

РАСПАД ПРЕЦИПИТАТОВ НИКЕЛЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ

Зайнабидинов С. З., Тураев А. Р., Фистуль В. И., Ходжаев М. Д.

Проанализирован распад преципитатов никеля в кремнии под влиянием всестороннего гидростатического давления. С помощью теории Мотта и Набарро с использованием упругих констант и постоянных решеток Si, SiO₂, Ni и различных модификаций силицидов никеля рассчитаны величины создаваемых ими внутренних упругих напряжений.

Показано, что преципитатами в Si⟨Ni⟩ являются силицидные выделения никеля, которые подтверждены экспериментально с помощью микроскопии и рентгенофазного анализа. На основе анализа полученных результатов предложена модель преципитатов Ni в Si.

В работах [1, 2] на основе общего термодинамического анализа дефектообразования было обосновано и экспериментально показано существование распада примесных преципитатов Ni и Gd в монокристаллах кремния под действием внешнего гидростатического давления.

В этих работах установлено, что эффективный распад преципитатов Ni в монокристаллах Si происходит при 4 (рис. 2 [1]), а в Gd при 2 кбар (рис. 1 [2]).

Параметры возможных типов преципитатов в кремнии
и значения σ

Тип соединений	Температура образцов, °C	Параметр решетки, Å	Плотность, г/см ³	σ , кбар
Ni	—	3.320	8.9	210
Ni ₃ Si	450	3.504	7.8	160
NiSi	350	4.446	6	30
Ni ₂ Si	280	5.000	7.4	12
NiSi ₂	750	5.406	4.8	4
Si	—	5.430	2.4	—
NiO	—	1.800	—	370
SiO ₂	—	4.800	—	18

Предполагалось, что распад происходит при совпадении энергии дефектообразования с величиной внешнего давления [1]. Если это так, то легко оценить величину энергии дефектообразования и в целом определить механизм возникновения и распада преципитатов примесных атомов в кристаллах. В настоящей работе приведены результаты, качественно описывающие механизмы распада преципитатов под действием всестороннего сжатия.

Для исследований были изготовлены образцы монокристаллического Si марки КЭФ-20, легированного никелем. Легирование никелем осуществлялось методом диффузии при 1520 К в течение 4 ч с последующей резкой закалкой [3]. Ранее нами было установлено, что такой метод легирования обеспечивает образование преципитатов примесных атомов Ni, имеющих размеры 0.5–1 мкм, распределенных по всему объему кристалла [4]. Всестороннее гидростатическое сжатие образцов проводилось на установке ЛГ-16 в интервале давлений от 2 до

16 кбар. Сжимающей средой служил керосин при температуре 300 К. Необходимая величина давления достигалась линейным возрастанием и уменьшением давления со скоростью 5 бар/с и выдержкой в течение 2 ч. При анализе экспериментальных результатов мы исходили из того, что образование преципитатов значительных размеров (диаметром до 1 мкм) должно приводить к деформации кристаллической решетки и возникновению внутренних упругих напряжений, которые способствуют существованию термодинамически неравновесной системы кристалл—преципитат.

Для такой системы одним из необходимых условий снятия неравновесия является компенсация внутренних деформационных сил. Таким образом, за-

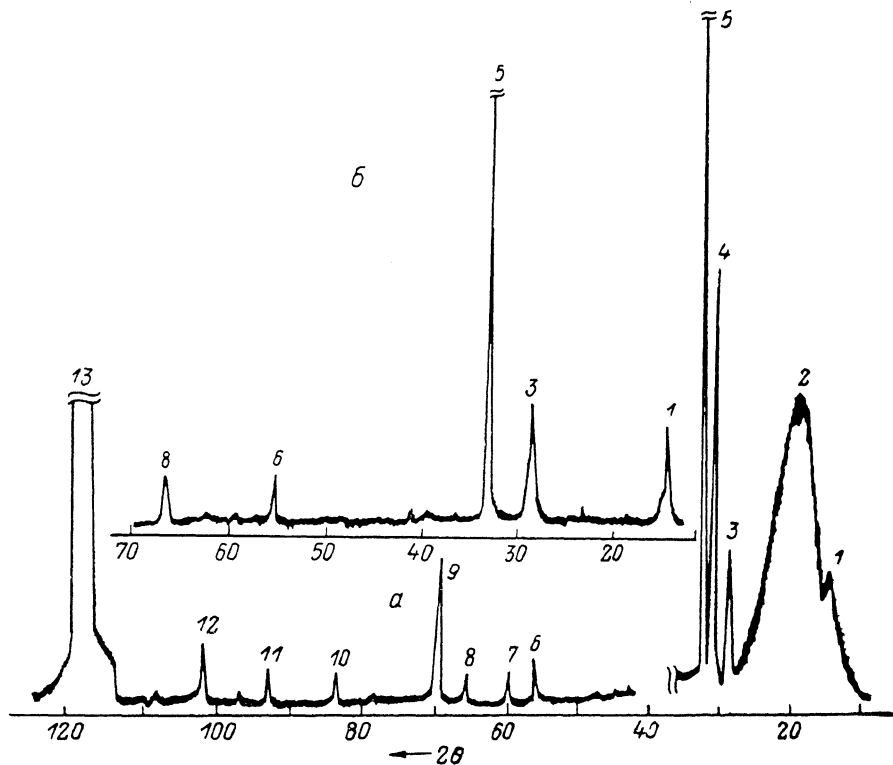


Рис. 1. Рентгеновские диффрактограммы образцов $n\text{-Si}\langle\text{Ni}\rangle$.

a — приповерхностный слой после диффузии Ni не удален; b — после удаления слоя толщиной 40–50 мкм. 1, 3 — $\text{Ni}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$, 2 — аморфная фаза неизвестной природы, 4, 8 — NiSi_2 , 5 — Si, 6, 10 — NiSi , 7, 11 — Ni_2Si , 9, 12, 13 — неизвестные фазы.

дача определения механизма распада преципитатов сводится к определению величины внутренних упругих напряжений σ вблизи преципитатов. Согласно теории Мотта и Наборро [5], величина σ зависит от размеров и химического состава преципитатов.

В случае полностью когерентного сферического включения радиуса r_0 , состоящего из материала с атомным объемом $(1+\delta)^3$, величина упругих сил, оказывающая всестороннее давление на преципитаты, равна

$$\sigma = 3K(\delta - \epsilon)f, \quad (1)$$

где

$$\epsilon = \frac{3K\delta}{(3K + 2E)/(1 + \nu)}, \quad (2)$$

K — объемный модуль материала частиц, E — модуль упругости материала частиц, ν — коэффициент Пуассона Si, f — объемная доля частиц, δ связана с постоянными решетки Si и выделения следующим образом:

$$\delta = \frac{a_{\text{Si}} - a_{\text{выд}}}{a_{\text{Si}}}. \quad (3)$$

Используя упругие константы и постоянные решеток Si, Ni и их соединений, мы вычислили значения σ для преципитатов Ni в Si (см. таблицу).

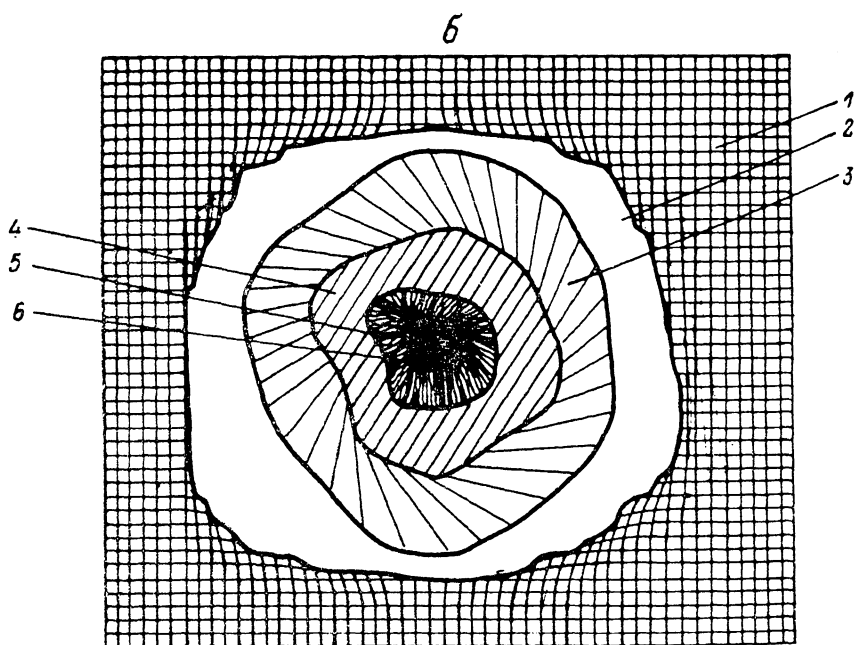
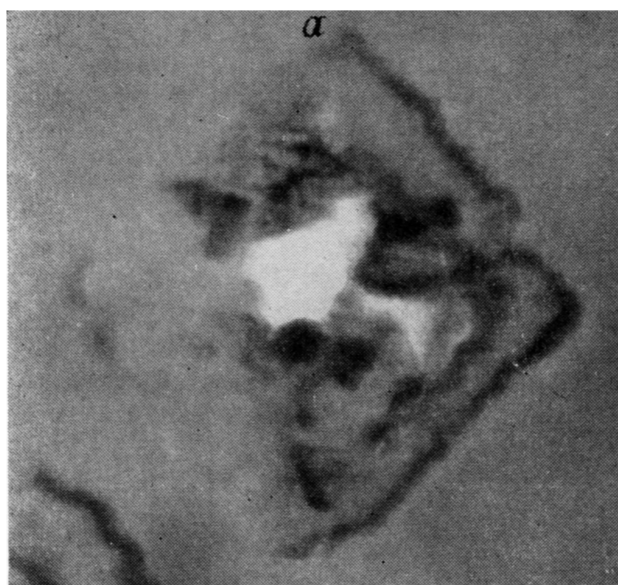


Рис. 2. Электронная микрофотография преципитата атомов Ni в Si (а) и схематическое изображение преципитата (б).

Увел. 45 000; 1 — Si, 2 — область вакансий, 3 — NiSi₂, 4 — NiSi, 5 — Ni₂Si, 6 — Ni.

Как видно из таблицы, расчетные величины σ , за исключением NiSi₂, значительно выше экспериментальных значений величины внешнего давления, приводящего к распаду преципитатов в Si [1].

Для установления причины такого расхождения величин σ и p нами проведены исследования структуры и химического состава преципитатов снятием

рентгеновских диффрактограмм кристаллов Si, содержащих преципитаты атомов Ni (рис. 1).

Эксперименты показали, что преципитаты в образцах Si(Ni) в основном состоят из силицидов Ni₂Si, NiSi, NiSi₂ и оксидов силицидов типа Ni₂Si₂(OH)₄ (рис. 1). Анализ этих диффрактограмм показывает, что чисто металлическая и оксидная фазы никеля в объеме кристаллов Si не обнаруживаются. Однако наблюдаемые пики 9, 12, 13 неизвестной природы свидетельствуют о наличии в кристаллах и других видов соединений примесных атомов.

С другой стороны, процесс образования силицидов никеля в монокристаллах Si протекает энергетически более легко с энергией образования (1.3÷1.7) эВ [6, 7], и поэтому более вероятно образование преципитатов Ni в Si в виде силицидов, чем образование оксидов или других соединений.

Электронно-микроскопические исследования образцов Si, легированных Ni, показали (рис. 2, а), что преципитаты не являются простыми включениями монокристаллы в кристаллической решетке Si, а наблюдаются несколько полос различной контрастности; наиболее контрастный (т. е. светлый) участок находится в центре преципитата. На основе этих результатов с учетом удельных плотностей различных соединений (см. таблицу) нами предложено схематическое изображение преципитата (рис. 2, б). Как видно, ядро преципитата составляет в основном Ni, далее осаждаются силициды Ni в порядке возрастания в них Si до перехода в нормальную кристаллическую решетку Si. На этих снимках нам удалось четко различить границу раздела преципитат—монокристалл, однако наблюдаемая на многих снимках более светлая полоса между основным фоном, соответствующим монокристаллу, и крайней контрастной полосой подтверждает существование области с повышенной концентрацией вакансий вокруг преципитатов [8].

Далее, из таблицы видно, что наблюдаемая в экспериментах величина внешнего всестороннего сжатия P , при котором начинается распад преципитатов [1], совпадает с величиной для NiSi₂, т. е. минимальная величина P , при которой начинается распад преципитатов, соответствует величине σ крайней оболочки преципитата. Таким образом, приведенный анализ распада преципитатов Ni в Si под всесторонним давлением показывает, что преципитаты примесных атомов Ni в Si состоят из никелевого ядра и силицидов Ni, расположенных в порядке возрастания силицидации. Величина внутренних упругих напряжений в такой системе определяется структурой крайнего слоя, т. е. в нашем случае NiSi₂. Компенсация σ внешним сжатием P приводит к распаду преципитатов, и, таким образом, твердый раствор Si—преципитаты стремится к термодинамически равновесному состоянию путем распада преципитатов.

Следует отметить, что для расчетов мы приняли преципитаты в виде сферы определенного радиуса, хотя из рис. 2, а видно, что они имеют сложную форму. Также не учитывали содержание в них таких химических элементов, как углерод и кислород. Но тем не менее полученные результаты позволяют качественно описать механизм распада преципитатов атомов Ni в монокристаллах кремния, что очень важно для определения направления исследований механизмов преципитации примесных атомов в кристаллах.

Список литературы

- [1] Зайнабидинов С. З., Фистуль В. И. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 4. С. 766—767.
- [2] Зайнабидинов С. З., Аюпов К. С., Фистуль В. И., Карпов Ю. А. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 4. С. 764—765.
- [3] Бахадырханов М. К., Зайнабидинов С. З. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 2. С. 412.
- [4] Бахадырханов М. К., Зайнабидинов С. З. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 4. С. 683—688.
- [5] Келли А., Никельсон Р. Дисперсионное твердение. М., 1966. 300 с.
- [6] Кэй Дж., Леби Т. Л. Таблицы физических и химических постоянных / Пер. с англ. М., 1962. 247 с.
- [7] Мюарька Ш. Силициды для СВИС. М., 1986. 176 с.
- [8] Шиндич В. Л. Автореф. канд. дис. Киев, 1983.