УДК 535.361, 620.186

# Исследование текстуры нанокристаллического кремния, полученного методом интенсивной пластической деформации, с использованием данных комбинационного рассеяния света

А.В. Иго

Ульяновский государственный университет, Ульяновск, 432063, Россия

Проведены измерения угловых зависимостей интенсивности поляризованных компонент комбинационного рассеяния света в образцах нанокристаллического кремния, полученного методом интенсивной пластической деформации. Исследовали два образца, полученные кручением на наковальнях Бриджмена при давлениях 2 и 6 ГПа. Измерения показали, что на фоне деполяризованного рассеяния, характерного для случайно-ориентированного ансамбля кристаллитов, присутствует часть поляризованного излучения, относящегося к строго ориентированной кристаллической фазе. Для количественного описания величины упорядочения ансамбля кристаллитов использована модель, предполагающая, что образец состоит из кристаллитов примерно одинакового размера, а направления кристаллитов имеют некоторое среднее значение и разупорядочены относительно него с дисперсией σ. С использованием предложенной модели показано, что для образцов, полученных при давлениях 2 и 6 ГПа, угловые дисперсии равны 0.51 и 0.53 соответственно. В работе предложен метод выявления наличия текстуры и определения преимущественного кристаллографического направления ансамбля кристаллитов (ориентация текстуры) по измерению угловой зависимости интенсивности поляризованных компонент комбинационного рассеяния света. Численное значение, характеризующее величину упорядоченности текстуры, в данном случае можно считать величиной дисперсии разупорядочения по углу ориентации кристаллитов.

*Ключевые слова*: комбинационное рассеяние света, нанокристаллы, поляризационные измерения, пластическая деформация, текстура

DOI 10.24411/1683-805X-2018-14012

# Detection of texture of nanocrystalline silicon processed by severe plastic deformation by Raman spectroscopy

A.V. Igo

Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, 432063, Russia

The angular dependences of the polarized Raman scattering intensity were measured in specimens of nanocrystalline silicon processed by severe plastic deformation. The study was performed on two specimens produced by torsion in Bridgman anvils at pressures of 2 and 6 GPa. Measurements have shown that a part of polarized light related to a strictly oriented crystalline phase is observed against the background of depolarized scattering from a randomly oriented ensemble of crystallites. The degree of order in the ensemble of crystallites is quantitatively described by a model assuming that the specimen consists of crystallites of approximately the same size and the crystallite directions have some mean value and are disordered with respect to the mean value with dispersion σ. The model is applied to the measured values and it is found that the angular dispersions for the specimens processed at pressures of 2 and 6 GPa are equal to 0.51 and 0.53, respectively. A method is proposed for detecting the presence of texture and determining the preferential crystallographic direction in an ensemble of crystallites (texture orientation) by measuring the angular dependence of the polarized Raman scattering intensity. The numerical value characterizing the degree of texture order can be regarded in this case as the variance of disorder in the orientation angle of the crystallites.

*Keywords*: Raman spectroscopy, nanocrystals, polarization measurements, plastic deformation, texture

## 1. Введение

Воздействие на материалы одновременно высокого квазигидростатического давления и сдвиговых напряжений приводит к изменению физико-механических свойств этих материалов, а при некоторых значениях этих воздействий материалы приобретают существенно

© Иго А.В., 2018

новые свойства. Исследования образцов монокристаллического кремния, подвергнутых высокому давлению и сдвиговым напряжениям, показали, что образцы испытывают интенсивную пластическую деформацию и в результате воздействия в образце происходят частичная аморфизация объема и образование нанокристаллов [1]. Аморфное и кристаллическое (в виде нанокристаллов) состояние кремния подтверждено методами электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей [1], комбинационного рассеяния света [2]. На основе данных эксперимента и математических моделей произведена оценка размеров нанокристаллов, вида и дисперсии их распределения [1].

Проблемы прочности, модели пластической деформации нанокристаллических материалов, современное состояние исследований обсуждаются в обзоре [3]. В частности, одним из направлений исследований является исследование текстуры нанокристаллического материала, включая методы определения текстуры. Известны исследования текстуры в образцах меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации [4]. Наличие или отсутствие текстуры можно определить визуально, исследуя микрофотографии поверхности образцов, данные дифракции рентгеновских лучей тоже могут подтвердить наличие текстуры, именно этот метод использовался в [4]. Метод комбинационного рассеяния света также позволяет выявлять текстуру в объектах, т.е. наличие упорядочения нанокристаллов по какому-либо общему направлению. Для этого необходимо измерить угловые зависимости поляризованных компонент интенсивности рассеянного света [5].

В настоящей работе проведено исследование текстуры образцов кремния, подвергнутого интенсивной пластической деформации. Исследования проведены методом измерения угловых зависимостей интенсивности поляризованных компонент комбинационного рассеяния света.

## 2. Метод исследования

Комбинационное рассеяние света в кристалле монокристаллического кремния поляризовано. Следуя [5], рассмотрим рассеяние света в лабораторной системе координат $x$, $y$, $z$ в геометрии обратного рассеяния, как показано на рис. 1.

Зададим направление падающего света по оси $y$, поляризацию падающего света по оси $z$: $e^{\mathrm{i}} = (001)$, а рассеянный свет будем регистрировать в направлении оси $y$, поочередно в двух плоскостях поляризации, по оси $z$ $e_z^{\mathrm{s}} = (001)$ и по оси $x$ $e_x^{\mathrm{s}} = (100)$. Зарегистрированные интенсивности рассеянного света в этом случае обозначим как $I_{zz}$ и $I_{zx}$. Расположим кристалл так, чтобы его главные оси совпадали с лабораторной системой координат, а затем повернем его на угол φ (рис. 1). Пусть $d$ — значение компоненты тензора комбинационного рассеяния света, тогда угловая зависимость компонент интенсивности для двух поляризаций в этом случае выразится как [5]

$$I_{zz} = d^2 \cos^2(2\varphi), \; I_{zx} = d^2 \sin^2(2\varphi). \qquad (1)$$

В случае когда объект состоит из набора кристаллитов, имеющих случайную ориентацию, комбинационное рассеянияние света будет полностью деполяризовано и угловая зависимость компонент интенсивности для двух поляризаций будет отсутствовать:

$$I_{zz} = \frac{d^2}{2}, \; I_{zx} = \frac{d^2}{2}. \qquad (2)$$

В работе [5] показано, что в системе кристаллитов, имеющих нормальное распределение разупорядочения от среднего значения, угловая зависимость компонент интенсивности для двух поляризаций имеет вид

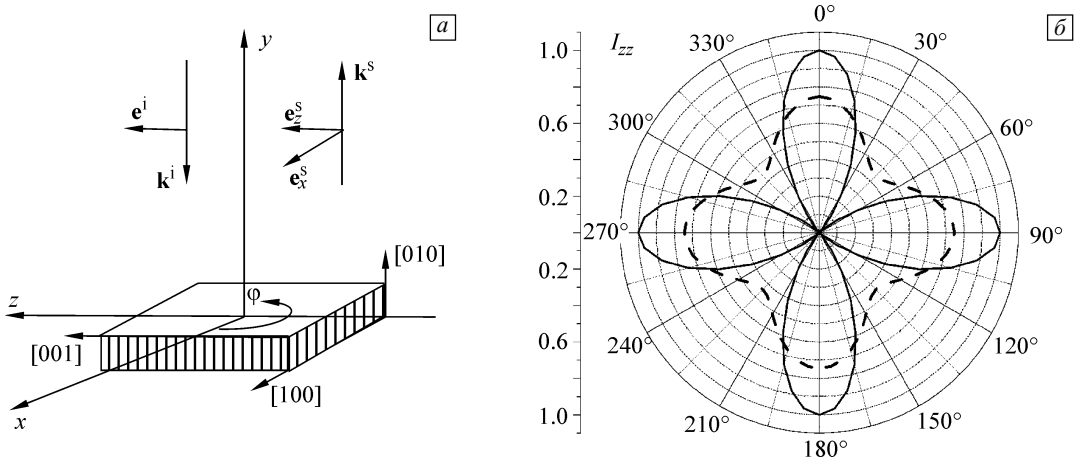



Рис. 1. Рассеяние света в кристалле кремния в лабораторной системе координат: положение образца и направления падающего и рассеянного света (*а*), зависимость интенсивности компоненты $I_{zz}$ рассеянного света от угла поворота образца φ (*б*). Сплошная линия соответствует монокристаллическому образцу, пунктирная линия — ансамблю кристаллитов с дисперсией $\sigma^2 = 0.17$

$$I_{zz} = d^2 \frac{1}{2}(1 + a\cos(4\varphi)),$$
$$I_{zx} = d^2 \frac{1}{2}(1 - a\cos(4\varphi)), \quad (3)$$

где параметр $a$ зависит от дисперсии разброса направлений кристаллитов σ:

$$a = \exp(-8\sigma^2). \quad (4)$$

Степенью поляризации излучения ρ называют величину, выражаемую через максимальные и минимальные значения интенсивности света. С учетом (3) получим, что (4) является амплитудой степени поляризации:

$$\rho = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = a\cos(4\varphi). \quad (5)$$

Наличие в рассеянном свете некоторой степени поляризации, которая имеет угловую зависимость (5), будет означать, что ансамбль кристаллитов имеет текстуру в виде упорядоченного направления, а значение этой степени поляризации прямо зависит от величины дисперсии разброса направлений кристаллитов. На рис. 1 для примера приведены графики расчета угловой зависимости компоненты интенсивности комбинационного рассеяния света $I_{zz}$ (расчет по формуле (3)) для $a$ = 1 (совершенный монокристалл) и $a$ = 0.25, что соответствует среднеквадратичному разбросу направлений кристаллитов $\sigma^2 = 0.17$. Аналогично по формуле (3) можно построить зависимости и для $I_{zx}$. В соответствии с вышеизложенным, метод определения текстуры в образце состоит в исследовании степени поляризации комбинационного рассеяния света из образца.

### 3. Образцы и результаты измерений

Образцы нанокристаллического кремния для исследований были получены по методике [6]. Таблетки n-Si с удельным сопротивлением 7.5 Ом·см$^{-1}$, диаметром 8 мм и толщиной 2 мм в условиях сильного квазигидростатического сжатия при $P$ = 2 и 6 ГПа подвергались сдвиговым деформациям с помощью наковален Бриджмена. Структуры полученных образцов исследовали с использованием электронного микроскопа и рентгеновского дифрактометра [1]. Измерения показали, что размеры нанокристаллов кремния в образце распределены в диапазоне 5–50 нм. Области неоднородности за счет аморфных включений не превышают 30 мкм и объемная фаза таких областей составляет 10–15 %.

Образцы, полученные при давлении 2 и 6 ГПа, в дальнейшем будем обозначать как Si2, Si6 соответственно.

Измерение комбинационного рассеяния света проводилось с использованием модернизированного спектрометра ДФС-52 с фотоэлектронным умножителем Hamamatsu H6240-01. Для возбуждения комбинационного рассеяния света использовался лазер с длиной волны 532 нм, поляризация излучения лазера была направлена вдоль лабораторной оси $z$. В эксперименте измерялись интенсивности комбинационного рассеяния света при двух положениях поляризатора, по оси $z$ и по оси $x$, что соответствовало интенсивностям рассеянного света $I_{zz}$ и $I_{zx}$. Для определения значений интенсивности компонент записывался спектр $I_{zz}(\nu)$ и $I_{zx}(\nu)$ в области значений волновых чисел ν = 580–460 см$^{-1}$. Значениям $I_{zz}$ и $I_{zx}$ присваивались значения максимумов спектральных линий, которые для монокристаллического кремния находятся при ν = 520 см$^{-1}$, а для нанокристаллов положение максимумов сдвинуто в низкочастотную область на величины порядка нескольких см$^{-1}$, в зависимости от размера нанокристаллов. Величина сдвига максимумов в этих образцах исследована в работе [2]. Интенсивности компонент измерялись для последовательно задаваемых значений угла поворота образца φ с шагом 10°.

На рис. 2 представлены результаты измерения поляризованных компонент комбинационного рассеяния света для образца Si2. Отчетливо видна зависимость интенсивности комбинационного рассеяния света от угла поворота образца. Зависимость компонент может быть описана формулой (3), а значение амплитуды степени поляризации определено как $a$ = 0.12 ± 0.02. Это означает, что образец Si2 обладает текстурой в виде упорядоченного в некотором направлении расположения кристаллитов. Дисперсия направлений вокруг данного направления в соответствии с (4) составляет σ = = 0.51. Качественно это означает, что число кристаллитов, ориентированных вдоль выделенного кристаллографического направления, превышает число кристаллитов, ориентированных к этому направлению под углом 45°, более чем в 3 раза. Максимумы интенсивности компоненты $I_{zz}$ по условиям проведения эксперимента направлены вдоль оси [100] кристаллов. Таким образом мы определяем направление текстуры образца в лабораторной системе координат. Амплитуда степени поляризации и дисперсия для образца Si6 равны $a$ = = 0.11 ± 0.04 и σ = 0.53.

Метод комбинационного рассеяния света является локальным методом и рассеянное излучение собирается для области фокусировки лазерного пятна на образце, которое имеет порядка 0.3 мм в диаметре. Но для построения зависимостей $I_{zz}(\varphi)$ и $I_{zx}(\varphi)$ (рис. 2) измерения выполнены для большей площади, т.к. при повороте образца существует несоосность центра поворота и центра лазерного пятна. Можно считать, что спектры усреднены по области размером 1–2 мм. С учетом глубины проникновения света в кремнии (порядка 1 мкм) это достаточно большой и репрезентативный объем усреднения.

В каждой конкретной точке образца полученное значение интенсивности комбинационного рассеяния

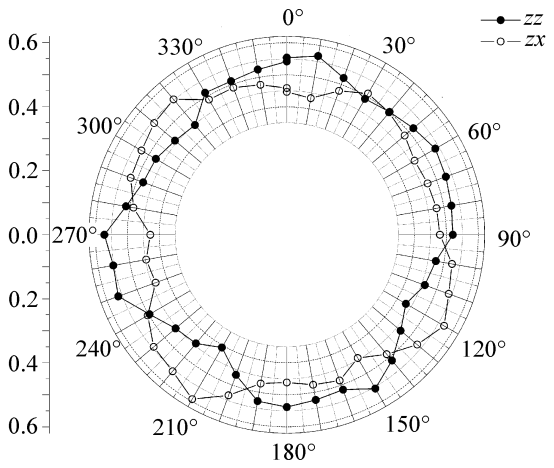



Рис. 2. Зависимость интенсивности поляризованных компонент рассеянного света от угла поворота φ образца Si2: (•) — $I_{zz}(\varphi)$, (◦) — $I_{zx}(\varphi)$. Для наглядности точки соединены линиями

света пропорционально освещаемому объему только кристаллической фазы, т.к. аморфная фаза в спектрах комбинационного рассеяния кремния проявляется в виде отдельного слабовыраженного пика и не учитывалась. Наличие случайно-распределенной аморфной фазы в объемной доле 10–15 % создаст случайную ошибку измерения интенсивности. В нашем случае неоднородность образцов приводит к тому, что максимальная точность измерения дисперсии не превышает 17 %. Сравнение полученных дисперсий для образцов Si2 и Si6 показывает, что погрешность измерения для образца, полученного при большем давлении, выше. Можно предположить, что это связано с большей долей аморфной фазы в этом образце.

Ранее наличие слабой текстуры было обнаружено в образцах меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации [4]. Текстура была выявлена методом дифракции рентгеновских лучей. Наличие текстуры было связано с процессами рекристаллизации зерен при снятии нагрузки, а исходный материал состоял из разупорядоченных поликристаллов. В случае образцов монокристаллического кремния исходная текстура присутствует в образце, а интенсивная пластическая деформация ее разрушает. В процессе интенсивных пластических деформаций происходит сложный физико-химический процесс формирования наноструктурного материала и именно текстура новообразованного материала была исследована.

## 4. Выводы

В работе были проведены измерения угловых зависимостей интенсивности поляризованных компонент комбинационного рассеяния света в образцах нанокристаллического кремния, полученного методом интенсивной пластической деформации. Обнаружено, что нанокристаллы в объеме образца имеют преимущественное кристаллографическое направление, т.е. в образце наблюдается текстура.

Показано, что применение метода комбинационного рассеяния света позволяет выявлять текстуры в образцах и измерять величину упорядоченности текстуры.

Автор благодарит Р.К. Исламгалиева (Уфимский государственный авиационный технический университет) за предоставленные для проведения настоящего исследования образцы нанокристаллического кремния.

## Литература

1. *Islamgaliev R.K., Kusel R., Mikov S.N., Igo A.V., Burianec J., Chmelic F., Valiev R.Z.* Structure of silicon processed by severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng. A. – 1999. – V. 266. – P. 205–210.
2. *Миков С.Н., Иго А.В., Горелик В.С., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З.* Комбинационное рассеяние света в кремнии, подвергнутом сильной деформации // ФТТ. – 1996. – Т. 38. – № 5. – С. 1635–1637.
3. *Андриевский Р.А., Глезер А.М.* Прочность наноструктур // УФН. – 2009. – Т. 179. – № 4. – С. 337–359.
4. *Mishin O.V., Gertsman V.Y., Valiev R.Z., Gottstein G.* Grain boundary distribution and texture in ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation // Scripta Mater. – 1996. – V. 35. – No. 7. – P. 873–878.
5. *Иго А.В.* Поляризационные изменения комбинационного рассеяния света в слоях кремния на сапфире // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – № 1. – С. 25–30.
6. *Islamgaliev R.K., Chmelic F., Gibadulin I.F., Biegel W., Valiev R.Z.* The nanocrystalline structure formation in germanium subjected to severe plastic deformation // Nanostruct. Mater. – 1994. – V. 4. – No. 4. – P. 387–395.

Поступила в редакцию
24.04.2018 г.

*Сведения об авторе*

Иго Александр Владимирович, к.ф.-м.н., доц. Ульяновского государственного университета, Igoalexander@mail.ru