

DISS. ETH NO. 26541

*Exploring Plasticity and Size Effects in Diamond-structured  
Crystals at Micro-scales using Micromechanics*

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Ming Chen

M.sc., RWTH-Aachen University, Germany

born on 01. Oct. 1989

citizen of China

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Ralph Spolenak, examiner  
Prof. Dr. Ludovic Thilly, co-examiner  
Prof. Dr. André Studart, co-examiner  
Dr. Jeffrey M. Wheeler, co-examiner

2019

## ***Summary***

In this dissertation, I have investigated and developed a thorough understanding of the mechanical properties of diamond-structured semiconductor materials at small length scales over a broad temperature range. These materials are routinely used in a wide variety of microelectromechanical systems (MEMS), as well as functional semiconductor components in micro-devices. Previous observations of plasticity in these apparently brittle materials have only been achieved by macro-scale testing at high temperatures above brittle-to-ductile transition. This left a large gap in the knowledge of the plasticity and strength of semiconductors, especially at relatively low temperatures. This resulted from plasticity being prevented by premature brittle fracture of strongly covalent diamond-structured crystals. Recent advances in micromechanical testing techniques have revealed that materials exhibit significantly enhanced strength and plasticity at small length scales, from microns to sub-microns, in contrast to conventional bulk behavior. This created a pathway for understanding plasticity in apparently brittle semiconductors by exploiting and studying size effects on mechanical properties and deformation behavior.

This thesis focuses on the study of the mechanical properties of the three diamond-structured Group-IV semiconductors - diamond, silicon and germanium - at small scales over a wide temperature range. In the present study, catastrophic failure was effectively suppressed by performing compression tests of micro-sized pillars with defect-scarce internal microstructures. This approach enables the study of temperature-dependent plasticity and size-dependent strength of these brittle semiconductors. The thesis firstly presents an overview of deformation mechanisms and corresponding dislocation transitions in diamond-structured crystals from cryogenic to high temperatures ( $0.07\text{--}0.56 T_m$ ). Secondly, size effects are investigated in these covalent semiconductors which possess high Peierls' stresses in comparison with metallic and ionic crystals investigated in the literature. Here, diamond, Si and Ge display a weaker size effect than other crystals with metallic and ionic bonds. The size effect is seen to significantly decrease with increasing normalized shear stress ( $\tau/G$ ) in crystals with various chemical bonds. As the temperature increases and Peierls' stress decreases, all materials displayed increasing size effects.

In addition, extraordinary properties and interesting behaviors were observed in these materials at small length scales. These are as follows: (1) the first observation of notable plasticity in diamond at low temperature  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $0.16 T_m$ ), which significantly extends its plastic regime below  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ; (2) irradiation damage of Helium ions on the structure and strength of diamond was found to be highly orientation-dependent with  $\langle 100 \rangle$ -oriented diamonds exhibiting superior damage resistance due to higher ion channeling efficiency; (3) Si processed by modern lithography procedure and surface cleaning exhibits an ultrahigh elastic

strain limit, near ideal strength (shear strength  $\sim 4$  GPa) and plastic deformation at the micron-scale, one magnitude larger than previous observations, due to superior surface quality; (4) a transition in deformation mechanisms from full to partial dislocations was observed by increasing specimen size in Si at ambient temperature, indicating the defect transition is also stress-dependent in addition to temperature-dependent.

## ***Zusammenfassung***

In dieser Dissertation habe ich die mechanischen Eigenschaften von Halbleitermaterialien mit Diamantstruktur untersucht und mir ein umfassendes Verständnis des Werkstoffverhaltens in kleinen Dimensionen über einen breiten Temperaturbereich erarbeitet. Diese Materialien werden routinemässig in einer Vielzahl von mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) sowie in funktionellen Halbleiterkomponenten in Mikrobauteilen eingesetzt. Bisherige Beobachtungen von Plastizität in diesen scheinbar spröden Materialien waren in makroskopischen Proben lediglich bei hohen Temperaturen oberhalb des spröduktilen Übergangs möglich. Dadurch entstand eine Wissenslücke über Plastizität und Festigkeit von Halbleitern, insbesondere bei relativ niedrigen Temperaturen. Dies resultierte daraus, dass Plastizität durch einen vorzeitig spröden Bruch der starken, kovalenten Bindungen von Materialien mit Diamantgitter verhindert wurde. Jüngste Fortschritte in der mikromechanischen Prüftechnik haben gezeigt, dass Materialien eine deutlich verbesserte Festigkeit und Plastizität auf der Längenskala von Mikro- bis Submikrometern aufweisen, im Vergleich zum herkömmlichen Verhalten auf makroskopischer Längenskala. Damit wurde ein Weg gefunden, das Verständnis über Plastizität bei scheinbar spröden Halbleitern zu erweitern, indem Grösseneffekte auf mechanische Eigenschaften und das Verformungsverhalten genutzt und untersucht wurden.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der drei Halbleiter mit Diamantgitter der 4. Hauptgruppe des Periodensystems – Diamant, Silizium und Germanium – auf der kleinen Längenskala über einen weiten Temperaturbereich. In der vorliegenden Studie wurde das katastrophale Versagen (Sprödbbruch) wirksam unterdrückt, indem Druckversuche an mikrometergrossen Säulen mit defektarmen Mikrostrukturen durchgeführt wurden. Dieser Ansatz ermöglicht die Untersuchung der temperaturabhängigen Plastizität und der grössenabhängigen Festigkeit dieser spröden Halbleiter. Die Arbeit gibt zuerst einen Überblick über Verformungsmechanismen und entsprechende Übergänge der Versetzungstypen in Kristallen mit Diamantstruktur vom Tief- bis zum Hochtemperaturbereich ( $0.07-0.56 T_m$ ). Zweitens werden in diesen kovalenten Halbleitern, die im Vergleich zu den in der Literatur untersuchten metallischen und ionischen Kristallen hohe Peierls-Spannungen aufweisen, Grösseneffekte untersucht. Hier zeigen Diamant, Si und Ge einen schwächeren Grösseneffekt als andere Kristalle mit metallischen und ionischen Bindungen. Der Grösseneffekt nimmt mit zunehmender normalisierter Scherspannung ( $\tau/G$ ) in Kristallen mit verschiedenen chemischen Bindungen deutlich ab. Mit steigender Temperatur und abnehmender Peierls-Spannungen zeigten alle Materialien zunehmende Grösseneffekte.

Darüber hinaus wurden bei diesen Materialien aussergewöhnliche Eigenschaften und interessante Verhaltensweisen auf kleinen Längenskalen beobachtet. Diese sind wie folgt: (1)

erste Beobachtung merklicher Plastizität in Diamant bei niedriger Temperatur von 400 °C ( $0.16 T_m$ ), welches dessen plastisches Regime unter 1000 °C signifikant ausdehnt; (2) die Strahlenschädigung von Heliumionen auf die Struktur und Festigkeit von Diamanten wurde als stark orientierungsabhängig eingestuft, wobei  $\langle 100 \rangle$ -orientierte Diamanten aufgrund ihrer höheren Ionenkanalisierungseffizienz eine hervorragende Schadensbeständigkeit aufweisen; (3) Silizium, welches mit modernen Lithographieverfahren und Oberflächenreinigung verarbeitet wird, weist eine ultrahohe elastische Dehnungsgrenze auf, nahe der idealen Festigkeit (Scherfestigkeit  $\sim 4$  GPa), und plastische Verformung im Mikrometerbereich, eine Größenordnung grösser als frühere Beobachtungen annahmen, aufgrund der besseren Oberflächenqualität; (4) ein Übergang der Verformungsmechanismen von Voll- zu Teilversetzungen wurde durch Vergrößerung der Probengrösse in Si bei Umgebungstemperatur beobachtet, was darauf hindeutet, dass der Übergang des Versetzungstypen neben der bereits bekannten Temperaturabhängigkeit auch eine Spannungsabhängigkeit aufweist.