## АМОРФИЗАЦИЯ И ПЕРЕХОД В МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ФАЗУ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Н.Н. Овсюк,<sup>1а)</sup> С.Г. Ляпин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия <sup>2</sup> Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина РАН, 108840 Москва, Троицк, Россия <sup>a)</sup> ovsyuk@igm.nsc.ru

В спектрах комбинационного рассеяния (КР) нанокристаллического кремния, как при сжатии, так и при декомпрессии, мы наблюдаем два кристаллических пика. Первый пик при ~ 270 см<sup>-1</sup> мы приписываем орторомбической *Imma* фазе (Si-XI), а второй пик при ~ 400 см<sup>-1</sup> – *TO* моде металлической  $\beta$ -Sn фазы кремния (Si-II). Кроме того, в процессе декомпрессии мы наблюдаем фазовый переход первого рода из высококоординированной металлической кристаллической фазы  $\beta$  - Sn в нормальную тетраэдрическую *LDA* фазу аморфного полупроводника. Когда давление полностью убирается, порошок восстанавливает свою первоначальную кристаллическую структуру, что свидетельствует о том, что аморфная фаза сохраняет структурные особенности исходной кристаллической фазы.

В работе [1] было показано, что индуцированные давлением фазовые превращения в нанокристаллах, показывают сильную зависимость как от их размеров, так и от их формы. Чаще всего размеры нанокристаллов оказываются меньшими, чем фрагменты доменов которые возникают, когда объемный кристалл претерпевает фазовый переход твердое тело - твердое тело. Фазовые превращения в этом случае могут показывать экзотическое поведение, когда могут быть раскрыты новые механизмы этих превращений [2]. Например, переход нанокристаллического Si в металлическую фазу, измеренный по оптическому поглощению, проявляется примерно при 22 ГПа, что резко контрастирует с объемным переходом кубического Si в β-Sn фазу, который происходит около 11 ГПа [3,4]. Основные измерения в работе [1] проводились с помощью рентгеновской дифракции и размеры нано-кристаллов составляли от 10 до 50 нм. Мы считаем, что необходимо провести аналогичные измерения на нанокристаллах Si, имеющих меньшие размеры с использованием комбинационного рассеяния света (КР), которое является более чувствительным методом, чем дифракция рентгеновских лучей к остаточным следам кристалличности. Так, кристаллический пик в Si исчезает в спектрах рентгеновской дифракции при давлении 11 ГПа, а в спектрах КР он сохраняется до 19 ГПа [5].

Если обратиться к современным публикациям в ведущих журналах [6,7], то мы увидим, что там с использованием дифракции рентгеновских лучей до сих пор определяется влияние разных факторов на переходы нанокристаллического Si в металлическую фазу. Однако, оказывается, что в настоящее время в литературе не существует спектров КР в нанокристаллическом Si при высоких давлениях, когда

наблюдаются полиморфные переходы  $CD \rightarrow \beta$ -tin $\rightarrow Imma \rightarrow sh$ , которые предсказываются теорией и экспериментами по рентгеновской дифракции. (Здесь CD – структура кубического алмаза). Хотя, как мы упоминали, спектроскопия КР более чувствительна к остаточным следам кристалличности, чем рентгеновская дифракция, и она имеет самостоятельное значение.

К настоящему времени предполагалось, что единственное прямое наблюдение аморфизации в нанокристаллическом Si при высоком давлении с помощью KP света было осуществлено в работе [5], в которой эксперименты проводились на пористом кремнии ( $\pi$ - кремнии). Анализ формы полосы спектров KP  $\pi$  - кремния указывает на два распределения алмазно-структурированных нанокристаллитов с размерами 3 и 7 нм. Однако, многие экспериментальные исследования  $\pi$  - кремния показывают, что ниже определенного масштаба длины [8, 9] он имеет фрактальную микроструктуру, и поэтому представление реальной микроструктуры в виде двух распределений нанокристаллов произвольной формы является на наш взгляд недопустимым упрощением. Мы считаем это замечание важным, поскольку индуцированные давлением фазовые превращения, особенно в малых полупроводниковых кристаллах, показывают сильную зависимость не только от размера, но также от их формы [1]. Поэтому мы провели аналогичные измерения на нанокристаллах кремния, имеющих сферическую форму с узким распределением по размерам вблизи 3 нм, и наблюдали ряд существенных отличий от работы [5].

При исследовании нанокристаллического Si, добавляются поверхностные эффекты таких частиц, которые сильно влияют на стабильность фаз. Это должно приводить к наблюдению новых стабилизированных структур или метастабильных состояний. Например, в случае TiO<sub>2</sub>, являющегося плохим стеклообразователем, получение начального аморфного состояния может быть осуществлено только для частиц нанометрового размера. Комбинация высокого давления и нанометрового размера частиц – идеальный способ для получения метастабильных аморфных состояний.

Это исследование является продолжением наших предыдущих работ [10,11], связанных с фазовыми переходами в тетраэдрических кристаллах. В этой работе с помощью спектроскопии КР исследуется влияние давления до 26 ГПа на структуру нанокристаллического порошка кремния размером ~ 3 нм, полученного с использованием ускорителя электронов прямого действия ЭЛВ-6 производства ИЯФ СО РАН. Ускоритель был оборудован системой выпуска пучка в атмосферу. Энергия облучающих электронов составляла 1.4 МэВ. Мощность электронного пучка поддерживалась достаточной для испарения массивного образца кремния в атмосфере аргона с давлением газа несколько выше атмосферного. Нанопорошок кремния собирали на специальном фильтре и в дальнейшем хранили в открытой атмосфере, поэтому он оказывался покрытым слоем оксида кремния. Давление создавали в аппарате с алмазными наковальнями в гелиевой среде и определяли по смещению  $R_1$  - полосы рубина с точностью ± 0.03 ГПа. Из-за обратимости фазовых переходов наблюдаемых в аморфных материалах при высоких давлениях их нельзя зарегистрировать на образцах, с которых снято напряжение, поэтому эти переходы нужно было исследовать *in situ*.

Спектры КР нанопорошка кремния записывались *in situ* при высоких давлениях в течение одного цикла сжатия / декомпрессии (рис. 1a и 1b). Нижний спектр на рис. 1a и верхний спектр на рис. 1b представляют собой асимметричный ТО пик кристаллического Si при 520 см<sup>-1</sup> в центре зоны Бриллюэна. Из рис. 1а видно, что при увеличении давления до 15,64 ГПа одновременно с маленьким остаточным кристаллическим пиком кубического кремния появляются еще два кристаллических пика при ~ 270 см<sup>-1</sup> и при ~ 400 см<sup>-1</sup>. Это говорит о возможном сосуществовании нескольких фаз в некотором диапазоне давлений. Оптические свойства порошка при этом резко меняются: он становится полностью черным и слабо отражающим свет. Это связано с тем, что сжатие кремния, тетраэдрически координированного при атмосферном давлении, приводит к переходу в более высококоординированную металлическую фазу [12]. В соответствии с формой пика при ~ 400 см<sup>-1</sup> и его энергетическим положением, мы относим этот пик к *ПО*-моде металлической  $\beta$ -Sn фазы кремния (Si-II) [13]. Эти два пика мы приписываем смешанной  $\beta$ -Sn - *Imma* фазе, которая недавно была обнаружена в некотором диапазоне давлений с помощью рентгеновской дифракции [6], т.е., второй пик ~ 270 см<sup>-1</sup> относится к орторомбической Imma фазе (Si-XI). Затем при более высоком давлении 22,40 ГПа фаза  $\beta$ -Sn полностью исчезает, то есть переход  $\beta$ -Sn - *Imma* заканчивается, и затем за фазой *Ітта* должна следовать простая гексагональная sh-фаза (Si-V), поэтому при таком давлении на рентгеновской дифрактограмме наблюдается смешанная *Imma - sh* фаза [14]. Но в эксперименте, при более высоком давлении 25,96 ГПа в спектре КР остается один слабый пик *Imma* фазы при ~ 270 см<sup>-1</sup>, а пик относящийся к простой гексагональной *sh* фазе не виден, потому, что эта фаза одноатомная, не имеет оптических фононов и не активна в КР. Однако, косвенно мы ее присутствие чувствуем, потому что пики  $\beta$ -Sn и *Imma* фаз более заметны в процессе декомпрессии (нижние спектры на рис. 1 b), поскольку эти фазы образуются легче из простой гексагональной sh структуры, чем из алмазно-кубической *CD* структуры (слабые пики при 15,64 ГПа на рис. 1а).

Первое отличие спектров в работе [5] от наших спектров - это различные спектры КР при самых высоких давлениях. В работе [5] этот спектр состоит из слабой, широкой

полосы от 200 до 400 см<sup>-1</sup>, которую авторы приписывают равномерно распределенному спектру колебательных мод кремния с аморфной металлической структурой  $\beta$ -Sn. Кроме того,



**Рис. 1.** Спектры КР нанопорошка кремния размером около 3 нм снятые *in situ* в течение одного цикла компрессии (а) / декомпрессии (b).

следует отметить, что в двух других работах [15, 16], где спектры КР были записаны на аморфном объемном, а не на нанокристаллическом кремнии, при самых высоких давлениях были получены совершенно аналогичные спектры для фазы *HDA*. Этот факт представляет существенное противоречие с работой [17], где фазовые переходы, вызванные давлением, в аморфном *a*-Si и кристаллическим *c*-Si кремнии, изученные с использованием молекулярно-динамического *ab initio* моделирования, должны приводить к разным структурам. Исследования, проведенные в работе [17], показали, что *c*-Si демонстрирует фазовый переход от кубической алмазной структуры к простой гексагональной фазе при 29,5 ГПа, в то время как *a*-Si представляет необратимый резкий переход к аморфной металлической фазе при 16,25 ГПа.

Второе отличие от работы [5] состоит в том, что мы получили и идентифицировали два кристаллических пика при ~ 400 см<sup>-1</sup> и при ~ 270 см<sup>-1</sup>. Судя по тому, что при декомпрессии при 8,71 ГПа пик при ~ 270 см<sup>-1</sup> исчезает, а пик  $\beta$ -Sn при ~ 400 см<sup>-1</sup> остается, пик

при ~ 270 см<sup>-1</sup> соответствует следующей фазе за фазой  $\beta$ -Sn с увеличением давления. Как мы уже упоминали выше, после фазы  $\beta$ -Sn (Si-II) при ~ 12 ГПа, с ростом давления, следует орторомбическая Imma фаза (Si-XI) при ~ 13 ГПа, и затем следует простая гексагональная фаза sh (Si-V) при 16 ГПа [1,18], которая не активна в KP, потому что она является одноатомной и не имеет оптических фононов. Следует отметить, что переходы  $\beta$ -tin  $\rightarrow$  Imma  $\rightarrow$  sh обратимы при декомпрессии [18]. Следовательно, мы еще раз убеждаемся, что пик при ~ 270 см<sup>-1</sup> соответствует орторомбической *Imma* фазе. При давлении 8,71 ГПа пик при ~ 270 см<sup>-1</sup> исчезает и появляется полоса растягивающих колебаний Si – Si, характерная для низкоплотной тетраэдрически координированной фазы LDA при ~ 500 см<sup>-1</sup> при 6,68 ГПа - это начало перехода  $\beta$ -Sn - LDA. При 1,67 ГПа отношение сигнал / шум спектра значительно улучшается и пики при ~ 270 см<sup>-1</sup> и при ~ 400 см<sup>-1</sup> исчезают, что указывает на завершение перехода от высококоординированной металлической кристаллической β-Sn - фазы к нормальному тетраэдрическому состоянию LDА-фазы аморфного полупроводника. Когда давление полностью убирается, порошок восстанавливает свою первоначальную кристаллическую структуру, что указывает на то, что в нашем случае аморфная фаза, в отличие от работы [5], сохраняет некоторые структурные особенности исходной кристаллической фазы.

В заключение следует отметить, что представление реальной микроструктуры  $\pi$  кремния в виде распределения нанокристаллов некоторого среднего размера, как это делается в работе [5], представляется нам неприемлемым упрощением, приводящим к ошибочной интерпретации экспериментальных результатов. Различие между нанокристаллами и  $\pi$ -кремнием заключается в том, что ниже определенной шкалы длины π-кремний имеет фрактальную микроструктуру [8, 9], он может содержать значительную часть аморфной фазы [19, 20], в нем, из-за наличия пор, может присутствовать неоднородное распределение локальных напряжений, на спектрах может сказываться различие в топологии наночастиц, наличие собственных дефектов и т. д. В работе [5] кремний при высоких давлениях превращается в аморфную металлическую структуру β-Sn, то есть он ведет себя как a-Si [15,16], поскольку в нем, по-видимому, присутствует сильная аморфная компонента. Кроме того, после полного сброса давления, вместо восстановления метастабильной фазы ВС8 [21], наблюдаемой в объемном кристаллическом кремнии, наши образцы превращаются в кубическую алмазную структуру Si. В то время, как  $\pi$ -кремний в работе [5] ведет себя как *a*-Si, так как он превращается в низкоплотную аморфную *LDA*-фазу.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН. Финансирующая организация: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

- S.H. Tolbert, A.B. Herhold, L.E. Brus, and A.P. Alivisatos, Phys. Rev. Lett. 76, 4384 (1996).
- [2] C. Molteni and R. Marton, Chem. Phys. Chem. 6, 1765 (2005).
- [3] J.C. Jamieson, Science 139, 762 (1963).
- [4] J.Z. Hu and I.L. Spain, Solid State Commun. 51, 263 (1984).
- [5] S.K. Deb, M. Wilding, M. Somayazulu, and P.F. McMillan, Nature (London) 414, 528 (2001).
- [6] E. E. McBride, A. Krygier, A. Ehnes, E. Galtier, M. Harmand, Z. Konopkova, H. J. Lee, H.-P. Liermann, B. Nagler, A. Pelka, M. Rodel, A. Schropp, R. F. Smith, C. Spindloe, D. Swift, F. Tavella, S. Toleikis, T. Tschentscher, J. S. Wark, and A. Higginbotham, Nat. Phys. 15, 89 (2019).
- [7] G.C. Hwang, D.A. Blom, T. Vogt et al., Nat. Commun. 9, 5412 (2018).
- [8] M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, W. Schirmacher, and M. Eberhard, Phys. Rev. B 51, 2199 (1995).
- [9] F. F. Zhou and Y. M. Huang, Appl. Surf. Sci. 253, 4507 (2007).
- [10] N. Ovsyuk and S. Goryainov, Appl. Phys. Lett. 89, 134103 (2006).
- [11] N.N. Ovsyuk, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 72, 1433 (2008).
- [12] L.G. Liu and W.A. Bassett, Elements, Oxides and Silicates: High Pressure Phases with Implications for the Earth's Interior, (Clarendon, Oxford, 1987), Vol. 37.
- [13] H. Olijnyk, Phys. Rev. Lett. 68, 2232 (1992).
- [14] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, N.G. Wright, and D.R. Allan, Phys. Rev. B 50, 739 (1994).
- [15] P.F. McMillan, M. Wilson, D. Daisenberger, and D. Machon, Nat. Mat. 4, 680 (2005).
- [16] D. Daisenberger, M. Wilson, P.F. McMillan, R.Q. Cabrera, M.C. Wilding, and D. Machon, Phys. Rev. B 75, 224118 (2007).
- [17] M. Durandurdu and D.A. Drabold, Phys. Rev. B 64, 014101 (2001).
- [18] Z. Zeng, Q. Zeng, W.L. Mao, and S. Qu, J. Appl. Phys. 115, 103514 (2014).
- [16] R. Tsu, H. Shen, and M. Dutta, Appl. Phys. Lett. 60, 112 (1992).
- [17] Z. Sui, P. P. Leong, I. P. Herman, G. S. Higashi, and H. Temkin, Appl. Phys. Lett. 60, 2086 (1992).