ЖУРНАЛ ФIЗИЧНИХ ДОСЛIДЖЕНЬ
т. 4, № 2 (2000) с. 185–189

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 2 (2000) p. 185–189

ВПЛИВ РОЗПОДIЛУ $NiSi_2$–ФАЗИ НА МАГНЕТНУ СПРИЙНЯТЛИВIСТЬ СПЛАВIВ СИСТЕМИ Si–Ni, БАГАТИХ НА КРЕМНIЙ

В. М. Цмоць[2], В. С. Штим[2], Б. Д. Белан[1], О. I. Бодак[1], В. С. Протасов[2]
[1] *Львiвський нацiональний унiверситет iменi Iвана Франка, хемiчний факультет,*
79005 Львiв, вул. Кирила i Мефодiя, 6
[2] *Лабораторiя матерiялiв твердотiльної мiкроелектронiки*
Дрогобицький державний педагогiчний унiверситет iменi Iвана Франка,
вул. I. Франка, 24, Дрогобич, 82100, Україна
(Отримано 1 червня 1999)

Викладено результати вивчення впливу розподiлу $NiSi_2$–фази на статичну магнетну сприйнятливiсть (МС; χ) полiкристалiв системи Si–Ni рiзного кiлькiсного фазового складу. Вимiрювання МС цих сплавiв безпосередньо пiсля їх одержання шляхом сплавлення елементних Si та Ni показало, що для всiх зразкiв, по–перше, значення χ кожного зразка не дорiвнює сумi значень його фазових складових (тобто порушується закон адитивности); по–друге, має мiсце нелiнiйнiсть залежности МС вiд напружености магнетного поля ($\chi(H)$). Порушення адитивностi ми пов'язуємо з наявнiстю значної кiлькости дефектiв, а нелiнiйнiсть залежностей $\chi(H)$ — з магнетним упорядкуванням електронних спiнiв на дислокацiйних структурах. Для перевiрки справедливости цих припущень були проведенi вiдпали зразкiв у двох режимах при 400° C i 800° C. Виявилося, що вiдпал при 400° C привiв до зростання дiамагнетизму у всiх без винятку зразкiв, але не вплинув на характер залежности $\chi(H)$. Вiдпал зразкiв при температурi 800° C привiв до зникнення нелiнiйности залежностей магнетної сприйнятливости вiд напружености магнетного поля. Характерно, що пiсля останнього вiдпалу кристалiв значення їх МС наблизились до значень, що вiдповiдають законовi адитивности.

На основi проведених дослiджень висловлено припущення про можливiсть застосування методу МС для вивчення характеру розподiлу окремих фаз у багатокомпонентних напiвпровiдникових матерiялах.

Ключовi слова: магнетна сприйнятливiсть, дисилiцид нiкелю, донорно–акцепторнi пари, дислокацiйнi обiрванi зв'язки.

PACS number(s): 75.50.–y, 61.10.–i

I. ВСТУП

Вiдомо [1–4,11], що елементи перехiдних металiв у кремнiї можуть перебувати у виглядi iзольованих атомiв або утворювати пари (атом металу–атом акцепторної домiшки) чи складнiшi утворення, що мiстять декiлька атомiв. Останнi з пiдвищенням температури легко утворюють преципiтати, у тому числi силiциди. Щодо складу вищого дисилiциду нiкелю в лiтературi наводять суперечливi данi. Ряд авторiв, зокрема [5–7], приписують цьому дисилiциду структуру типу флюориту (CaF_2) та склад $Ni_{1.04}$ $Si_{1.93}$ (з некомплектною ґраткою кремнiю: частина позицiй атомiв кремнiю вакантна, а ще частина кремнiю замiщена нiкелем) i вказують на те, що вiн стiйкiший у порiвняннi з $NiSi_2$, який стабiлiзується за рахунок виникнення рiзних дефектiв [6–9]. Автори працi [10] вважають, що дисилiцид нiкелю має склад $NiSi_2$. Причиною такого розходження, на нашу думку, є те, що рiзнi автори використовували вихiднi компоненти рiзної чистоти.

З дiяграми стану системи Si–Ni [10] випливає, що сплави складiв, багатих кремнiєм (у позначеннi Si_x, при $x > 0.667$), мiстять двi фази: кремнiй (Si) i дисилiцид нiкелю. При охолодженнi розплаву цих сплавiв кристалiзацiя кремнiю вiдбувається ранiше, нiж кристалiзацiя дисилiциду нiкелю, у результатi чого поблизу приповерхневих шарiв роздiлу цих фаз виникають значнi механiчнi напружeнння. Тому залежно вiд характеру розподiлу фраґментiв дисилiциду нiкелю у сплавах Si–Ni може виникати велика кiлькiсть структурних дефектiв, серед яких значне мiсце посiдають неростовi дислокацiї та генеруються донорно–акцепторнi пари $M_{\mathrm{M}}A_{\text{зам}}$.

Метою нашої роботи було, з одного боку, з'ясувати склад вищого дисилiциду нiкелю в умовах надлишку кремнiю, а з другого — вивчити вплив характеру розподiлу цього дисилiциду нiкелю на магнетну сприйнятливiсть сплавiв Si–Ni, багатих на кремнiй.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки виготовлено методом сплавлення компонентiв Si i Ni (чистота вихiдних компонентiв: Si — 99.9999%, Ni — 99.999%) в електродуговiй печi на мiдному, охолоджуваному водою поду в атмосферi аргону. Розплав охолоджувався разом iз пiччю. З одержаних полiкристалiчних злиткiв вирiзали зразки у виглядi паралелепiпедiв розмiрами $2 \times 2 \times 10$ мм^3 для вимiрювання статичної магнетної сприйнятливости.

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

На цих зразках проводили також рентґено– та мікроструктурний аналізи. Рентґеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрах ДРОН–2.0 (з FeK_α–випромінювачем) і Powder. Мікроструктури зразків досліджували на мікроскопі МИМ–10. Вимірювання статичної магнетної сприйнятливости 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_xNi_{1-x} в області складів, багатій на кремній ($0.67 \le x \le 1$). У вибраному діяпазоні 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 рентґеноструктурні 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 400° C	Відпал при 800° C	Обчислене за законом адитивності
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 сприйнятливости 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 адитивности. По–друге, у всіх досліджуваних сплавах має місце нелінійність залежностей магнетної сприйнятливости від напружености магнетного поля ($\chi(H)$). Для з'ясування причини появи зазначених особливостей МС ми провели відпал кристалів при 400° C і 800° C протягом 21 доби кожного разу. Відпал за цих умов не викликає появи нових фаз.

У таблиці наведено склади сплавів, їхній кількісний фазовий склад, періоди ґратки $NiSi_2$–фази після сплавлення, а також значення статичної магнетної сприйнятливости в області її незалежности від напружености 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° C, значення магнетної сприйнятливости сплавів, що розраховані за правилом адитивности, 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° C (б) та 800° C (в). Як видно з рис. 1а, відразу ж після сплавлення на шліфах зразків спостерігається дрібнодисперсна мікроструктура, яка характерна для литого матеріялу. Відпал зразків при 400° C (рис. 1б) привів до часткового злиття виділень окремих фаз, а відпал зразків при 800° C (рис. 1в) — до скупчення полікристалів $NiSi_2$ (темна фаза) в матриці чистого кремнію (світла фаза). Таким чином, відпал полікристалів Si_xNi_{1-x} при 800° C 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:

$Si_{67}Ni_{33}$ (чистий $NiSi_2$) та $Si_{95}Ni_5$ (двофазний сплав, що містить $NiSi_2$–фазу і чистий кремній).

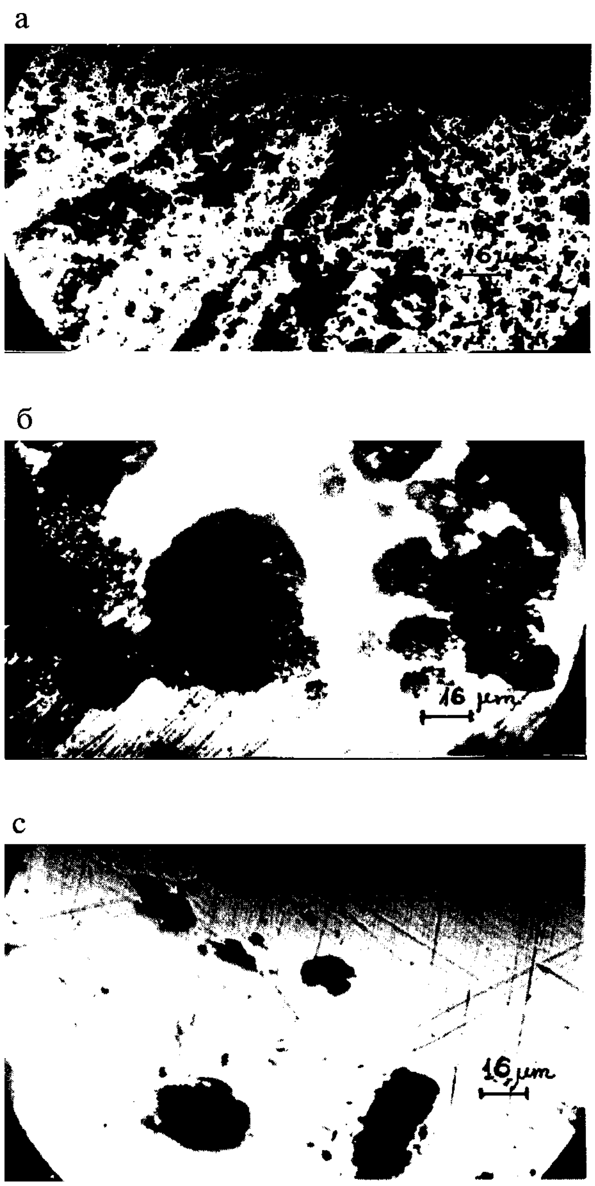

Рис. 1. Мікроструктура полікристалічного сплаву складу $Si_{95}Ni_5$ до відпалу (а) та після відпалів при 400° С (б) та 800° С (в).

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 діамагнетизму 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 діамагнетизму. Таким чином, як видно з рис. 2, після відпалу при 800° С сплав $Si_{95}Ni_5$ залишився діамагнетним, тоді як сплав $Si_{67}Ni_{33}$ став парамагнетним.

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

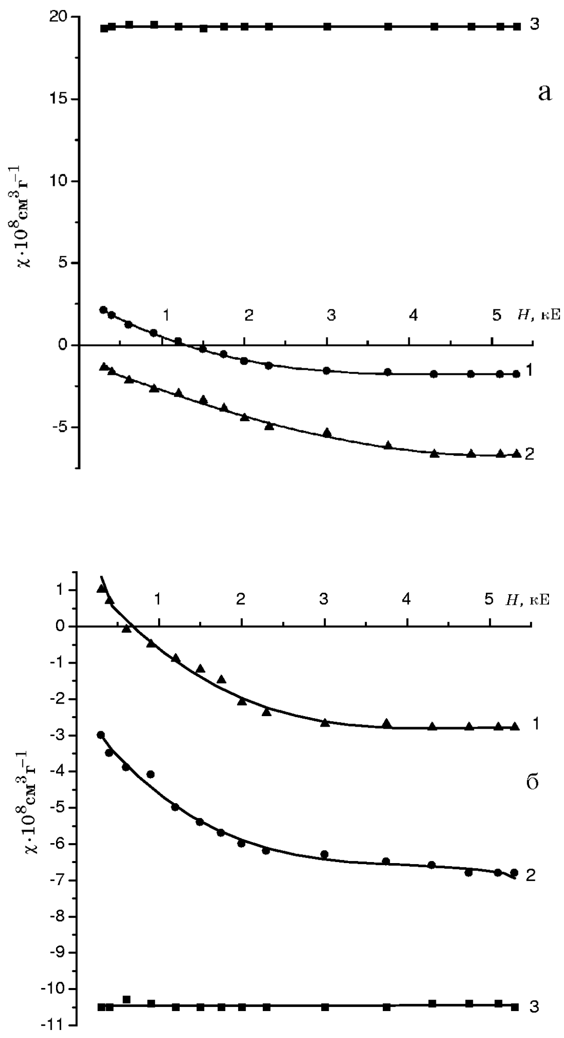

Рис. 2. Експериментальні залежності статичної магнетної сприйнятливости $NiSi_2$–фази (а) (зразок 1) та двофазного сплаву $Si_{95}Ni_5$ (зразок 5) (б) від напружености зовнішнього магнетного поля. Криві 1 — значення МС зразків зразу ж після їх сплавлення; криві 2 — після відпалу зразків при 400° С; криві 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 дефектности 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 сприйнятливість парамагнетних донорно–акцепторних пар і сприйнятливість, яка є результатом магнетного впорядкування електронних спінів на дислокаційних структурах:

$$\chi_{def} = \chi^{par} + \chi^{ord}, \tag{2}$$

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

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

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

де складова χ^{ind} визначається незалежною від напружености магнетного поля величиною магнетної сприйнятливости, 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° С привів до збільшення діамагнетизму. 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 сприйнятливости 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° С. Видно, що значення магнетної сприйнятливости зразків після цього відпалу задовільно відповідають законові адитивности складових МС. Оскільки температура 800° С знаходиться відносно близько до температур плавлення сплавів ($T_{пл} \approx 993°$ С), 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 нагадаємо, що значення магнетної сприйнятливости вихідних зразків та зразків після їх відпалу при 400° С значно відхилялися від закону адитивности.

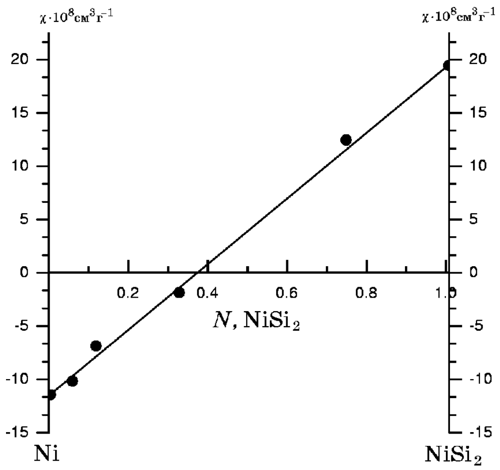

Рис. 3. Залежність магнетної сприйнятливости сплавів Si–Ni від масової долі (N) $NiSi_2$–фази. Пряма лінія — значення, розраховані за законом адитивности (формула (1)), значки — експериментально одержані значення МС сплавів після їх відпалу при 800° С.

Згідно з проведеними дослідженнями магнетної сприйнятливости пластично деформованих кристалів Si і кристалів, леґованих гадолінієм і нікелем [12, 15], неростові дислокації викликають появу магнетного впорядкування, яке своєю чергою зумовлює появу нелінійности залежностей МС. Відпал при температурі $T \geq 790°$ С 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° С також спричинив зникнення нелінійностей 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°С ($\chi_{NiSi_2} = 19.4 \cdot 10^{-8}$ см^{3}г$^{-1}$) добре узгоджується з даними праці [9]. Експериментальні дані (таблиця, рис. 1–3), які ми одержали, саме й підтверджують великий вплив дефектности сплавів системи Si–Ni на їхні магнетні властивості.

Проведені дослідження дозволили нам зробити наступні висновки:

1. Комплексне дослідження полікристалів системи Si–Ni (статична магнетна сприйнятливість, рентґенівський та мікроструктурний 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 матеріялу, що приводить до утворення значної кількости різних дефектів.

2. Відпал цих сплавів при 400° С зумовив збільшення діамагнетизму 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 нелінійности залежностей магнетної сприйнятливости від напружености 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 адитивности, що, як ми вважаємо, є наслідком чіткого розмежування існуючих у сплавах фаз.

4. Установлено, що в умовах надлишку кремнію формула дисиліциду нікелю є ближчою до $NiSi_2$, 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 сприйнятливости можна використовувати для вивчення характеру розподілу окремих фаз у багатокомпонентних напівпровідникових матеріялах.

[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, Pensylvania, 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 $NiSi_2$–PHASE DISTRIBUTION UPON THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY IN Si–Ni POLYCRYSTALS RICH ON SILICON

V. M. Tsmots[2], V. S. Shtym[2], B. D. Belan[1], O. I. Bodak[1], V. S. Protasov[2]

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

[2] *Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University,*
24 I. Franko Str., Drogobych, UA–82100, Lviv Region, Ukraine

The results of the investigation of the $NiSi_2$–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.