

УДК 535.37:537.311.33

В.М. Цмоць, В.С. Штим, Ю.В. Павловський

Спільна науково-дослідна лабораторія матеріалів твердотільної мікроелектроніки АН
та Міністерства освіти і науки України
при Дрогобицькому державному педагогічному університеті ім. Ів. Франка.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ ТА МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ СИСТЕМ $Si - Ni$ ТА $Ge - Ni$, БАГАТИХ НА ВІДПОВІДНО КРЕМНІЙ І ГЕРМАНІЙ

© Цмоць В.М., Штим В.С., Павловський Ю.В., 2001

V.M. Tsmots, V.S. Shtym, Yu.V. Pavlovskij

PECULIARITIES OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $Si - Ni$ AND $Ge - Ni$ SYSTEMS ALLOYS RICH IN SILICON AND GERMANIUM ACCORDINGLY

© Tsmots V.M., Shtym V.S., Pavlovskij Yu.V., 2001

У роботі наведені результати комплексного дослідження Si-Ni і Ge-Ni полікристалічних сплавів, багатих на відповідно кремній і германій. Шляхом вимірювання статичної магнітної сприйнятливості (МС, χ) і мікротвердості (H_p), проведення рентгенівського та мікроструктурного аналізів цих сплавів показано залежність МС і мікроструктури від термічних обробок. Інтерпретація одержаних результатів проводиться з врахуванням наявності у зазначених сплавах донорно – акцепторних комплексів і магнітного впорядкування електронних спінів на дислокаційних структурах.

In the present paper the results of complex investigation of Si-Ni and Ge-Ni polycrystals alloys rich in silicon and germanium respectively are presented. Measuring a static magnetic susceptibility (MS, χ) and microhardnesses (H_p), realizing x-ray and microstructural analyses of these alloys shows the dependence of MS and microstructures on the thermal treatment. Interpretation of the obtained results is carried out accounting for the presence in the above mentioned alloys of donor-acceptor complexes and magnetic ordering of electronic spins on dislocation structures.

Вступ. Проведені дослідження [1] показали, що у ковалентних напівпровідниках введення неростових дислокацій призводить до появи нелінійностей на залежностях $\chi(H)$, що пов'язано з магнітним упорядкуванням електронних спінів на дислокаційних структурах [2]; такі нелінійності спостерігалися в пластично деформованих кристалах Si та Ge; кристалах Si та Ge з порушеним поверхневим шаром; кристалах Si, легуваних рідкісноземельними елементами (РЗЕ), які вступають в реакцію з атомами кремнію, утворюючи силіциди. Своєю чергою силіциди в матриці кремнію утворюють другу фазу, що призводить до появи значних напружень в матриці кристала і, як наслідок, – до генерації великої кількості неростових дислокацій. Оскільки атоми нікелю (Ni) також вступають в реакцію з атомами кремнію і германію [3], значний інтерес становить дослідження магнітної сприйнятливості сплавів Si-Ni і Ge-Ni.

Сплави системи Si – Ni багаті на кремній (в позначенні Si_xNi_{1-x} , при $x > 0,667$), згідно з фазовою діаграмою [4], містять дві фази: кремній і вищий дисиліцид нікелю (тип структури

якого відповідає флюориту (CaF_2)). При охолодженні розплаву цих сплавів кристалізація кремнію відбувається раніше, ніж кристалізація вищого дисиліциду нікелю, внаслідок чого поблизу приповерхневих шарів розділення цих фаз виникають значні механічні напруження. Тому залежно від характеру розподілу фрагментів вищого дисиліциду нікелю у сплавах $Si-Ni$ може виникати велика кількість структурних дефектів, серед яких значне місце займають неростові дислокації. Що ж стосується складу вищого дисиліциду нікелю, то в літературі наводяться суперечливі дані. Деякі автори, зокрема [5], приписують цьому дисиліциду склад $Ni_{1,04}Si_{1,93}$. У роботі [6] за допомогою проведення прецизійних рентгено-структурних досліджень гомогенного сплаву $Si_{66,67}Ni_{33,33}$, показано, що вищий дисиліцид нікелю має склад $NiSi_2$.

Для системи Ge-Ni [7] в області, багатій на германій (в позначенні Ge_xNi_{1-x} , при $0,50 \leq x \leq 1$), сплави також містять дві фази, крайніми сполуками яких є германій і моногерманід нікелю NiGe (тип структури якого відповідає (MnP)). При охолодженні розплаву цих сплавів кристалізація германію також відбувається раніше, ніж кристалізація моногерманіду, що, як і у випадку системи $Si-Ni$, призводить до появи значної кількості структурних дефектів. Зазначимо, що про магнітні властивості сплавів системи Si-Ni в літературі є певні дані (див., наприклад, [5]), у той час, як літературних посилань про магнітні властивості сплавів системи Ge-Ni нами не виявлено.

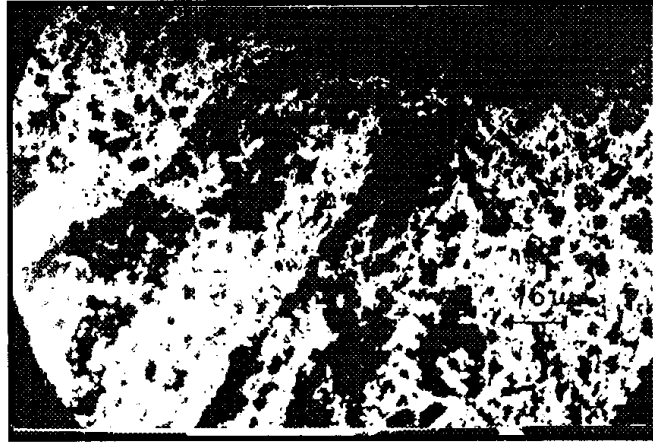
Робота присвячена вивченню структурних та магнітних характеристик сплавів систем Si-Ni та Ge-Ni після їх синтезу і термічних відпалів, а також дослідженню впливу характеру розподілу дисиліциду нікелю ($NiSi_2$) та моногерманіду ($NiGe$) на магнітну сприйнятливості цих сплавів.

Експеримент. Зразки сплавів Si-Ni та Ge-Ni виготовлено методом сплавлення елементних Si, Ge та Ni в електродуговій печі на мідному охолоджуваному водою поду в атмосфері аргону. Розплав охолоджувався разом з піччю. Чистота вихідних компонентів становила: Si – 99,9999 %, Ge – 99,9999 %, Ni – 99,999 %. Для проведення подальших вимірювань, з одержаних полікристалічних злитків вирізали зразки у вигляді паралелепіпедів розмірами $2 \times 2 \times 10$ мм³. Після різання зразки піддавали механо-хімічній обробці поверхні. Відпал зразків сплавів системи Si-Ni проводився при температурах 400 °C і 800 °C, а сплавів системи Ge-Ni – при температурах 400 °C і 600 °C протягом 21 доби кожного разу. Відпали проводили в атмосфері аргону.

На цих зразках до і після відпалу проводився рентгеноструктурний аналіз, який здійснювали на рентгенівських дифрактометрах ДРОН-2,0 (з FeK_α – випромінювачем) і Powder. Мікроструктуру зразків досліджували на мікроскопі МИМ-10, а мікротвердість на промисловому мікротвердомірі ПМТ-3. Вимірювання статичної магнітної сприйнятливості досліджуваних сплавів до і після їх відпалу проводили на установці, що ґрунтується на методі Фарадея, конструкція якої описана в [8]. Чутливість установки становить $5 \cdot 10^{15}$ магнетонів Бора, відносна похибка вимірювання $\varepsilon \leq 1$ % при хорошій відтворюваності одержаних значень.

Експериментальні результати і обговорення. На рис. 1 показано мікроструктури двофазного полікристалічного сплаву системи Si-Ni складу $Si_{95}Ni_5$ безпосередньо після сплавлення (а) та після відпалів при температурах 400 °C (б) та 800 °C (в). З рис. 1, а видно, що відразу ж після сплавлення на шліфах зразка спостерігається дрібнодисперсна гетерогенна мікроструктура, яка характерна для литого матеріалу. Відпал цього зразка при 400 °C (рис. 1, б) та при 800 °C (рис. 1, в) спричинив поступове збільшення кристаликів кожної фази

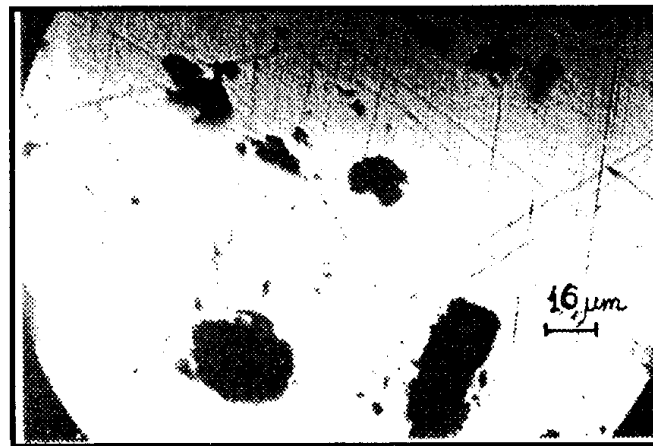
внаслідок їх рекристалізації. Порівняння мікроструктур сплавів до і після їх відпалу якісне, оскільки нам не вдалося сфотографувати одні і ті ж місця даного зразка. Незважаючи на це, загальна тенденція зміни структури очевидна: під час відпалу зразків відбувається їх рекристалізація, що приводить до більш чіткого розмежування фаз.



а



б



в

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

Вимірювання мікротвердості (H_{μ}) показало, що 1) (H_{μ}) $NiSi_2$ – фази (на рис. 1 – затемнені області) не залежить від складу (таблиця, колонка 4); 2) значення H_{μ} світлих областей (рис. 1) монотонно змінюється зі складом (рис. 2), на основі чого зроблено висновок, що скупчення полікристалів $NiSi_2$ – фази (на рис. 1 – затемнені області) відбувається не в матриці чистого кремнію, а в кремнії, в якому частково розчинена дрібнодисперсна $NiSi_2$ – фаза (на рис. 1 – світлі області). Причому, таке розчинення тим більше, чим більшим є вміст атомів Ni в сплавах (табл. 1, колонки 2 і 3). Зрозуміло, що це спричинює значну дефектність полікристалічних сплавів системи Si-Ni. З даних, що наведені в таблиці (колонка 5) видно, що параметр ґратки сплавів системи Si_xNi_{1-x} змінюється немонотонно із зміною складу, що свідчить про відхилення складу сплавів від стехіометрії, точніше – від хімічної формули, що також підтверджує їх високу дефектність.

Склади та експериментальні значення мікротвердості, періоду ґратки та магнітної сприйнятливості сплавів системи Si - Ni, багатих на кремній

№ зразка	Склад сплаву	Мікротвердість ($H_{\mu} \cdot 10^9$ Па)		Період ґратки сплавів, нм	Магнітна сприйнятливість $\chi(5,0) \cdot 10^{-8}, \text{см}^3 \text{Г}^{-1}$			
		$Si < NiSi_2 >$ (світла область)	дисиліцид нікелю ($NiSi_2$) (темна область)		Після сплавлення	Після відпалу при		Обчислена за законом адитивності
						400 °C	800 °C	
1.	$Si_{67}Ni_{33}$	-	3,22	5,406	-1,6	-7,1	19,4	19,4
2.	$Si_{70}Ni_{30}$	4,715	3,20	5,411	2,0	-8,3	12,4	11,7
3.	$Si_{80}Ni_{20}$	6,709	3,25	5,388	0,7	-9,3	-1,9	-1,3
4.	$Si_{90}Ni_{10}$	7,704	3,24	5,401	-2,3	-4,7	-6,9	-7,8
5.	$Si_{95}Ni_5$	8,579	3,23	5,38	-2,8	-6,8	-10,2	-9,6
6.	Si	9,015	-	5,43	-11,5	-11,5	-11,5	-11,5

Аналогічне спостерігається і в сплавах системи Ge-Ni: скупчення полікристалів моногерманіду відбувається в германію, в якому частково розчинена дрібнодисперсна фаза моногерманіду ($NiGe$), що також сприяє значній дефектності полікристалів цієї системи сплавів.

Розглянемо результати вимірювання статичної магнітної сприйнятливості сплавів системи Si-Ni. На рис. 3, а, б зображено експериментальні залежності МС від напруженості магнітного поля при 300 К сплаву дисиліциду нікелю $NiSi_2$ та двофазного сплаву $Si_{95}Ni_5$ відразу ж після сплавлення (криві 1). У таблиці (колонка 6) – значення магнітної сприйнятливості цих сплавів в області її незалежності від напруженості зовнішнього магнітного поля H (тобто при $H=5,0 \text{ кЕ}$ $\chi(5,0)$). Відмітимо такі дві особливості: по-перше, магнітна сприйнятливості сплавів не дорівнює сумі МС складових окремих фаз, що входять до складу кожного конкретного сплаву, тобто спостерігається значне відхилення від закону адитивності. По-друге, магнітна сприйнятливості всіх без винятку сплавів після їх сплавлення (на рис. 3, а, б – криві 1) нелінійно залежить від напруженості магнітного поля H . Першу особливість ми пов'язуємо з наявністю в сплавах значної кількості парамагнітних донорно-акцепторних комплексів (які відпалюються при 400 °C [9]) та структурних дефектів, другу — з магнітним упорядкуванням електронних спінів на дислокаційних структурах ([10]).

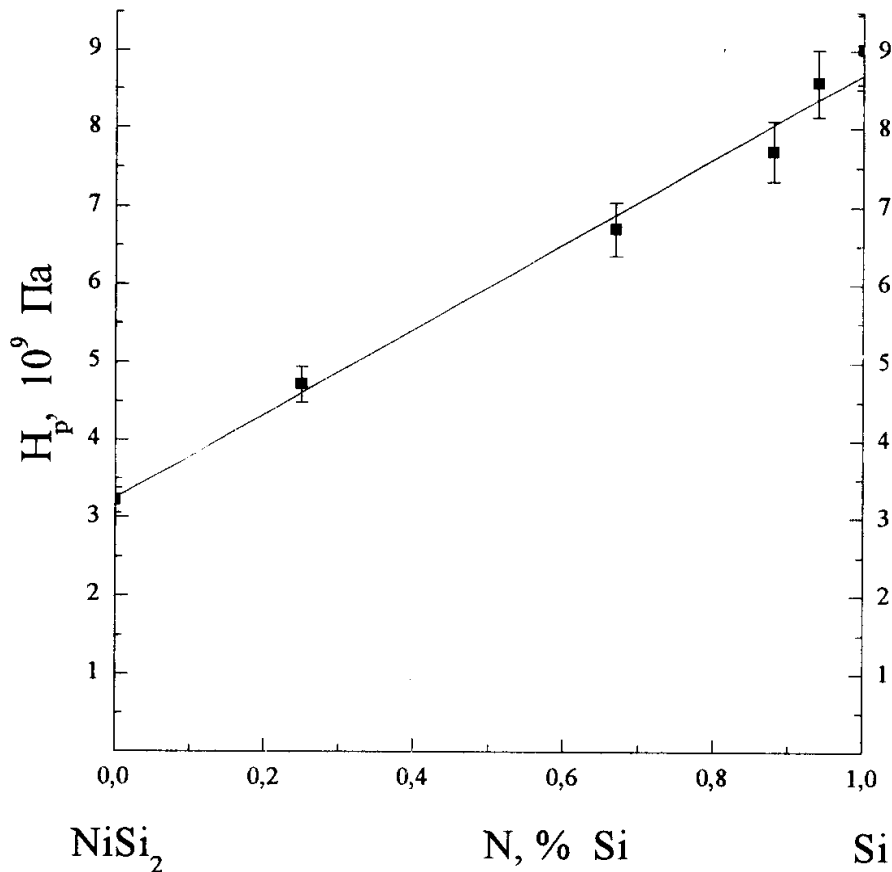
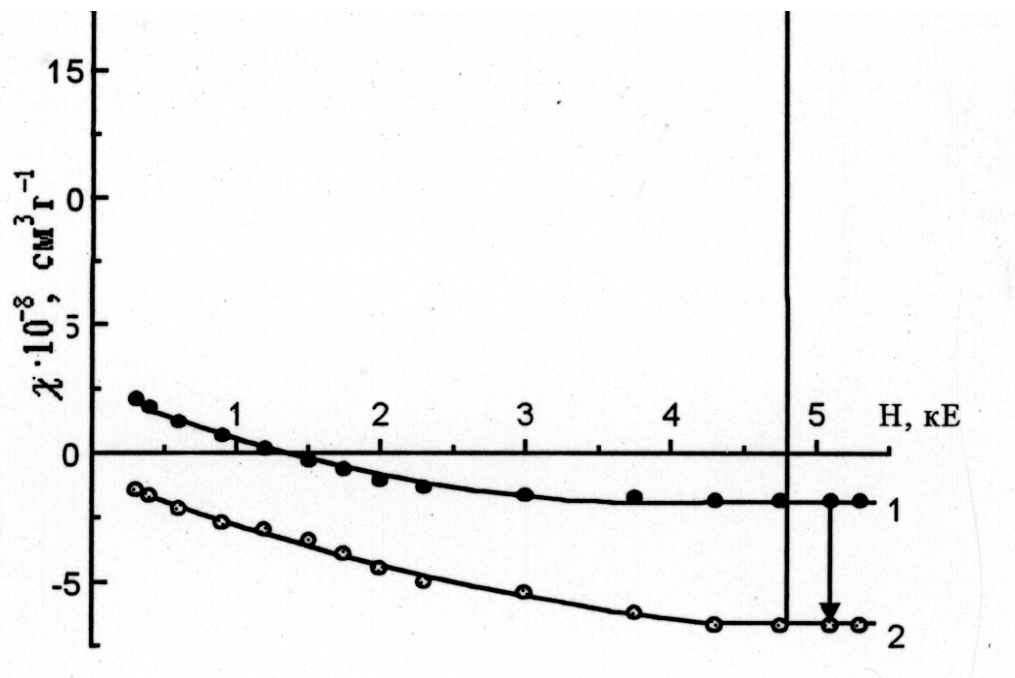


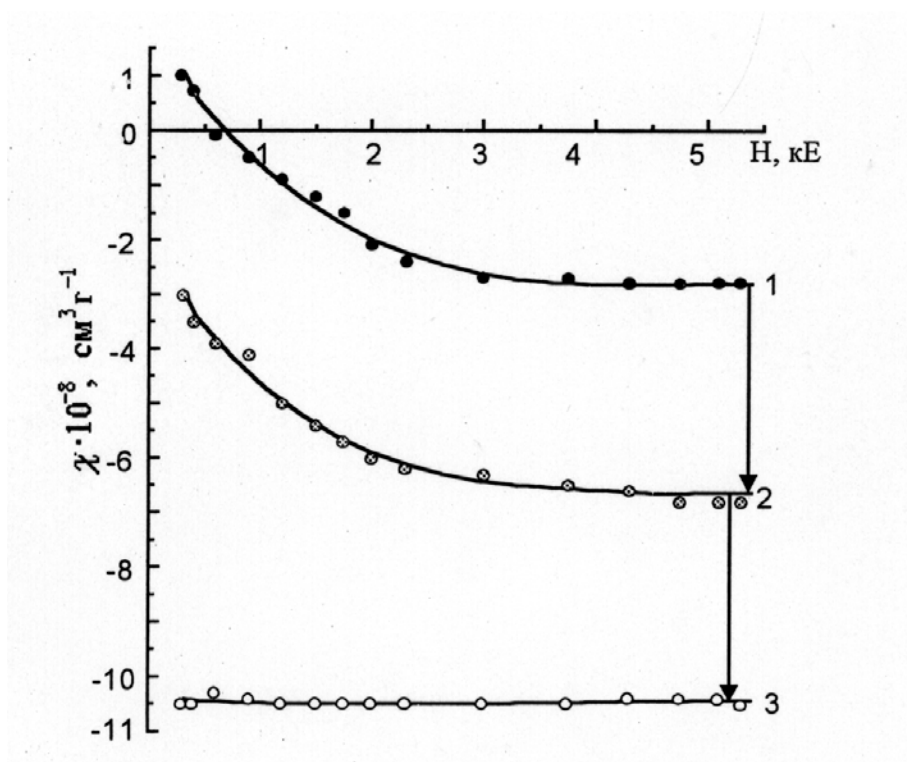
Рис. 2. Залежність мікротвердості сплавів системи Si-Ni від складу

Для перевірки справедливості цих припущень були проведені відпали зразків у двох режимах – при 400 °С та при 800 °С протягом 21 год кожного разу. На рис. 3, а, б (криві 2 і 3) та в таблиці (колонки 7 і 8) представлено одержані залежності $\chi(H)$ та значення $\chi(5,0)$ після проведених відпалів відповідно. Видно, що відпал зразків при температурі 400 °С призвів до збільшення діамagnetизму всіх без винятку зразків, але не вплинув на характер залежності $\chi(H)$ (рис. 3, а, б (криві 2); таблиця (колонка 7)), у той час, як відпал зразків при 800 °С призвів до зникнення нелінійності залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля (рис. 3, а, б, криві 3); значення МС всіх зразків наблизились до значень χ , що відповідають закону адитивності (таблиця, колонки 8 і 9; рис. 4, а). Звертаємо увагу на те, що відпали сплавів зазначених складів за цих умов не призводять до появи нових фаз.

На рис. 3, в, г показані експериментальні залежності статичної магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля при 300 К однофазного сплаву моногерманіду нікелю GeNi (рис. 3, в) та двофазного сплаву $Ge_{95}Ni_5$ (рис. 3, г) зразу ж після сплавлення (криві 1); та після відпалів при 400 °С (криві 2) і 600 °С (криві 3). Видно, що як і у випадку Si-Ni відпал сплавів Ge-Ni при температурі 400 °С призвів до збільшення діамagnetизму всіх без винятку зразків і не вплинув на характер залежності $\chi(H)$. У той час, як відпал зразків при 600 °С призвів тільки до зникнення нелінійності залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля (рис. 3, в, г, криві 3). Закон адитивності магнітної сприйнятливості у відпалених при 600 °С зразках сплавів системи Ge-Ni не спостерігається (рис. 4, б).



a



б

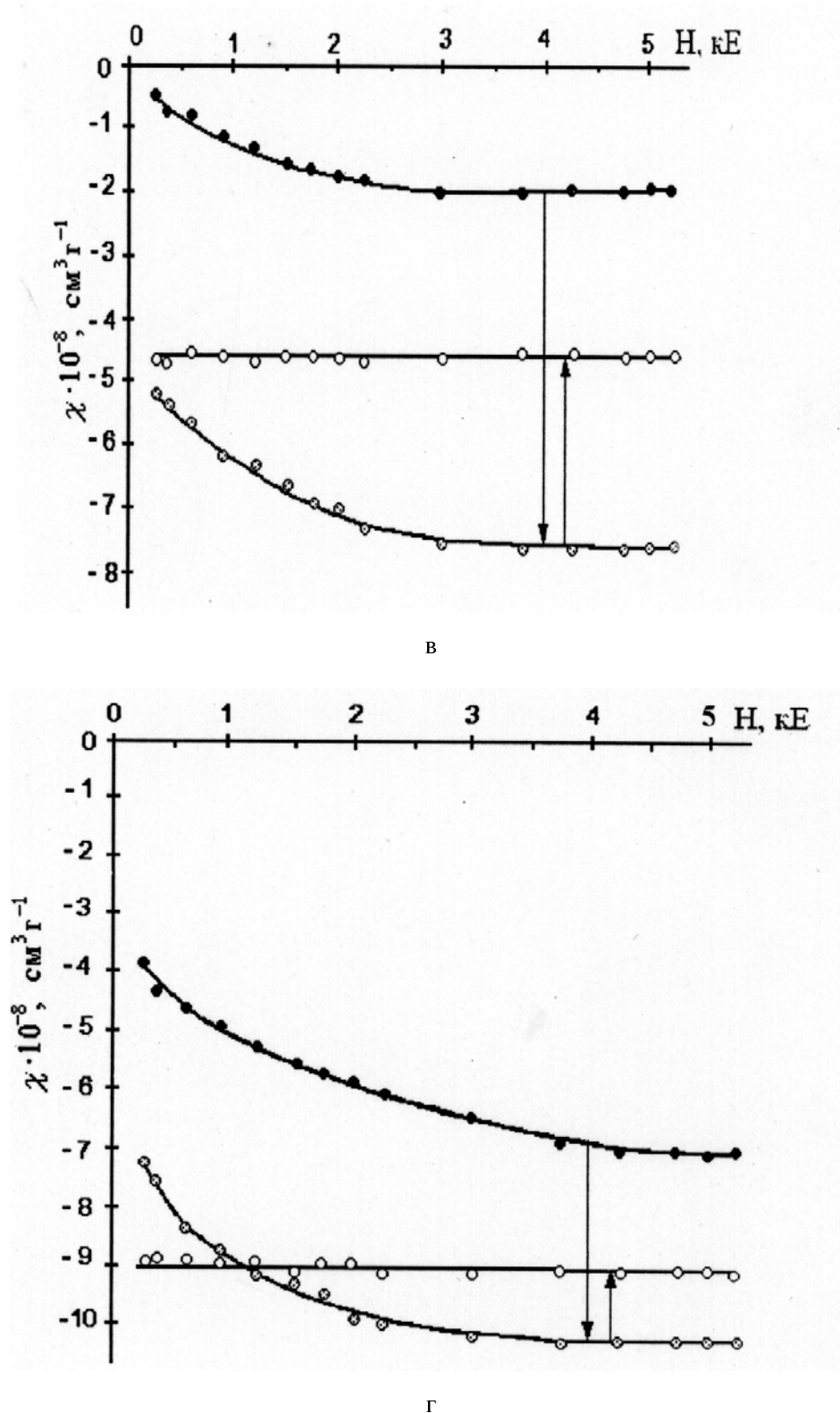
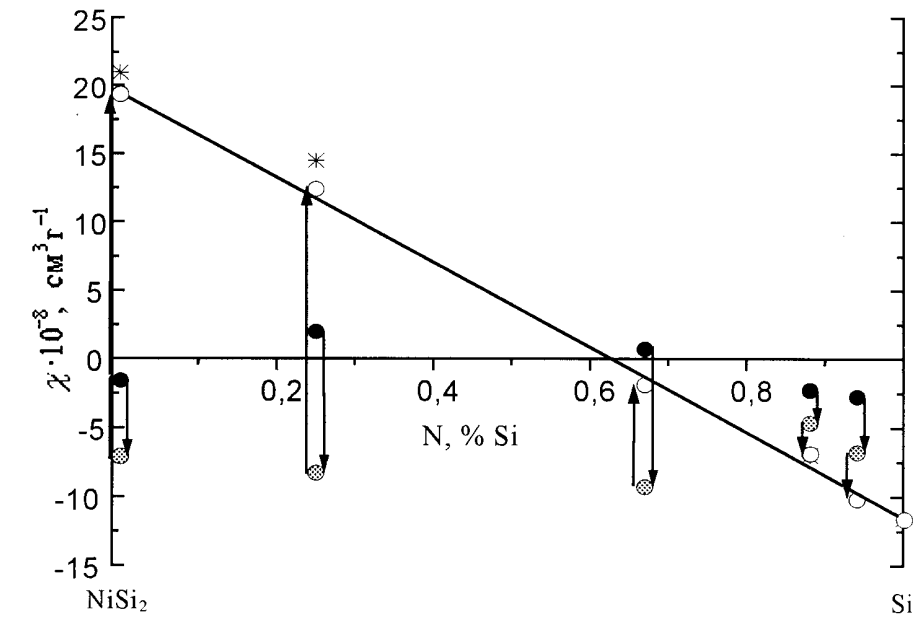
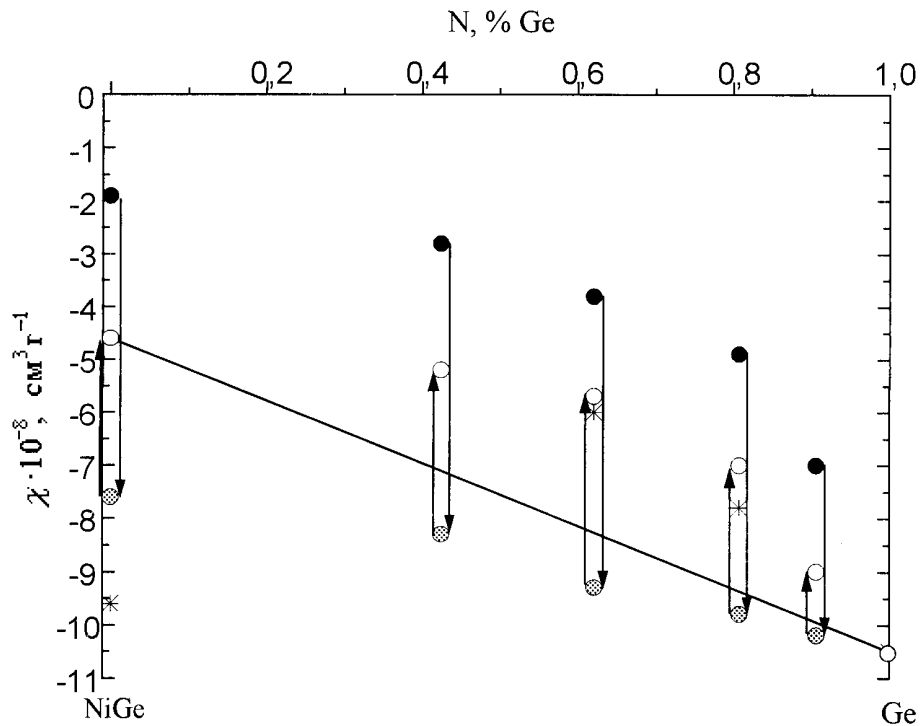


Рис. 3. Експериментальні залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля при 300 К сплавів системи Si-Ni (а, б) та сплавів системи Ge-Ni (в, з). Сплави Si-Ni: а – однофазний сплав дисиліциду нікелю NiSi_2 ; б – двофазний сплав $\text{Si}_{95}\text{Ni}_5$. Крива 1 – після сплавлення, криві 2–3 – після відпалів при відповідно 400 °С та 800 °С. Сплави Ge-Ni: в – однофазний сплав моногерманіду нікелю NiGe ; з – двофазний сплав $\text{Ge}_{95}\text{Ni}_5$. Крива 1 – після сплавлення, криві 2–3 – після відпалів відповідно при 400 °С та 600 °С



a



б

Рис. 4. Залежність магнітної сприйнятливості від складу сплавів при 300 К. Сплавів системи Si–Ni (а) та сплавів Ge–Ni (б). Після сплавлення (●); та після відпалів при 400 °С (*) та 600 °С (сплави системи Ni–Ge) (○) та сплави Si–Ni при 800 °С (○). Прямі лінії – МС сплавів, розраховані за законом адитивності

Аналіз одержаних експериментальних результатів для сплавів систем Si-Ni можна провести на підставі рівняння

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

де χ_{Si} , χ_{NiSi_2} і χ_{def} – питомі магнітні сприйнятливості відповідно кремнію, дисиліциду кремнію та дефектів досліджуваних Si-Ni сплавів, N – масова частка $NiSi_2$ – фази у кожному сплаві. Враховуючи літературні дані про наявність в сплавах Si-Ni та Ge-Ni парамагнітних ДА – комплексів, які відпалюють при 400 °С [4, 7, 9] і те, що в кристалах кремнію при температурі 800 °С відпалюють Д – центри [10], з якими ми пов'язуємо нелінійності залежностей $\chi(H)$, будемо вважати, що в досліджених полікристалічних сплавах основний внесок в складову χ_{def} вносять сприйнятливості парамагнітних донорно-акцепторних пар і сприйнятливості, яка є результатом магнітного впорядкування електронних спінів на дислокаційних структурах

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

де χ^{par} – парамагнітна складова МС, що зв'язана з ДА-комплексами, χ^{ord} – складова, що спричинює появу нелінійності залежностей $\chi(H)$ і зумовлена магнітним впорядкуванням електронних спінів на дислокаційних структурах. На основі експериментальних результатів дослідження впливу термічних відпалів на МС цих сплавів доходимо висновку, що саме складовими МС, що входять в рівняння (1) і (2) можна задовільно пояснити одержані експериментальні результати для сплавів системи Si-N і частково для сплавів системи Ge-Ni.

Висновки. Проведено комплексне дослідження (статична магнітна сприйнятливості (МС), мікротвердість, рентгенівський та мікροструктурний аналізи) полікристалічних сплавів систем Si-Ni та Ge-Ni різного кількісного фазового складу, багатих відповідно на кремній та германій. Структурні дослідження показали, що відразу ж після синтезу сплави мають дрібнодисперсну гетерогенну мікροструктуру, яка характерна для литого матеріалу. Відпал зразків сплавів Si-Ni при 400 °С і 800 °С і сплавів Ge-Ni при 400 °С і 600 °С призвів до поступового збільшення кристаликів кожної фази внаслідок їх рекристалізації. На основі вимірювання мікротвердості та проведення рентгенівського мікροаналізу зроблено висновок, що скупчення полікристалів $NiSi_2$ у сплавах Si-Ni відбувається не в матриці чистого кремнію, а в Si, в якому частково розчинені фрагменти $NiSi_2$ – фази у дрібнодисперсному стані. Аналогічне спостерігається і у сплавах Ge-Ni: скупчення полікристалів $NiGe$ відбувається не в матриці чистого германію, а в Ge, в якому частково розчинені фрагменти Ge-Ni – фази у дрібнодисперсному стані.

Вимірювання МС цих сплавів безпосередньо після їх одержання показало, що для всіх зразків, по-перше, значення магнітної сприйнятливості кожного зразка не дорівнює сумі значень МС його фазових складових (тобто порушується закон адитивності) і, по-друге, залежність МС від напруженості магнітного поля ($\chi(H)$) є нелінійною. Перше ми пов'язуємо з наявністю значної кількості точкових дефектів, зокрема ДА – комплексів, а друге – з магнітним упорядкуванням електронних спінів на дислокаційних структурах.

Одержані залежності $\chi(H)$ після відпалу зразків підтвердили справедливості зроблених припущень. Значення магнітної сприйнятливості сплавів Si-Ni після їх відпалу при 800 °C наблизились до значень, що відповідають закону адитивності.

1. Новиков М.М., Цмоць В.М., Івасів З.Ф., Заяць Я.Л., Штым В.С. Детектування неростових дислокацій в монокристалічному кремнії методом вимірювання магнітної сприйнятливості. // УФЖ. 1996. 41, № 11 – 12. С. 1127 – 1130. 2. Цмоць В.М., Штым В.С., Янішевський В.С., Павловський Ю.В. Особливості магнітної сприйнятливості і намагніченості пластично деформованих монокристалів кремнію і германію. Вісник національного університету “Львівська політехніка”, Електроніка. 2000. – № 401. С. 92 – 100. 3. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов (Металлургиздат, Москва, 1962). 4. P. Nash and A. Nash A, Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1987. 8, № 1. p. 6 – 13. 5. Сидоренко Ф. А., Мирошников Л. А., Гельд П.В., Изв. вузов. Физика. 1969. № 5. С. 114 – 117. 6. Цмоць В.М., Штым В.С., Белан Б.Д., Бодак О.І., Протасов В.С. Вплив розподілу NiSi₂-фази на магнітну сприйнятливості сплавів системи Si-Ni, багатих на кремній. // Журн. фіз. досл. 2000. 4, № 2. С. 185 – 189. 7. P. Nash and A. Nash A. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1987. 8, № 3. p. 255 – 263. 8. Цмоць В.М., Войтусик М.Ю., Мельник В.М., Штым В.С. Устройство для измерения магнитной восприимчивости слабомагнитных материалов. А.С. №1383240. Бюллетень изобретений и открытый. 1988. № 11. С. 185. 9. E. R. Weber, in Impurity Diffusion and Gettering in Silicon, edited by R. B. Fair, C. W. Pearce, J. Washburn. (Pittsburg, Pennsylvania, 1985), p. 15. 10. Цмоць В.М., Штым В.С., Физика твердого тела. 1989. 31, в. 9. С. 65 – 70.