергетике и кремниевой оптоэлектронике. Гексагональные фазы и политипы кремния и германия представляют большой интерес благодаря способности обеспечивать эффективную

люминесценцию в сравнении с алмазоподобными кубическими фазами [1-3]. Наличие дефектов в кристаллической решетке влияет не только на механические свойства материала, но и на особенности его зонной структуры [4]. Структура и свойства кремния, германия и алмаза зависят от условий их деформирования. В настоящее время популярным методом получения нанопорошка с помощью механического воздействия является обработка в планетарной мельнице, поскольку этот простой метод не требует дорогостоящего оборудования, а также существует возможность обработки большого объема материала и широкого их спектра [5]. Высокая механическая нагрузка, которую испытывают частицы порошка в процессе измельчения, приводит к фазовым превращениям [6]. Целью настоящей работы было исследование структуры кремния и германия после их обработки в шаровой мельнице в присутствии порошка алмаза.

При нормальных условиях кремний и германий представляют собой полупроводники со структурой алмаза с параметрами решетки $a = 0,357$ нм для Si-I и $a = 0,357$ нм для Ge-I [7]. Поскольку Si и Ge имеют похожие свойства и в исходном состоянии имеют одинаковую кристаллическую решетку, наблюдаются общие тенденции при обработке обоих материалов давлением [8, 9]. Под давлением в этих материалах образуется множество фаз. Наиболее часто встречаются фазы высокого давления: Si-III (Ge-III) и Si-IV (Ge-IV). Фаза высокого давления Si-III имеет объемноцентрированную кубическую решетку с параметром решетки $a = 0,357$ нм, тогда как Ge-III характеризуется тетрагональной решеткой с параметрами $a = 0,357$ нм и $c = 0,357$ нм. Гексагональная фаза кремния Si-IV (лонсдейлит) имеет параметры $a = 0,357$ нм, $c = 0,357$ нм, в то время как аналогичная фаза Ge-IV имеет параметры $a = 0,357$ нм и $c = 0,357$ нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе использовали наноалмазный порошок со средним размером частиц около 10 нм. Порошкообразная смесь кремния и алмаза и кремния и германия (1:4 по массе) была получена при обработке в планетарной мельнице Fritsch Planetary MicroMill PULVERISETTE 7 PremiumLine со стальным барабаном и со стальными шарами. Длительность обработки составляла 2 ч. Каждый цикл обработки состоял из

1 мин измельчения и 3 мин охлаждения. В [10] было показано, что максимальная температура образца при используемом цикле обработки в планетарной мельнице не превышает 420 К. Также можно считать, что контактное давление при ударе шаров не превышает значения их твердости (6 ГПа [11]). Структура измельченного образца зависит от длительности измельчения, поскольку в кристаллической решетке накапливаются дефекты, создавая благоприятные условия для образования новых фаз. Таким образом, из-за циклического нагружения пластическая деформация и фазовые превращения возможны уже при сравнительно небольших скоростях соударения [6, 12]. Полученные порошки исследовали методами электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEM-2010 TEM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПЭМ исследования показали, что обработка в планетарной мельнице приводит к измельчению, образованию многочисленных дефектов, полиморфизму и фаз высокого давления.

На рис. 1а стрелками показаны двойники по плоскости {111} в частицах кремния и алмаза. Двойниковая граница традиционно обозначается, как $\Sigma = 3$. Подобные границы часто встречаются в естественных и в искусственных алмазах [13], и в других материалах с алмазной решеткой [6, 14, 15]. При пересечении двух двойниковых границ первого порядка $\Sigma = 3$ образуется граница $\Sigma = 9$.

Двойникование в кремнии наблюдали ранее в слоях кремния, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [16], при деформации кремния методом склерометрии [17], при наноиндентировании [18]. В работе [19] наблюдались механизмы деформационного двойникования в нанокристаллических материалах. Двойникование в частицах алмаза после деформации при температуре, существенно меньшей температуры Дебая, наблюдали в [20, 21].

Механическое двойникование наблюдалось у германия в интервале температур 300-600 °С, у кремния – в интервале 500-900 °С. Считается, что зарождение двойников не является термоактивируемым процессом, а происходит в местах с высокой концентрацией напряжений [22]. Известно, что переход к двойникованию обусловлен высокой силой Пайерлса, необходимой для перемещения дислокаций в плоскости атомов в элементарной ячейке. Вследствие этого в ковалентных

кристаллах, включая кремний и германий, наблюдается резкий рост предела текучести и твердости при снижении температуры.

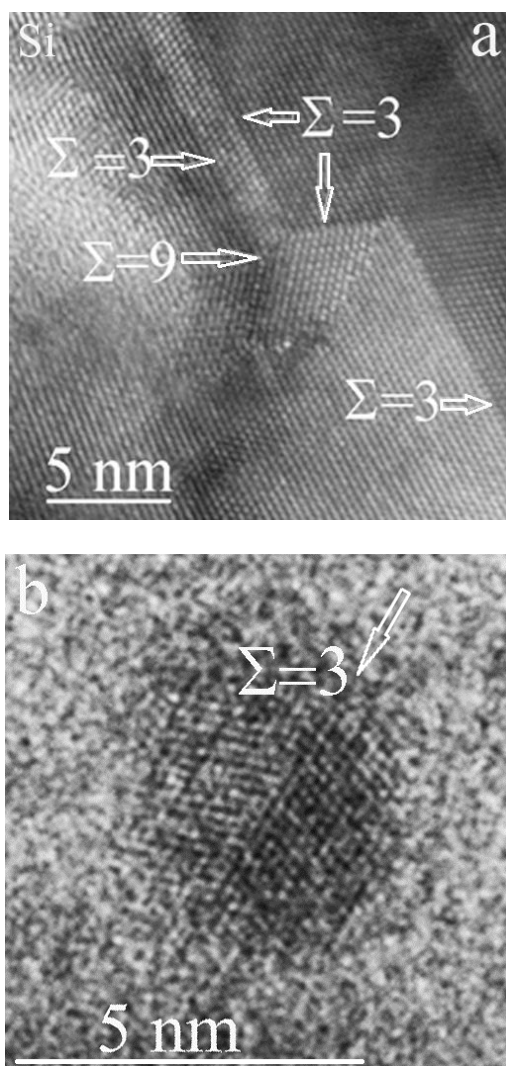


Рис. 1. Двойники в кремнии и алмазе после размола в планетарной мельнице: а) двойники в кремнии; стрелками обозначены границы двойников. б) Двойники в алмазе

Fig. 1. Twins in silicon and diamond after grinding in the planetary mill: a) twins in silicon; arrows indicate the boundaries of the twins. b) Twins in diamond

На рис. 2а показано изображение кремния (а), в котором наблюдаются области, отличающиеся по структуре от Si-I. Система дефектов упаковки, идущих непосредственно друг за другом, представляет собой поли типы кремния. На рис. 2а показан двойник в кремнии (верхняя вставка – FFT от матрицы и двойника. Нижняя часть соответствует поли типу 9R. На нижней вставке – дифракция от нижней части. Базисная плоскость параллельна плоскости (111)_{Si-I}, что характерно для поли типа 9R. Последовательность атомных слоев

вида ABCABCABC в результате обработки в планетарной мельнице преобразовалась в последовательность слоев САВАВСВСАВА, что соответствует ромбоэдрической структуре 9R.

На рис. 2б присутствуют слои гексагональной структуры – лонсдейлита (Ge-IV), имеющие традиционное происхождение, образованные внутри структуры Ge-I. Кристаллическая ал-

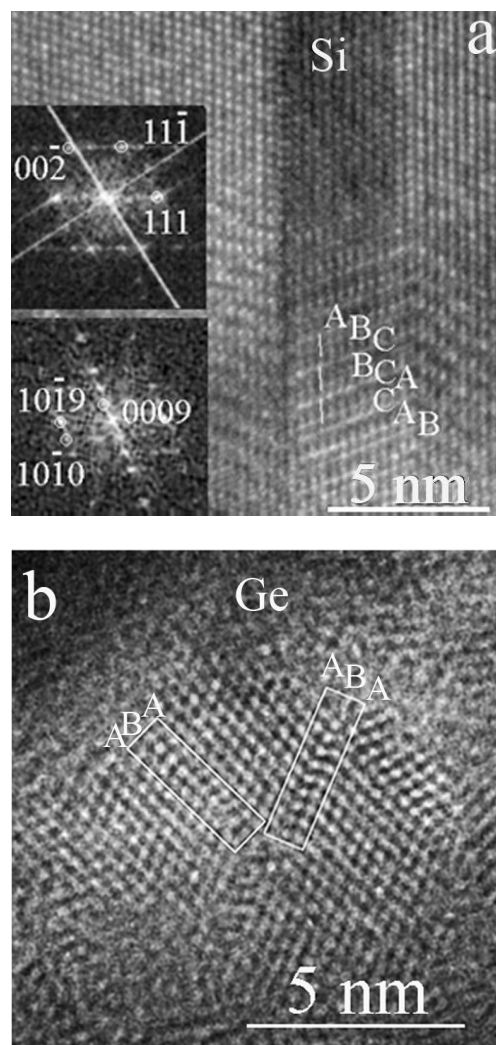


Рис. 2. Поли типы: а) Верхняя вставка соответствует изображению дифракционных рефлексов, полученному с помощью Фурье-преобразования, от верхней части и показывает двойники в Si-I. Нижняя часть – поли тип 9R с упаковкой ABCBCACAB в Si; б) Фрагменты германия со структурой лонсдейлита (в прямоугольнике). Возникает упаковка АВА, что характеризует гексагональную структуру Ge-IV

Fig. 2. Polytypes: a) The upper inset corresponds to the image of diffraction reflexes obtained using the FFT from the upper part and shows the twins in Si-I. The lower part is polytype of Si with packing ABCBCACAB, which corresponds to the 9R structure. b) Germanium fragments with a lonsdale structure (in a rectangle). Stacking fault in Ge containing the layer packing ABA, which characterizes the Ge-IV hexagonal structure

мазная решетка может быть описана последовательностью слоев ABCABC. На рис 2b при двойниковании в Ge-I в результате сдвига одной из плоскостей {111} по отношению к исходной решетке образуется дефект упаковки АВА, соответствующий структуре 2H гексагонального алмаза или лонсдейлита. При таком превращении выполняется следующее ориентационное соотношение между фазами Ge-IV и GeI: $(111)_{\text{Ge-I}} \parallel (001)_{\text{Ge-IV}}$.

Движущей силой для образования политипов служат механические напряжения, образующиеся при механическом измельчении. Их релаксация приводит к перестройке атомной структуры [23]. Образование гексагонального политипа 2H наблюдалось: в кристаллах Si-I с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии [24]; при испарении кластерного пучка [25]. В поликристаллическом кремнии, изготовленном методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), кроме политипа 2H [26], встречались также политипы более высокого порядка, такие как 4H и 9R [27]. В Ge I встречались включения гексагональных политипов [15, 28-30], также политип Ge 4H был получен при отжиге [31].

Деформация кремния и германия при обработке в планетарной мельнице во многом напоминает процессы, происходящие при нагружении, индентировании, царапании или механической обработке [32]. Однако частицы подвергаются различной обработке и поэтому на разных стадиях можно увидеть большое количество дефектов и фаз. По нашим оценкам, в условиях эксперимента механические напряжения, возникающие при обработке в планетарной мельнице, не превышали 6 ГПа, а температура не превышала 420 К. Теоретическое предельное сдвиговое напряжение кремния и германия, рассчитанное из первых принципов, достигает 6,5 ГПа и 4,5 ГПа соответственно [33, 34].

ВЫВОДЫ

Методами электронной микроскопии были исследованы порошки алмаза, кремния и германия, обработанные в планетарной мельнице. Показано, что в результате деформации все три материала содержат двойники. В кремнии образуются также политипы, в частности, Si-IV, политипы гексагональной фазы 9R and 4H. В порошке германия после обработки были обнаружены двойники, политип фазы 9R, и фаза высокого давления Ge-IV.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Rödl C., Sander T., Bechstedt F., Vidal J., Olsson P., Laribi S., Guillemoles J.-F. Wurtzite silicon as a potential absorber in photovoltaics: Tailoring the optical absorption by applying strain. *Phys. Rev. B*. 2015. V. 92. P. 45207. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.045207.
2. Raffy C., Furthmüller J., Bechstedt F. Properties of hexagonal polytypes of group-IV elements from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. P. 75201. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.075201.
3. Bandet J., Despax B., Caumont M. Vibrational and electronic properties of stabilized wurtzite-like silicon. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. V. 35. N 3. P. 234-239. DOI: 10.1088/0022-3727/35/3/311/meta.
4. Ovsyannikov D. A., Popov M.Y., Buga S.G., Kirichenko A.N., Tarelkin S. A., Aksenonov V.V., Tat'yanin E.V., Blank V.D. Transport properties of nanocomposite thermoelectric materials based on Si and Ge. *Phys. Solid State*. 2015. V. 57. P. 605-611. DOI: 10.1134/S1063783415030208.
5. Koch C.C. Structural nanocrystalline materials: an overview. *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. N 5. P. 1403-1414. DOI: 10.1007/s10853-006-0609-3.
6. Kulnitskiy B., Annenkov M., Perezhogin I., Popov M., Ovsyannikov D., Blank V. Mutual transformation between crystalline phases in silicon after treatment in a planetary mill: HRTEM studies. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2016. V. 72. P. 733-737. DOI: 10.1107/S2052520616011422.
7. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении М.: Наука. 1979. 192 с.
Tonkov E.Yu. Phase Transformations of Elements under High Pressure. M.: Nauka. 1979. 192 p. (in Russian).
8. Mujica A., Rubio A., Munoz A., Needs R.J. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds. *Rev. Mod. Phys.* 2003. V. 75. N 3. P. 863-912. DOI: 10.1103/RevModPhys.75.863.
9. Haberl B., Guthrie M., Malone B. D., Smith J.S., Sino-geikin S. V., Cohen M. L., Williams J. S., Shen G., Bradley J. E. Controlled formation of metastable germanium polymorphs. *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. N 14. P. 144111. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.144111.
10. Kwon Y.-S., Gerasimov K.B., Yoon S.-K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills. *J. Alloys Compd.* 2002. V. 346. P. 276-291. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00512-1.
11. El-Eskandarany M.S. Mechanical alloying: For fabrication of advanced engineering materials. NY: Noyes Publications. 2013. 242 p.
12. Gusev A.I., Kurlov A.S. Production of nanocrystalline powders by high-energy ball milling: model and experiment. *Nanotechnology*. 2008. V. 19. N 26. P. 265302. DOI: 10.1088/0957-4484/19/26/265302.
13. Kulnitskiy B., Perezhogin I., Dubitsky G., Blank V. Polytypes and twins in the diamond-lonsdaleite system formed by high-pressure and high-temperature treatment of graphite. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2013. V. 69. P. 474-479. DOI: 10.1107/S2052519213021234.
14. Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Popov M.Y., Ovsyannikov D.A., Blank V. D. Peculiarities of the Twinning in Silicon during Ball Milling in the Presence of Two Dif-

- ferent Materials. *Symmetry*. 2018. V. 10. P. 200. DOI: 10.3390/sym10060200.
15. Гордеева Т.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Бланк В.Д. Особенности структуры германия, обработанного в планетарной мельнице. *ФТТ*. 2020. Т. 62. Вып. 10. С. 1597-1600. DOI: 10.21883/ФТТ.2020.10.49902.080.
 - Gordeeva T.A., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Kulnitskiy B.A., Blank V.D. Structure of Germanium Treated in a Planetary Mill. *FTT*. 2020. V. 62. N 10. P. 1765-1768 (in Russian). DOI: 10.1134/S106378342010008X.
 16. Fissel A., Bugiel E., Wang C.R., Osten H.J. Formation of twinning-superlattice regions by artificial stacking of Si layers. *J. Cryst. Growth*. 2006. V. 290. N 1. P. 392-397. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.02.009.
 17. Mylvaganam K., Zhang L.C. Nanotwinning in monocrystalline silicon upon nanoscratching. *Scr. Mater.* 2011. V. 65. P. 214-216. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.04.012.
 18. Ruffell S., Bradby J.E., Williams J.S. Formation and growth of nanoindentation-induced high pressure phases in crystalline and amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. N 6. P. 063521. DOI: 10.1063/1.2781394.
 19. Zhu Y.T., Liao X.Z., Wu X.L. Deformation twinning in nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* 2012. V. 7. N 1. P. 1-62. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.05.001.
 20. Gordeeva T., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Popov M., Blank V. Twinning formation in nanodiamonds after treatment in a planetary mill: HRTEM studies. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. V. 693. P. 12022. DOI: 10.1088/1757-899X/693/1/012022.
 21. Gordeeva T., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Popov M., Blank V. Plastic deformation of diamond by mechanical twinning at temperatures significantly lower than Debye temperature. *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 730. P. 138-140. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.05.057.
 22. Lifshitz Y., Duan X.F., Shang N., Li Q., Wan L., Bello I., Lee T. Epitaxial diamond polytypes on silicon. *Nature*. 2001. V. 412. N 6845. P. 404.
 23. Sowa H., Koch E. A proposal for a transition mechanism from the diamond to the lonsdaleite type. *Acta Cryst. A*: 2001. V. 57. N 4. P. 406-413. DOI: 10.1107/S0108767301003087.
 24. Fissel A., Bugiel E., Wang C.R., Osten H.J. Formation of twinning-superlattice regions by artificial stacking of Si layers. *J. Cryst. Growth*. 2006. V. 290. N 2. P. 392-397. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.02.009.
 25. Zhang J.Y., Ono H., Uchida K., Nozaki S., Morisaki H. Wurtzite Silicon Nanocrystals Deposited by the Cluster-Beam Evaporation Technique. *Phys. Status Solidi*. 2001. V. 223. N 1. P. 41-45. DOI: 10.1002/1521-3951(200101)223:1<41::AID-PSSB41>3.0.CO;2-V.
 26. Fissel A., Bugiel E., Wang C.R., Osten H.J. Formation of Si twinning-superlattice: First step towards Si polytype growth. *Mater. Sci. Eng., B*. 2006. V. 134. N 2-3. P. 138-141. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.06.046.
 27. Cerva H. High-resolution electron microscopy of diamond hexagonal silicon in low pressure chemical vapor deposited polycrystalline silicon. *J. Mater. Res.* 1991. V. 6. N 11. P. 2324-2336. DOI: 10.1557/JMR.1991.2324.
 28. Zhang Y., Iqbal Z., Vijayalakshmi S., Qadri S., Grebel H. Formation of hexagonal-wurtzite germanium by pulsed laser ablation. *Solid State Commun.* 2000. V. 115. N 12. P. 657-660. DOI: 10.1016/S0038-1098(00)00259-3.
 29. Vandeperre L.J., Giuliani F., Lloyd S.J., Clegg W.J. The hardness of silicon and germanium. *Acta Mater.* 2007. V. 55. N 18. P. 6307-6315. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.036.
 30. Müllner P. Disclination models for deformation twinning. *Solid State Phenomena*. 2002. V. 87. P. 227-238. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.87.227.
 31. Kiefer F., Hlukhyy V., Karttunen A.J., Fässler T.F., Gold C., Scheidt E-W., Scherer W., Nylén J., Häussermann U. Synthesis, structure, and electronic properties of 4H-germanium. *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. N 9. P. 1780-1786. DOI: 10.1039/B921575A.
 32. Christian J.W., Mahajan S. Deformation twinning. *Prog. Mater. Sci.* 1995. V. 39. P. 1-157. DOI: 10.1016/0079-6425(94)00007-7.
 33. Ogata S., Li J., Hirotsuki N., Shibutani Y., Yip S. Ideal shear strain of metals and ceramics. *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 104104. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.104104.
 34. Ganchenkova M., Nieminen R.M. Mechanical Properties of Silicon Microstructures. *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. 2015. P. 263-303. DOI: 10.1016/B978-0-12-817786-0.00009-8.

Поступила в редакцию 07.10.2020
Принята к опубликованию 02.11.2020

Received 07.10.2020
Accepted 02.11.2020