

## УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А.Ф.Гончаров, Е.В.Яковенко, С.М.СТИШОВ

Исследовано влияние высоких давлений на фоновый спектр SiC в направлении  $\Lambda$ , используя технику комбинационного рассеяния света и свойство универсальности дисперсионных кривых политипов SiC. Обнаружено уменьшение частоты  $TA$ -колебаний на границе зоны Бриллюэна, указывающее на приближающуюся нестабильность решетки. Предполагается, что при  $P > 1,5$  Мбар в SiC произойдет структурный фазовый переход.

Как известно, ковалентные тетраэдрические кристаллы неустойчивы при сжатии и переходят в более плотную металлическую фазу при сравнительно низких давлениях порядка 100 кбар. В то же время алмаз является очевидным исключением из общего правила и вполне стабилен при чрезвычайно высоких давлениях вплоть до нескольких Мбар.

Согласно представлениям, развитым в <sup>1</sup>, необычайно большая область стабильности алмаза связана с отсутствием  $p$ -электронов в ионном остове углерода. В этом случае "гибридное" вещество типа карбида кремния должно демонстрировать некоторое промежуточное поведение. Недавние исследования динамики решетки кубического SiC при высоких давлениях показали <sup>2</sup>, что параметр Грюнайзена  $LTO$  ( $\Gamma$ )-фононов уменьшается при сжатии. Возможно, это указывает на приближающуюся нестабильность решетки, связанную, как и в случае других тетраэдрических кристаллов, с ослаблением нецентральных межатомных взаимодействий <sup>3</sup>, однако окончательное суждение по этому вопросу можно высказать лишь после исследования поведения  $TA$ -фононов вблизи границы зоны Бриллюэна <sup>4</sup>.

Как было установлено в <sup>5</sup>, фоновые дисперсионные кривые для SiC могут быть построены по данным КРС первого порядка для нескольких политипов<sup>1)</sup>. Этот метод построения дисперсионных кривых основан на том, что с увеличением в  $N$  раз числа атомных слоев в элементарной ячейке размер зоны Бриллюэна в аксиальном направлении в  $N$  раз уменьшается, что приводит к появлению активных в КРС дополнительных фононов в центре зоны, которые фактически соответствуют фононам с  $q \neq 0$  в так называемой стандартной большой зоне.

Именно последнее обстоятельство создает условия для наблюдения эволюции фонового спектра SiC при высоких давлениях, используя технику алмазных наковален.

В настоящей работе представлены результаты исследования политипов  $6H$  и  $15R$ , содержащих, соответственно, по 6 и 15 двойных атомных слоев на период решетки (пространственные группы  $P6_3mc$  и  $R3m$ ).

Эксперименты проводились в алмазной ячейке, заполненной сжатым гелием. Образцами служили тонкие монокристаллические пластинки размером  $60 \times 40 \times 15$  мкм. Давление определялось по рубиновой шкале <sup>6</sup> со случайной погрешностью 0,05 ГПа.

Параметры ячейки SiC-15R определялись по угловому положению отражений  $(110)$  и  $(0015)$  в гексагональной установке с точностью 0,06% для параметра  $a$  и 0,08% для параметра  $c$ .

<sup>1)</sup>В политипах SiC, как известно, атомы одного сорта располагаются по закону плотных упаковок, отличающихся друг от друга лишь порядком чередования и числом атомных слоев в элементарной ячейке. Политипы имеют много общих физических свойств, в частности универсальный фоновый спектр в аксиальном направлении.

Спектры КРС измерялись при помощи тройного спектрометра с многоканальной регистрацией, состоящего из двойного монохроматора-фильтра, спектрографа-монохроматора THR – 1000 (JobinYvon) и оптического многоканального анализатора OSMA .

Все измерения проводились при комнатной температуре.

Экспериментальное уравнение состояния и модули упругости SiC – 15R приведены на рис.1 вместе с аналогичными данными по кубическому SiC<sup>2</sup> . Как видно, уравнения состояния совпадают для этих веществ в пределах нашей экспериментальной точности , кроме того, следует отметить изотропный характер сжатия SiC – 15R.

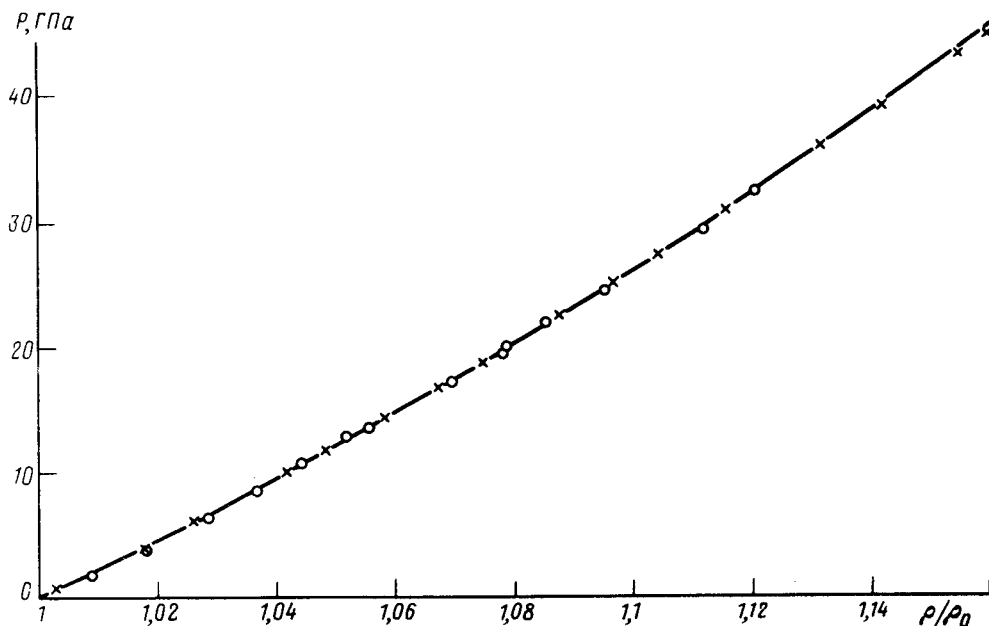


Рис. 1. Зависимость давления от плотности для SiC – 3C и SiC – 15R: x - 3C, o - 15R; сплошная линия - расчет МНК с аппроксимирующей функцией  $P = A(\rho/\rho_0 - 1) + B(\rho/\rho_0 - 1)^2$ . Получены значения модуля объемной упругости  $K_0 = 224 \pm 3$  и его производной по давлению  $K'_0 = 4,3 \pm 0,3$

Классификация фоновых частот проведена согласно стандартной большой зоне, позволяющей определить для каждой частоты КРС ее положение на объединенной дисперсионной кривой<sup>5</sup>. Зависимость акустических частот от давления для обоих политипов показана на рис.2а и 2б. Оптические частоты под давлением сдвигаются, как и LA-частоты, в область больших значений.

Наблюдаемое нами смягчение TA-моды вблизи границы зоны характерно для тетраэдрических ковалентных кристаллов и согласуется с установленным ранее<sup>2</sup> уменьшением параметра Грюнайзена  $\gamma LTO(\Gamma)$  в алмазоподобном SiC под давлением. Полученный результат действительно показывает, что поведение SiC при высоких давлениях аналогично поведению кремния и в нем следует ожидать структурный фазовый переход, связанный с решеточной неустойчивостью.

С другой стороны, уменьшение частоты TA(L)-фононов в SiC происходит гораздо медленнее, чем в Si (ср.  $\Delta\omega \sim 1,6\%$  при  $\Delta\rho \sim 13\%$  в SiC и  $\Delta\omega \sim 13\%$  при  $\Delta\rho \sim 13\%$  в Si<sup>4</sup>).

Для оценки давления фазового перехода воспользуемся правилом сумм для решеточных колебаний, полученным Броутом<sup>7</sup> и распространенным на ковалентные системы Розенштоком<sup>8</sup>. Согласно работе<sup>8</sup>, отклонение от единицы

$$y = \sum_i \omega_i^2(q) / \sum_i \omega_i^2(q=0)$$

при  $q \neq 0$  означает присутствие в кристалле неэлектростатических сил, действующих между атомами одного сорта (так называемые *trace - variable forces*), важнейшими из которых в данном случае являются нецентральные взаимодействия ковалентной природы, определяющие жесткость решетки относительно  $TA(L)$ -колебаний.

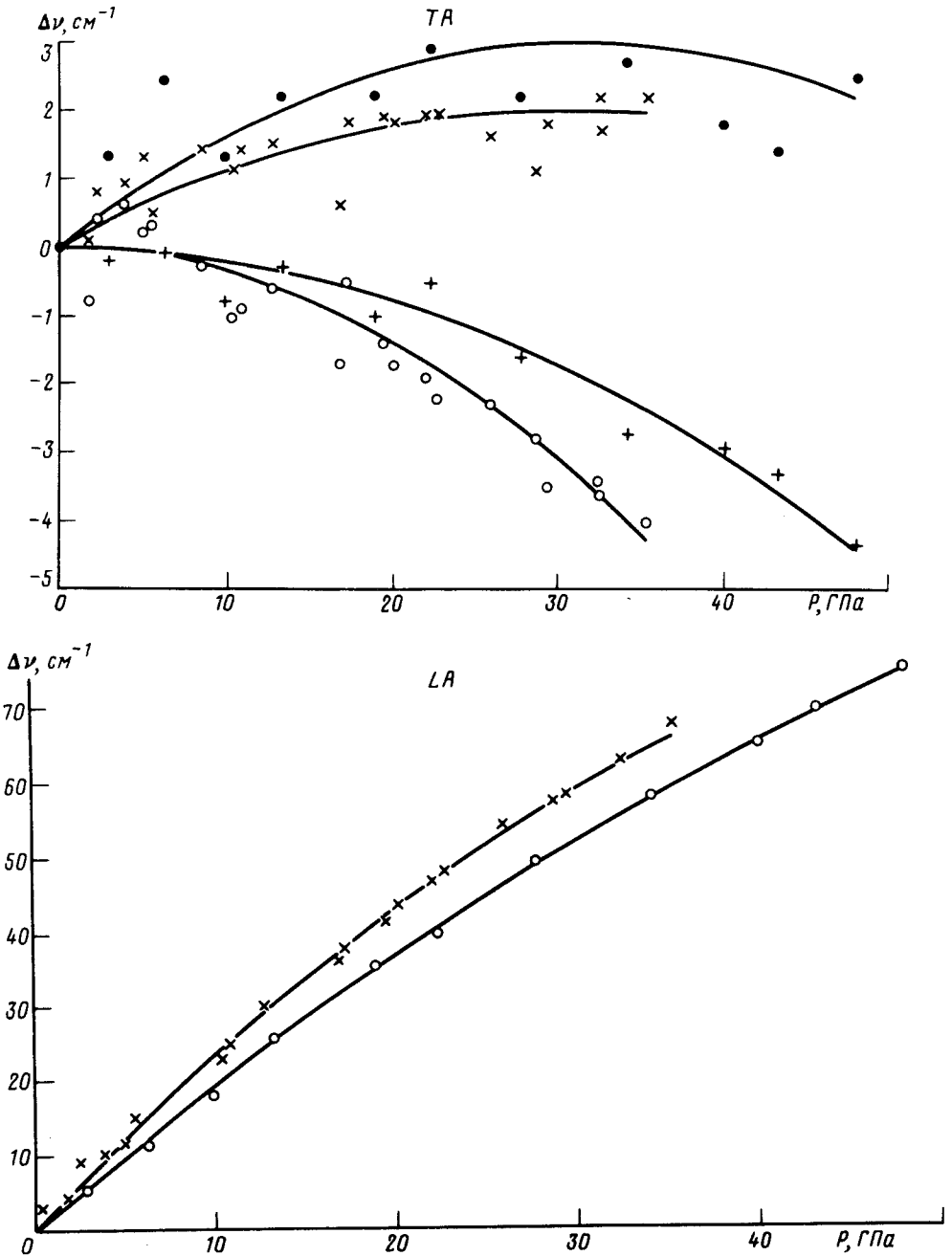


Рис. 2. Зависимость сдвига фоннных частот от давления: а -  $TA$ -колебания, • -  $q = 0,33$ , × -  $q = 0,4$ , + -  $q = 0,67$ , ○ -  $q = 0,8$ ; б -  $LA$ -колебания, ○ -  $q = 0,67$ , × -  $q = 0,8$ . Сплошные линии - расчет МНК с аппроксимирующей функцией  $y = y_0 + Ax + Bx^2$

Результаты расчетов по вышеприведенной формуле при  $q = 0,8$  представлены на рис.3 (для сравнения заметим, что аналогичная величина  $y$  составляет для алмаза  $\sim 1,15$  и для германия и кремния  $\sim 1,0$ <sup>8,9</sup> при  $q = 1,0$  и атмосферном давлении).

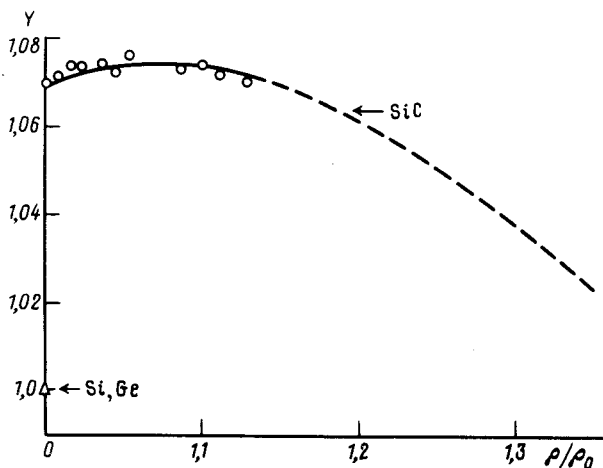


Рис. 3. Зависимость величины  $y$  при  $q = 0,8$  (см. текст) от степени сжатия:  $\circ$  - экспериментальные значения, сплошная кривая - расчет МНК, пунктирная кривая - экстраполяция в область больших сжатий;  $\Delta$  - данные для Ge и Si из работ<sup>8</sup> и<sup>9</sup>

Как показывает рис.3, при сжатии SiC нецентральные взаимодействия ослабляются и становятся пренебрежимо малыми при сжатии 40%, что соответствует давлению 150 ГПа согласно нашему уравнению состояния. Эта величина может рассматриваться как нижняя граница для давления перехода и представляется вполне разумной. По-видимому, истинное значение давления перехода не отличается, если исходить из аналогии с германием и кремнием, от указанной величины больше чем на несколько десятков ГПа.

Авторы благодарны И.В.Александрову за помощь в проведении эксперимента и обработке результатов.

### Литература

1. Yin M.T., Cohen M.L. Phys.Rev.Lett., 1983, 50, 20.
2. Александров И.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1989, 50, 116.
3. Yin M.T., Cohen M.L. Phys.Rev.B, 1982, 26, 3259.
4. Weinstein B.A., Piermarini G.L. Phys.Rev.B, 1975, 12, 1172.
5. Feldman D.W. et al. Phys.Rev., 1968, 173, 787.
6. Александров И.В. и др. ЖЭТФ, 1987, 93, 680.
7. Brout R. Phys.Rev., 1959, 113, 43.
8. Rosenstock H.V. Phys. Rev., 1963, 129, 1959.
9. Uchinokura K. et al. J.Phys. Chem. Solid., 1973, 35, 171.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
15 октября 1990 г.