

03.07.11

## Особенности структуры германия, обработанного в планетарной мельнице

© Т.А. Гордеева<sup>1,2</sup>, Д.А. Овсянников<sup>1</sup>, М.Ю. Попов<sup>1,2</sup>, Б.А. Кульницкий<sup>1,2</sup>, В.Д. Бланк<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu

Поступила в Редакцию 9 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2020 г.

Принята к публикации 24 апреля 2020 г.

Методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2010 исследовали структуру порошкового германия, обработанного в планетарной мельнице в присутствии небольших добавок (5–25%) порошка алмаза. В результате обработки обнаружены двойники и дефекты упаковки в германии по плоскости {111}. Показано, что деформация германия приводит также к полиптипии. Обнаружена фаза 9R, в которой имеет место следующая последовательность слоев: ...BABCBACA... В некоторых частицах произошел частичный или полный фазовый переход GeI → GeIV и GeI → GeIII.

**Ключевые слова:** германий, двойникование, просвечивающая электронная микроскопия, пластическая деформация.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49902.080

### 1. Введение

Методы высокоэнергетической обработки материалов имеют давнюю историю [1]. В настоящее время они активно используются для получения нанокристаллов. К процессам, происходящим во время обработки исследуемого материала в планетарной мельнице, приковано внимание многих исследователей. Кроме самого измельчения, интерес представляют процессы, происходящие в частицах материала: дефектообразование и фазовые превращения. В связи с тем, что в наночастицах велика доля атомов в тонком поверхностном слое, эти процессы могут происходить в них иначе, чем в крупных частицах. Размерные и деформационные эффекты в измельченных частицах исследуют методами нейтронографического и рентгенографического анализа [2,3]. Известно, что после обработки материалов в планетарной мельнице часто наблюдается уширение рентгеновских линий. Это связано с уменьшением размеров частиц и с наличием в них микронапряжений. Авторам [4] удалось разделить размерную и деформационную составляющие.

Однако только в небольшом числе опубликованных работ приводятся данные просвечивающей электронной микроскопии, иллюстрирующие возникновение дефектов и фаз высокого давления [5–8]. В настоящей работе была предпринята попытка методами электронной микроскопии исследовать особенности структуры частиц Ge после обработки в планетарной мельнице. Германий — широко используемый материал в электронике, металлургии, его добавляют в керамику, в термоэлектрики и т.д. Известно, что наличие дефектов

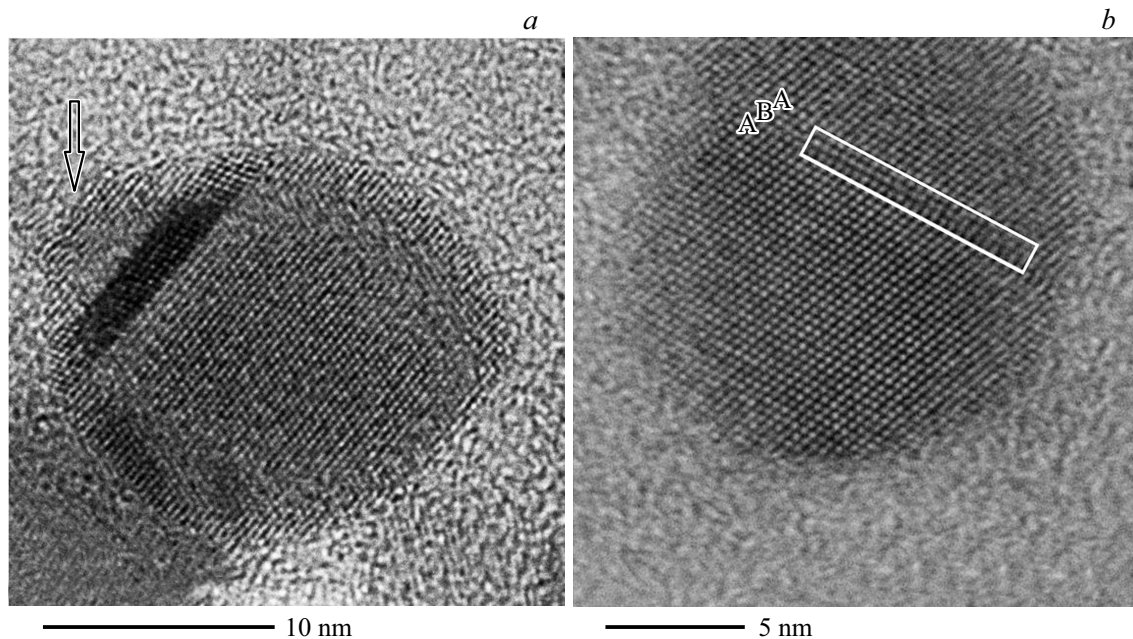
в германии приводит к смещению уровня Ферми, что в свою очередь приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда и росту проводимости [9] ввиду наличия неравновесных вакансий и межузельных атомов на границах зерен. Деформация германия влияет также на его оптические свойства. Планетарную мельницу можно считать своеобразной сдвиговой камерой высокого давления, где материал может подвергаться циклическим нагружениям до 6 GPa [10] и большим пластическим деформациям, что приводит к реализации фазовых превращений [7,8].

Как известно, при нормальных условиях Ge имеет кубическую структуру решетки алмаза с параметром  $a = 0.357 \text{ nm}$ . Фаза GeIV имеет структуру гексагонального алмаза и параметры  $a = 0.394 \text{ nm}$  и  $c = 0.655 \text{ nm}$ .

Банди и Каспер [11] исследовали германий при комнатной температуре и первыми получили плотную модификацию германия GeIII сжатием обычного кубического германия до 12 GPa. Фаза высокого давления GeIII, называемая также фазой Каспера, характеризуется тетрагональной решеткой с параметрами  $a = 0.593 \text{ nm}$  и  $c = 0.698 \text{ nm}$ .

### 2. Эксперимент

В работе использовали планетарную мельницу Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line со стальным барабаном и стальными шарами. Порошки алмаза и германия были смешаны в соотношении 1:4 по массе. Длительность обработки составляла 10 h, цикл обработки состоял из 1 min измельчения и 3 min



**Рис. 1.** Частицы Ge после обработки в мельнице: *a*) поверхностные слои частицы Ge (показаны стрелкой), искаженные в результате деформации; *b*) дефект упаковки в Ge, содержащий упаковку слоев АВА.

охлаждения. В [12,13] было показано, что максимальная температура образца при используемом цикле обработки в планетарной мельнице не превышает 420 К. После обработки порошок исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для ПЭМ-исследований использовали электронный микроскоп JEOL JEM-2010 TEM с применением энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS).

### 3. Результаты и обсуждение

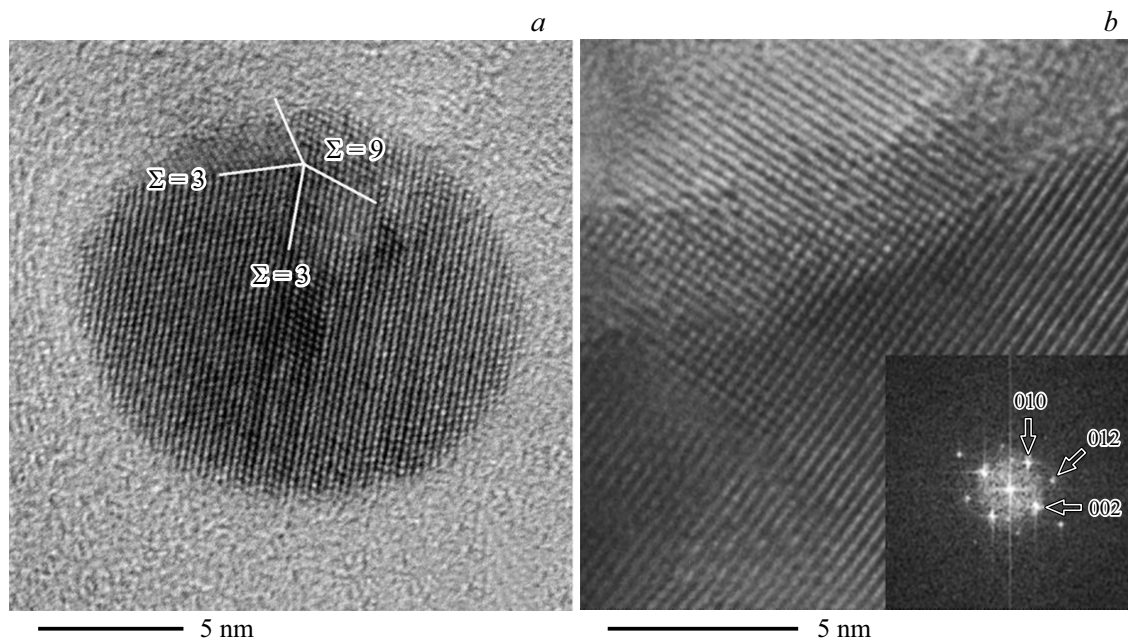
Наши наблюдения показали, что обработка порошков в течение 5 и 20 min приводила только к частичной фрагментации частиц, тогда как после двухчасовой обработки появлялись многочисленные дефекты. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки (рис. 1, *a*). Это соответствует представлению о том, что процессы деформации и разрушения часто начинаются в тонком приповерхностном слое. Исследование структурных дефектов в GeI после обработки в мельнице показало, что часто в частицах присутствуют двойники по традиционной для структуры алмаза плоскости {111} [14].

На рис. 1, *b* показан дефект упаковки в частице GeI. Этот дефект содержит упаковку слоев АВА, показанную в прямоугольнике. Такую конструкцию можно рассматривать как двойниковую границу, которую принято обозначать как  $\Sigma = 3$  [15]. В то же время упаковка АВА представляет собой фрагмент гексагональной решетки SiIV. Другими словами, образование дефекта упаковки приводит к возникновению фрагмента GeIV в GeI. Как правило, такая двойниковая граница является

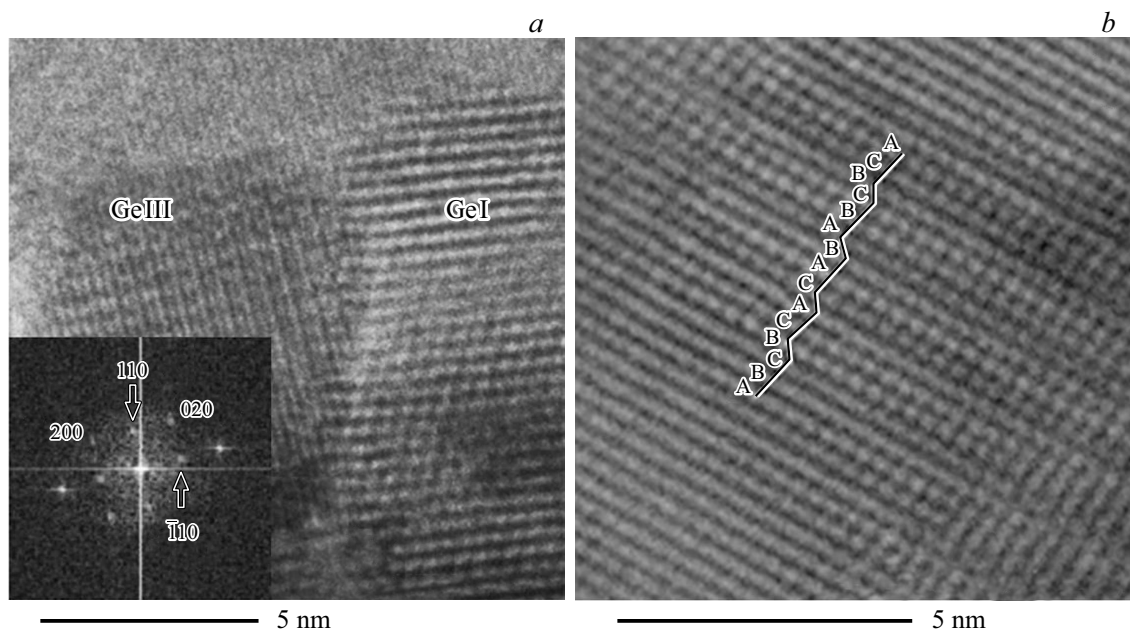
когерентной. Часто встречаются частицы, в которых реализуется двойникование по нескольким плоскостям {111}. На рис. 2, *a* показано как две границы первого порядка образуют границу  $\Sigma = 9$ . На рис. 2, *b* показана частица со структурой GeIV, которая других фаз не содержит. Частица целиком перешла из GeI в GeIV. Таким образом, GeIV обнаружен как в виде полосок с упаковкой слоев АВА, которая возникла в результате образования дефектов упаковки в GeI, так и в виде отдельных частиц.

На рис. 3, *a* показаны две частицы Ge с разными кристаллическими решетками, соответствующие фазам GeIII и GeI. На вставке показано FFT-изображение от левой частицы с кристаллической решеткой, соответствующей фазе Каспера GeIII. Эта фаза образуется в германии при обработке его давлением [16–18]. На рис. 3, *b* показан фрагмент частицы Ge с упаковкой слоев САВАВСВАСАВА, что соответствует ромбоэдрической структуре  $9R$  или политу типу GeIV с утроенным параметром  $c$ . Такая решетка может быть представлена в координатах гексагональной решетки с параметрами  $a = 0.394$  nm и  $c = 1.965$  nm.  $9R$ -структура встречается не впервые в решетке типа алмаза. Так, в [19] подобная структура была обнаружена в алмазе, выращенном на кремниевой подложке.

Особенности структуры материала, обработанного в планетарной мельнице, зависят от условий обработки: атмосферы, веса шаров, материала, из которого сделаны шары и камера, особенностей движения шаров, температуры и т.д. Известно, что температура шаров при обработке в планетарной мельнице в условиях нашего эксперимента не превышает 420 К [12,13]. В [10]



**Рис. 2.** а) Двойникование в GeI. Граница двойникования  $\Sigma = 9$  при пересечении двух границ  $\Sigma = 3$ ; б) Фрагмент GeIV и соответствующее изображение дифракционных рефлексов, полученное с помощью Фурье-преобразования.



**Рис. 3.** а) Две частицы Ge с разными кристаллическими решетками, соответствующие фазам GeIII и GeI. На вставке показано изображение дифракционных рефлексов, полученное с помощью Фурье-преобразования от левой частицы (GeIII); б) политип Ge с упаковкой BCBCASABA, что соответствует 9R-структуре.

было показано, что в процессе обработки в мельнице частицы в порошке могут подвергаться давлению до 6 ГПа. При этом они деформируются и разрушаются. Каждая частица может быть подвержена ударам шаров многократно; при этом в промежутке между ударами она успевает остыть. Количество таких ударов зависит от времени обработки. Длительность удара оценивается в  $10^{-5}$  с [10]. По-видимому, многочисленные соударения

внутри мельницы позволяют рассматривать процессы в мельнице, как одновременное воздействие температуры, давления и сдвига.

Снижение давления перехода при сдвиге позволяет получать фазы высокого давления в планетарной мельнице при значительно более низких давлениях, чем в условиях гидростатических давлений. Как следует из [17], давление появления фаз Ge(Si)III с увеличением

угла сдвига составляет для германия  $3.1 \pm 0.3$  GPa и для кремния  $2.5 \pm 0.2$  GPa. Другими словами, превращение в кремнии реализуется при меньших давлениях, чем в германии. Этим можно объяснить малое количество фазы Каспера в исследованном Ge по сравнению с результатами [8], где при обработке порошка кремния в аналогичных условиях удалось обнаружить много частиц, содержащих фазу SiIII.

#### 4. Заключение

В результате обработки порошка германия в планетарной мельнице обнаружены двойники и дефекты упаковки по плоскости {111}. Показано, что деформация германия приводит также к политипии. Обнаружена ромбоэдрическая фаза 9R, в которой имеет место следующая упаковка слоев: . . . BABCBCACA . . . В некоторых частицах обнаружены фазы высокого давления GeIII и GeIV.

#### Благодарности

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования ЦКП в ФГБНУ ТИСНУМ (электронный микроскоп JEOL JEM 2010, планетарная мельница Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Premium Line).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] P. Baláz. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Berlin-Heidelberg, Springer, 413 (2008).
- [2] А.С. Курлов, И.А. Бобриков, А.М. Балагуров, А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **100**, 712 (2014)
- [3] A.I. Gusev, A.S. Kurlov. *Nanotechnology* **19**, 26, 265302 (2008).
- [4] A.S. Kurlov, A.I. Gusev, E.Yu. Gerasimov, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, A.A. Rempe. *Superlat. Microstruct.* **90**, 148 (2016).
- [5] Jianhong He, Kyung H. Chung, Xiaozhou Liao, Yuntain T. Zhy, Enrique J. Lavernia. *Met. Mater. Transact. A* **34A**, 707 (2003).
- [6] J.Y. Huang, Y.K. Wu, H.Q. Ye. *Acta Mater.* **44**, 1211 (1996).
- [7] J.Y. Huang, Y.K. Wu, H.Q. Ye. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3 (1995).
- [8] B. Kulnitskiy, M. Annenkov, I. Perezhogin, M. Popov, D. Ovsyannikov, V. Blank. *Acta Cryst. B* **72**, 733 (2016).
- [9] Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, С.Г. Буга, В.В. Аксененков, А.Н. Кириченко, Р.Л. Ломакин, С.А. Тарелкин, Е.В. Татянин, В.Д. Бланк. *Тр. МФТИ* **4**, 3 (2012). С. 36.
- [10] D. Maurice, T.H. Courtney. *Met. Mater. Trans. A* **21**, 289 (1990).
- [11] F.P. Bundy, J.S. Kasper. *Science* **139**, 3552, 340 (1963).
- [12] T. Gordeeva, B. Kulnitskiy, D. Ovsyannikov, M. Popov, V. Blank. *Chem. Phys. Lett.* **730**, 138 (2019).
- [13] Y.S. Kwon, K.V. Gerasimov, S.K. Yoona. *J. Alloys Comp.* **346**, 276 (2002).

- [14] B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, G. Dubitsky, V. Blank. *Acta Crystallographica B* **69**, 474 (2013).
- [15] D. Shechtman, A. Feldman, J. Hutchinson. *Mater. Lett.* **17**, 211 (1993).
- [16] V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy. *High Press. Res.* **15**, 31 (1996).
- [17] В.Д. Бланк, Э.И. Эстрин. *Фазовые превращения в твердых телах при высоком давлении*. Физматлит, М. (2011). 412 с.
- [18] Е.Ю. Тонков. *Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении*. Наука, М. (1979). 192 с.
- [19] Y. Lifshitz, X.F. Duan, N. Shang, Q. Li, L. Wan, I. Bello, T. Lee. *Nature* **4112**, 404 (2001).

*Редактор К.В. Емцев*