

ВПЛИВ РОЗПОДІЛУ NiSi₂-ФАЗИ НА МАГНЕТНУ СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Si–Ni, БАГАТИХ НА КРЕМНІЙ

В. М. Цмоць², В. С. Штим², Б. Д. Белан¹, О. І. Бодак¹, В. С. Протасов²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, хемічний факультет,
79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6

² Лабораторія матеріалів твердотільної мікроелектроніки
Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
вул. І. Франка, 24, Дрогобич, 82100, Україна

(Отримано 1 червня 1999)

Викладено результати вивчення впливу розподілу NiSi₂-фази на статичну магнетну сприйнятливості (МС; χ) полікристалів системи Si–Ni різного кількісного фазового складу. Вимірювання МС цих сплавів безпосередньо після їх одержання шляхом сплавлення елементних Si та Ni показало, що для всіх зразків, по-перше, значення χ кожного зразка не дорівнює сумі значень його фазових складових (тобто порушується закон адитивності); по-друге, має місце нелінійність залежності МС від напруженості магнетного поля ($\chi(H)$). Порушення адитивності ми пов'язуємо з наявністю значної кількості дефектів, а нелінійність залежностей $\chi(H)$ — з магнетним упорядкуванням електронних спінів на дислокаційних структурах. Для перевірки справедливості цих припущень були проведені відпалі зразків у двох режимах при 400° С і 800° С. Виявилось, що відпал при 400° С привів до зростання діамagnetизму у всіх без винятку зразків, але не вплинув на характер залежності $\chi(H)$. Відпал зразків при температурі 800° С привів до зникнення нелінійності залежностей магнетної сприйнятливості від напруженості магнетного поля. Характерно, що після останнього відпалу кристалів значення їх МС наблизились до значень, що відповідають законові адитивності.

На основі проведених досліджень висловлено припущення про можливість застосування методу МС для вивчення характеру розподілу окремих фаз у багатокомпонентних напівпровідникових матеріалах.

Ключові слова: магнетна сприйнятливості, дисиліцид нікелю, донорно–акцепторні пари, дислокаційні обірвані зв'язки.

PACS number(s): 75.50.–y, 61.10.–i

I. ВСТУП

Відомо [1–4,11], що елементи перехідних металів у кремнії можуть перебувати у вигляді ізольованих атомів або утворювати пари (атом металу–атом акцепторної домішки) чи складніші утворення, що містять декілька атомів. Останні з підвищенням температури легко утворюють преципітати, у тому числі силіциди. Щодо складу вищого дисиліциду нікелю в літературі наводять суперечливі дані. Ряд авторів, зокрема [5–7], приписують цьому дисиліциду структуру типу флюориту (CaF₂) та склад Ni_{1.04} Si_{1.93} (з некомплектною ґраткою кремнію: частина позицій атомів кремнію вакантна, а ще частина кремнію замінена нікелем) і вказують на те, що він стійкіший у порівнянні з NiSi₂, який стабілізується за рахунок виникнення різних дефектів [6–9]. Автори праці [10] вважають, що дисиліцид нікелю має склад NiSi₂. Причиною такого розходження, на нашу думку, є те, що різні автори використовували вихідні компоненти різної чистоти.

З діаграми стану системи Si–Ni [10] випливає, що сплави складів, багатих кремнієм (у позначенні Si_x, при $x > 0.667$), містять дві фази: кремній (Si) і дисиліцид нікелю. При охолодженні розплаву цих сплавів кристалізація кремнію відбувається раніше,

ніж кристалізація дисиліциду нікелю, у результаті чого поблизу приповерхневих шарів розділу цих фаз виникають значні механічні напруження. Тому залежно від характеру розподілу фрагментів дисиліциду нікелю у сплавах Si–Ni може виникати велика кількість структурних дефектів, серед яких значне місце посідають неростові дислокації та генеруються донорно–акцепторні пари $M_M A_{зам}$.

Метою нашої роботи було, з одного боку, з'ясувати склад вищого дисиліциду нікелю в умовах надлишку кремнію, а з другого — вивчити вплив характеру розподілу цього дисиліциду нікелю на магнетну сприйнятливості сплавів Si–Ni, багатих на кремній.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки виготовлено методом сплавлення компонентів Si і Ni (чистота вихідних компонентів: Si — 99.9999%, Ni — 99.999%) в електродуговій печі на мідному, охолоджуваному водою поду в атмосфері аргону. Розплав охолоджувався разом із піччю. З одержаних полікристалічних злитків вирізали зразки у вигляді паралелепіпедів розмірами 2 × 2 × 10 мм³ для вимірювання статичної магнетної сприйнятливості.

Після різки зразки піддавали механо-хімічній обробці поверхні та відпалювали у вакуумованих ампулах при температурах 400° і 800° протягом 21 доби кожного разу.

На цих зразках проводили також рентгено- та мікроструктурний аналізи. Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрах ДРОН-2.0 (з FeK α -випромінювачем) і Powder. Мікроструктури зразків досліджували на мікроскопі МИМ-10. Вимірювання статичної магнетної сприйнятливості досліджуваних полікристалів до і після їх відпалу проводили за методом Фарадея на установці, конструкція якої описана в [14].

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Ми дослідили полікристали системи Si $_x$ Ni $_{1-x}$ в області складів, багатій на кремній (0.67 $\leq x \leq 1$). У вибраному діапазоні складів крайніми речовинами є дисиліцид нікелю (NiSi $_2$), з одного боку, і чистий

кремній (Si) — з другого. Відомо ряд праць (зокрема [9]), у яких указано, що дисиліцид нікелю має склад Ni $_{1.04}$ Si $_{1.93}$. Саме для з'ясування того, з яким складом маємо справу (NiSi $_2$ чи Ni $_{1.04}$ Si $_{1.93}$), ми провели прецизійні рентгеноструктурні дослідження гомогенного сплаву Si $_{67}$ Ni $_{33}$ (точніше Si $_{66.67}$ Ni $_{33.33}$). Це дало нам змогу стверджувати, що в досліджуваних сплавах присутня саме NiSi $_2$ -фаза, а не Ni $_{1.04}$ Si $_{1.93}$ -фаза. Одержані значення періоду кристалічної ґратки та густини NiSi $_2$ відповідно складають: $a = 0.5406$ нм та $\rho = 4.838$ г/см 3 . Обчислене за періодом ґратки NiSi $_2$ значення густини дорівнює 4.852 г/см 3 , що відрізняється від експериментально одержаного значення менше ніж на 0.3%, водночас розраховане значення густини для складу Ni $_{1.04}$ Si $_{1.93}$ дорівнює 5.062 г/см 3 . Усі досліджені сплави, за винятком чистого дисиліциду нікелю (Si $_{67}$ Ni $_{33}$), є двофазними. З наведених у таблиці значень періодів ґраток NiSi $_2$ -фази в сплавах різного складу (таблиця, колонка 4) випливає, що ці значення при збільшенні вмісту кремнію змінюються немонотонно.

№ зразка	Склад сплаву ам. %	Кількісний фазовий склад сполук	a_{NiSi_2} , Нм	Значення $\chi(5.0) \cdot 10^8$ см 3 г $^{-1}$			
				Після сплавлення	Відпал при		Обчислене за законом адитивності
					400° С	800° С	
1.	Si $_{67}$ Ni $_{33}$	NiSi $_2$	0.5406	-1.6	-7.1	19.4	—
2.	Si $_{70}$ Ni $_{30}$	NiSi $_2$ +0.25 Si	0.5411	2.0	-8.3	12.4	11.7
3.	Si $_{80}$ Ni $_{20}$	NiSi $_2$ +0.67 Si	0.5388	0.7	-9.3	-1.9	-1.3
4.	Si $_{90}$ Ni $_{10}$	NiSi $_2$ +0.88 Si	0.5401	-2.3	-4.7	-6.9	-7.8
5.	Si $_{95}$ Ni $_5$	NiSi $_2$ +0.94 Si	0.5380	-2.8	-6.8	-10.2	-9.6
6.	Si	Si	—	-11.5	-11.5	-11.5	-11.5

Таблиця. Фазові, кристалографічні та магнетні характеристики досліджених полікристалів.

Проведені вимірювання магнетної сприйнятливості вихідних сплавів різних складів (таблиця, колонка 5) вказують на дві особливості. По-перше, МС всіх сплавів не дорівнює сумі МС складових окремих фаз, що входять до складу кожного конкретного сплаву, тобто є значне відхилення від закону адитивності. По-друге, у всіх досліджуваних сплавах має місце нелінійність залежностей магнетної сприйнятливості від напруженості магнетного поля ($\chi(H)$). Для з'ясування причини появи зазначених особливостей МС ми провели відпал кристалів при 400° С і 800° С протягом 21 доби кожного разу. Відпал за цих умов не викликає появи нових фаз.

У таблиці наведено складі сплавів, їхній кількісний фазовий склад, періоди ґратки NiSi $_2$ -фази після сплавлення, а також значення статичної магнетної сприйнятливості в області її незалежності від напруженості зовнішнього магнетного поля H (тобто при $H = 5.0$ кЕ ($\chi(5.0)$)) полікристалів відразу ж після сплавлення та після їх відпалів при температурах 400 і 800° С, значення магнетної сприйнятливості спла-

вів, що розраховані за правилом адитивності, а також значення МС вихідного кремнію, який використовували при синтезі цих полікристалів.

На рис. 1 зображено мікроструктури двофазного сплаву складу Si $_{95}$ Ni $_5$ безпосередньо після сплавлення (а) та після відпалів при температурах 400° С (б) та 800° С (в). Як видно з рис. 1а, відразу ж після сплавлення на шліфах зразків спостерігається дрібнодисперсна мікроструктура, яка характерна для литого матеріалу. Відпал зразків при 400° С (рис. 1б) привів до часткового злиття виділень окремих фаз, а відпал зразків при 800° С (рис. 1в) — до скупчення полікристалів NiSi $_2$ (темна фаза) в матриці чистого кремнію (світла фаза). Таким чином, відпал полікристалів Si $_x$ Ni $_{1-x}$ при 800° С викликав чітке розмежування окремих фаз: кремнію та дисиліциду нікелю.

Експериментально одержані залежності $\chi(H)$ сплавів Si-Ni залежно від їхнього кількісного фазового складу мають певні закономірності, які ми продемонструємо на прикладі двох крайніх сплавів:

Si₆₇Ni₃₃ (чистий NiSi₂) та Si₉₅Ni₅ (двофазний сплав, що містить NiSi₂-фазу і чистий кремній).

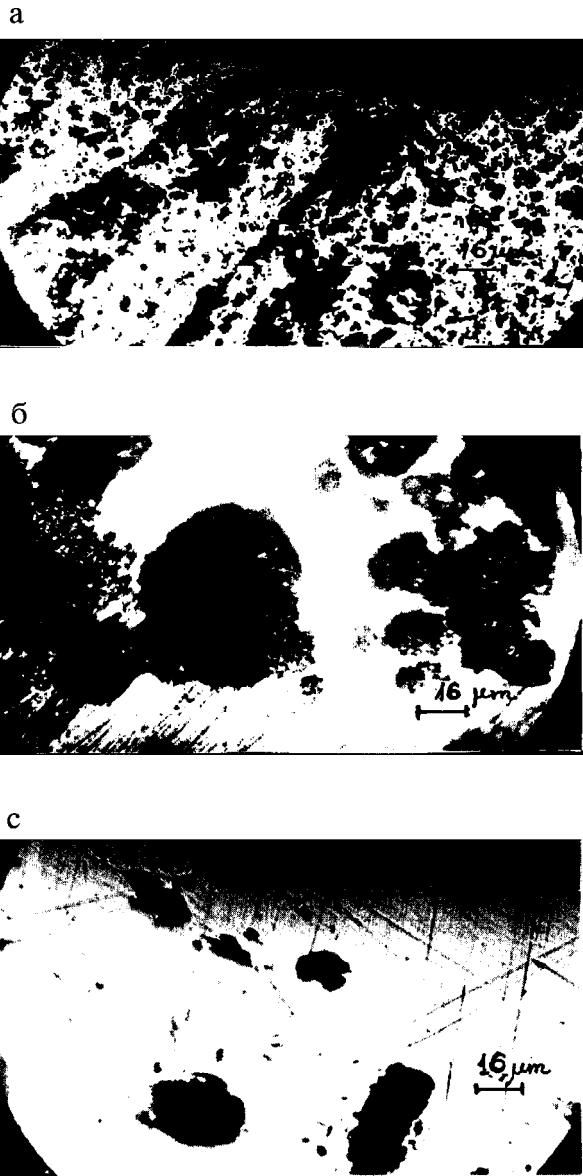


Рис. 1. Мікроструктура полікристалічного сплаву складу Si₉₅Ni₅ до відпалу (а) та після відпалів при 400° С (б) та 800° С (в).

На рис. 2(а і б) показано залежності $\chi(H)$ для зразків цих складів відразу ж після сплавлення (крива 1) та відпалів при 400° С (крива 2) та 800° С (крива 3). Криві, що зображені на рис. 2а, характерні для зразків 1–3, для яких другий відпал (при 800° С) привів до різкого зменшення діамagnetизму і до появи значного парамагнетизму (зразки 1 і 2). Криві, що зображені на рис. 2б, характерні для зразків 4 і 5, для яких другий відпал викликав дальше зростання діамagnetизму. Таким чином, як видно з рис. 2, після відпалу при 800° С сплав Si₉₅Ni₅ залишився діамagnetним, тоді як сплав Si₆₇Ni₃₃ став парамагнетним.

Відпал зразків при температурі 400° С зумовив збільшення діамagnetизму всіх без винятку зразків, але на характер залежності $\chi(H)$ не вплинув. Важливо відзначити, що відпал полікристалів системи Si–Ni при температурі 800° С викликає зникнення залежності статичної магнетної сприйнятливості від напруженості магнетного поля (рис. 2а та б; криві 3).

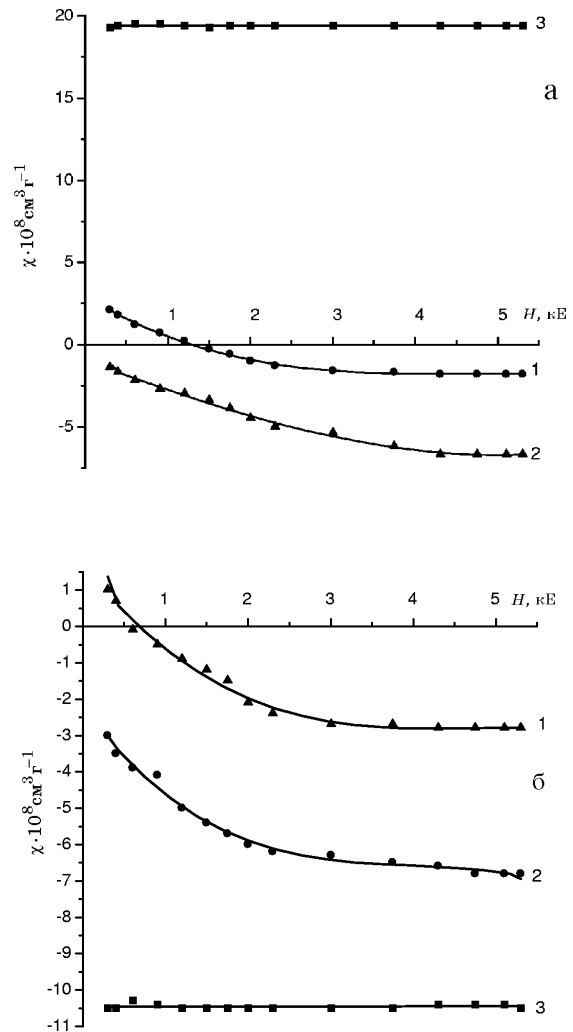


Рис. 2. Експериментальні залежності статичної магнетної сприйнятливості NiSi₂-фази (а) (зразок 1) та двофазного сплаву Si₉₅Ni₅ (зразок 5) (б) від напруженості зовнішнього магнетного поля. Криві 1 — значення МС зразків зразу ж після їх сплавлення; криві 2 — після відпалу зразків при 400° С; криві 3 — після відпалу зразків при 800° С.

Для аналізу одержаних експериментальних результатів будемо виходити з рівняння, згідно з яким експериментально одержані значення питомої МС можна задати трьома основними доданками:

$$\chi = \chi_{alloy} + \chi_{def} = N\chi_{NiSi_2} + (1 - N)\chi_{Si} + \chi_{def}, \quad (1)$$

де χ_{Si} , χ_{NiSi_2} і χ_{def} — питомі магнетні сприйнятливості чистого (тобто бездислокаційного) кремнію, чистого $NiSi_2$ та дефектів структур досліджуваних Si–Ni відповідно, N — масова частка $NiSi_2$ в кожному сплаві.

Ураховуючи літературні дані, що стосуються дефектності сплавів системи Si–Ni [4–7, 13], а також одержані результати з вивчення впливу дефектів на магнетні властивості кристалічної ґратки [12–16], будемо вважати, що в досліджених полікристалах основний внесок у складову χ_{def} роблять сприйнятливості парамагнетних донорно–акцепторних пар і сприйнятливості, яка є результатом магнетного впорядкування електронних спінів на дислокаційних структурах:

$$\chi_{def} = \chi^{par} + \chi^{ord}, \quad (2)$$

де χ^{par} — парамагнетна складова МС, що пов’язана з ДА–комплексами, χ^{ord} — складова, що викликає появу нелінійності залежностей $\chi(H)$ і зумовлена магнетним упорядкуванням електронних спінів на неростових дислокаціях.

Позначивши незалежні від напруженості магнетного поля складові МС через χ^{ind} , які включають сприйнятливості бездефектних ґраток сплавів χ_{aloy} , сприйнятливості парамагнетних ДА–комплексів χ^{par} та інших (поки що неідентифікованих) структурних дефектів, експериментально визначені залежності $\chi(H)$ подамо у вигляді суми

$$\chi(H) = \chi^{ind} + \chi^{ord}(H), \quad (3)$$

де складова χ^{ind} визначається незалежною від напруженості магнетного поля величиною магнетної сприйнятливості, в нашому випадку — величина МС в полі $H = 5$ кЕ ($\chi(5.0)$).

Як видно з кривих, що зображені на рис. 2 (а та б) і даних таблиці (колонки 5 і 6), відпал усіх без винятку сплавів при 400°C привів до збільшення діамagnetизму. Це свідчить про те, що вихідні полікристали містили значну кількість парамагнетних ДА–комплексів, які дисоціювали при зазначеному відпалі.

На рис. 3 прямою лінією зображено теоретичні (обчислені за формулою (1)) значення питомої магнетної сприйнятливості сплавів системи Si–Ni від процентного вмісту $NiSi_2$ -фази (N), а значками — експериментально одержані значення $\chi(5.0)$ для зразків після їх відпалу при температурі 800°C . Видно, що значення магнетної сприйнятливості зразків після цього відпалу задовільно відповідають законові адитивності складових МС. Оскільки температура 800°C знаходиться відносно близько до температур плавлення сплавів ($T_{пл} \approx 993^\circ\text{C}$), при цьому відпалі істотно полегшується дифузія компонентів, що в кінцевому результаті привело до чіткого розмежування співіснуючих у сплавах Si–Ni двох фаз — дисиліциду нікелю і кремнію (рис. 1в). Ще раз нага-

даємо, що значення магнетної сприйнятливості вихідних зразків та зразків після їх відпалу при 400°C значно відхилялися від закону адитивності.

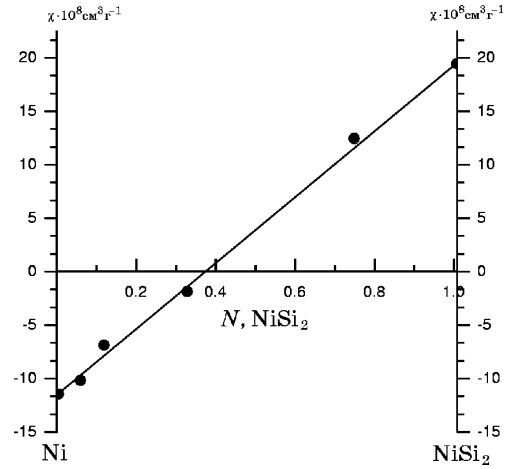


Рис. 3. Залежність магнетної сприйнятливості сплавів Si–Ni від масової долі (N) $NiSi_2$ -фази. Прямая лінія — значення, розраховані за законом адитивності (формула (1)), значки — експериментально одержані значення МС сплавів після їх відпалу при 800°C .

Згідно з проведеними дослідженнями магнетної сприйнятливості пластично деформованих кристалів Si і кристалів, легованих гадолінієм і нікелем [12, 15], неростові дислокації викликають появу магнетного впорядкування, яке своєю чергою зумовлює появу нелінійності залежностей МС. Відпал при температурі $T \geq 790^\circ\text{C}$ зразків, що містять неростові дислокації, приводить до зникнення складової χ^{ord} , що є наслідком реконструкції ядер дислокацій при таких температурах [17]. Зроблений відпал сплавів системи Si–Ni при 800°C також спричинив зникнення нелінійності залежностей $\chi(H)$. Це підтверджує, що нелінійності залежностей МС від H , які ми спостерігали, дійсно зумовлені неростовими дислокаціями.

На закінчення зазначимо, що одержані значення МС вищого дисиліциду нікелю $NiSi_2$ після відпалу при 800°C ($\chi_{NiSi_2} = 19.4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ G}^{-1}$) добре узгоджується з даними праці [9]. Експериментальні дані (таблиця, рис. 1–3), які ми одержали, саме й підтверджують великий вплив дефектності сплавів системи Si–Ni на їхні магнетні властивості.

Проведені дослідження дозволили нам зробити наступні висновки:

1. Комплексне дослідження полікристалів системи Si–Ni (статична магнетна сприйнятливості, рентгєнівський та мікροструктурний аналізи) показало, що сплави системи Si–Ni, багаті на кремній (у позначенні Si_xNi_{1-x} , при $x > 0.667$), після сплавлення мають дрібно дисперсну структуру, яка характерна для литого матеріалу, що приводить до утворення значної кількості різних дефектів.

2. Відпал цих сплавів при 400°C зумовив збільшення діамagnetизму всіх без винятку зразків, що

підтвердило літературні дані про те, що у вихідних зразках є парамагнетні донорно-акцепторні пари.

3. Відпал даних сплавів при 800° C викликав зникнення нелінійності залежностей магнетної сприйнятливості від напруженості зовнішнього магнетного поля, що свідчить про те, що відповідальними за наявність магнетного впорядкування в них справді є неростові дислокації. Цей відпал також зумовив задовільну відповідність експериментально одержаних значень МС сплавів до закону адитивності, що, як ми вважаємо, є наслідком чіткого розмежування існую-

чих у сплавах фаз.

4. Установлено, що в умовах надлишку кремнію формула дисиліциду нікелю є ближчою до NiSi₂, ніж до Ni_{1.04}Si_{1.93}, і що багатших на кремній силіцидів в даній області складів не існує.

5. Проведені дослідження дають змогу стверджувати, що метод статичної магнетної сприйнятливості можна використовувати для вивчення характеру розподілу окремих фаз у багатокомпонентних напівпровідникових матеріалах.

-
- [1] Г. Вудбери, Дж. Людвиг, *Электронный спиновый резонанс в полупроводниках* (Изд-во иностр. лит., Москва, 1962).
- [2] T. R. Weber, in *Impurity Diffusion and Gettering in Silicon*, edited by R. B. Fair, C. W. Pearce, J. Washburn (Pittsburg, Pennsylvania, 1985), p. 15.
- [3] В. С. Вавилов, В. Ф. Киселев, Б. Н. Мукашев, *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (Наука, Москва, 1990).
- [4] H. Feichtinger, J. Jswald, R. Czaputa, in *Proceeding of the 13 International Conference "Defects in Semiconductors"*, edited by L. C. Kimerling (Coronado, 1985), p. 855.
- [5] Ф. А. Сидоренко, Л. А. Мирошников, П. В. Гельд, *Изв. вузов, физика* **5**, 114 (1969).
- [6] Л. А. Мирошников, Ф. А. Сидоренко, П. В. Гельд, *Изв. вузов, цветная металлургия* **2**, 137 (1967).
- [7] Ф. А. Сидоренко, Л. А. Мирошников, П. В. Гельд, *Физ. мет. металлов* **28**, 276 (1969).
- [8] Е. И. Гладышевский, О. И. Бодак, *Кристаллохимия силицидов и германидов* (Металлургия, Москва, 1971).
- [9] Ф. А. Сидоренко, Л. А. Мирошников, П. В. Гельд, *Журн. неорг. химии* **13**, 135 (1968).
- [10] P. Nash and A. Nash, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8**, 6 (1987).
- [11] М. Хансен, К. Андерко, *Структуры двойных сплавов* (Металлургиздат, Москва, 1962).
- [12] В. М. Цмоць, В. С. Штым, *Физ. тверд. тела* **31**, 65 (1989).
- [13] В. С. Штим, *Тези доповідей IX-ої міжнародної науково-технічної конференції "Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів"* (Ужгород, 7-10 жовтня 1998), с. 154.
- [14] В. М. Цмоць, М. Ю. Войтусик, В. М. Мельник, В. С. Штым, *Бюлл. изобр. откр.* **11**, 185 (1988).
- [15] М. М. Новиков, В. М. Цмоць, З. Ф. Івасів, Я. Л. Заяць, В. С. Штим, *Укр. фіз. журн.* **11-12**, 1127 (1996).
- [16] В. С. Протасов, В. М. Цмоць, *Укр. фіз. журн.* **40**, 1126 (1995).
- [17] М. Н. Золотухин, В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян, *Журн. эксп. теор. физ.* **81**, 299 (1981).

ON THE INFLUENCE OF THE NiSi₂-PHASE DISTRIBUTION UPON THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY IN Si-Ni POLYCRYSTALS RICH ON SILICON

V. M. Tsmots², V. S. Shtym², B. D. Belan¹, O. I. Bodak¹, V. S. Protasov²

¹Ivan Franko National University of Lviv, Chemical Department,
8a Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA-79005, Ukraine

²Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University,
24 I. Franko Str., Drohobych, UA-82100, Lviv Region, Ukraine

The results of the investigation of the NiSi₂-phase distribution upon the static magnetic susceptibility (MS, χ) of the Si-Ni polycrystals rich in silicon are presented. The measurements of MS of these alloys immediately after their fusing demonstrated that, on the one hand, the value of MS for all samples is not equal to the sum of MS components (i.e. the rule of additivity is violated) and, on the other hand the non-linearity of the dependence of MS upon the tension of magnetic field ($\chi(H)$) is observed here. The first circumstance is in our opinion connected with the large quantity of structural defects and the second one with the presence of magnetic ordering of electron spins on the dislocation structures. To verify our assumptions we carried out the heat treatments of the samples in two regimes: at 400° C and 800° C during 21 days in either case. The heat treatment of the samples at 400° C led only to an increase of diamagnetism (which is connected with the annealing of paramagnetic centres), but did not influence the $\chi(H)$ character. The heat treatment of the samples at 800° C led to the disappearance of the non-linearity of the $\chi(H)$ dependences. The magnetic susceptibility of the polycrystals after their heat treatment at 800° C is satisfactorily described by the additivity law.

The assumption is made that the method of measuring the MS can be used for the investigation of the character of the distribution of separate phases in many-component semiconductor compounds.