PRECIPITATION DE L'OXYGENE SUR LES DISLOCATIONS DU SILICIUM CZ : ANALYSE THERMODYNAMIQUE ET STABILITE

A. Bourret

► To cite this version:

A. Bourret. PRECIPITATION DE L'OXYGENE SUR LES DISLOCATIONS DU SILICIUM CZ : ANALYSE THERMODYNAMIQUE ET STABILITE. Journal de Physique Colloques, 1983, 44 (C4), pp.C4-227-C4-231. 10.1051/jphyscol:1983427 . jpa-00223046

HAL Id: jpa-00223046

<https://hal.science/jpa-00223046>

Submitted on 1 Jan 1983

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PRECIPITATION DE L'OXYGENE SUR LES DISLOCATIONS DU SILICIUM CZ : ANALYSE THERMODYNAMIQUE ET STABILITE

A. Bourret

*Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Département de Recherche Fondamentale
et de Physique du Solide, 85 X, 38041 Grenoble Cedex, France*

Résumé - L'existence d'un cylindre métastable d'une phase cristalline de SiO_2 dans le coeur des dislocations est expliquée en utilisant une approche thermodynamique. Il existe une taille d'équilibre du précipité qui varie très vite avec le module du vecteur de Burgers. La comparaison avec l'expérience donne une valeur de l'ordre de 200 ergs/cm² pour l'énergie d'interface Si/coesite.

Abstract - The existence of a metastable cylinder of cristalline SiO_2 along the dislocation core is explained using a thermodynamical approach. Its radius given by a minimum in the total free energy of the system is relatively independent of the chemical free energy change but strongly dependent on the Burgers vector. It is shown that this cylindrical embryo still exists for moderately undersaturated solution. Comparison with experimental values gives a Si/coesite interface energy equal to 200 ergs/cm². These cylinders were clearly observed at $b=[100]$ and $1/3 [111]$ dislocations. For other dislocations the radius is comparable or smaller than the dislocation core size.

I - INTRODUCTION

Il y a de nombreuses années, J.W. Cahn/1/ avait postulé l'existence d'un cylindre métastable d'une seconde phase qui entoure initialement toute ligne de dislocation dans un matériau contenant un élément qui tend à précipiter de manière incohérente. Il est bien connu qu'expérimentalement les dislocations peuvent servir de sites préférentiels pour nucléer la précipitation d'une nouvelle phase mais la présence d'un tel cylindre de rayon très faible n'avait jamais été mise en évidence. Cependant plusieurs auteurs en introduisant une approche très rigoureuse des variations d'énergie élastique due à la précipitation n'avaient pas retrouvé l'existence de ce cylindre de matière précipitée. Dollins/2/ traite en effet le cas d'un précipité cohérent en forme de disque ou de sphère mais ne trouve pas de cylindre stable. Barnett/3/ donne un peu plus tard une meilleure évaluation de l'énergie élastique mais ne confirme pas lui non plus la présence de cylindre. Il en est de même pour Gomez-Ramirez et Pound/4/, qui reviennent au cas du précipité incohérent et trouvent une énergie croissante depuis des rayons nuls de précipité : une position métastable avec un petit minimum apparaît pour des conditions très particulières de précipités beaucoup plus durs que la matrice et un embryon de taille limitée le long de la dislocation.

Ces résultats théoriques différents viennent du fait qu'il est difficile d'évaluer correctement le terme d'énergie de coeur d'une dislocation : ceci est habituellement fait en introduisant un rayon de coupure R_0 , pour $R > R_0$ le terme élastique convient et pour $R < R_0$ un terme constant contient l'énergie de coeur. Selon les grandeurs respectives de R_0 , de la distance la plus petite d'approche du précipité, R_c , et de la taille du cylindre, R , il peut théoriquement apparaître ou non un cylindre stable. Cette discussion sera faite sur un cas particulier : la précipitation de coesite dans le coeur des dislocations coins contenues dans le Silicium Czochralski. Ce cas a révélé en effet pour la première fois expérimentalement que le coeur d'une dislocation était décoré de manière uniforme tout le long de la dislocation. La technique de Microscopie électronique à haute résolution (MEHR) a en effet permis d'observer des tailles de précipités de l'ordre de grandeur de quelques vecteurs de Burgers dans

ce cas/5/.

II - LE MODELE ELASTIQUE DU PRECIPITE

En l'absence d'une connaissance parfaite des propriétés de l'interface matrice/précipité, il est nécessaire d'obtenir expérimentalement la meilleure connaissance possible des propriétés élastiques du précipité dans la matrice sans dislocation. Pour cela des expériences de recuit d'échantillons Silicium sursaturés en oxygène ont été effectuées à relativement basse température (650°C). Dans ces conditions l'oxygène précipite pour former de longs rubans $\langle 011 \rangle$ dont la section a été étudiée en détail. Une image typique d'une telle section est représentée fig. 1. Ces rubans sont formés d'une phase haute pression de la silice, la coesite. Cette phase est exactement la même que celle que nous avons observée dans le coeur des dislocations.

Fig. 1 a)Section d'un ruban de coesite le long de $\langle 011 \rangle$, formé après recuit 5 jours à 650°C dans du silicium CZ MEHR suivant l'axe de zone $\langle 011 \rangle$ - 200 keV. b)Cylindre de coesite observé le long d'une dislocation coin $\vec{b} = [100]$ dans du Silicium CZ.

a)Coesite ribbon section formed after 5 days 650°C annealing in CZ silicon. HREM along $\langle 011 \rangle$ zone axis at 200 keV. b)Coesite cylinder observed along an edge dislocation $\vec{b} = [100]$ in CZ silicon.

La formation de cette phase s'accompagne d'une variation de volume importante car

$$\omega = \frac{N_1 - N_2}{N_2} = 0.73$$

où N_1 et N_2 sont les nombres d'atomes de Silicium par unité de volume respectivement dans la matrice et dans le précipité. De plus, la section est en forme de ruban plan avec une largeur très importante devant la hauteur : le plan d'interface correspond en moyenne au plan (200) de la matrice. Ce plan peut être considéré comme incohérent, son énergie d'interface sera notée γ_1 . Par contre, dans la direction perpendiculaire, le précipité d'épaisseur h peut être considéré comme cohérent : il apparaît une forte expansion dans une direction $[200]$ due à la variation de volume. Le précipité est donc semi-cohérent. Il se comporte comme un long dipole orienté selon $\langle 001 \rangle$ dont le vecteur de Burgers est donné par :

$$b_1 = h\omega$$

Lorsque le précipité se forme dans la matrice, il y a relâchement d'une partie de la

contrainte par émission ou absorption de défauts ponctuels : nous supposons que cela n'est pas le cas dans le coeur de la dislocation. En effet la dilatation locale, δ , d'une dislocation coin de vecteur Burgers, b , est donnée par

$$\delta = \frac{1 - 2\nu}{1 - \nu} \frac{b}{2\pi} \frac{\cos \varphi}{r}$$

Dans la partie en expansion ($\delta > 0$) le précipité peut relâcher une partie de son énergie sans émission ou absorption de défauts ponctuels. Ce relâchement est d'autant plus grand qu'il a lieu plus près du coeur de la dislocation. Le cylindre de précipité se produit donc, s'il est stable, directement dans le coeur. Cet effet fournit la force gouvernant la précipitation et peut comme nous allons le voir stabiliser la phase précipitante dans le coeur de la dislocation. Remplacer la bande mince de pré-

Fig. 2 Représentation schématique d'un précipité de coesite se formant au voisinage du coeur d'une dislocation coin de vecteur $\vec{b}$. Le précipité est supposé être équivalent à un dipôle de dislocation purement coin de vecteur $\vec{b}_1$.

Schematic representation of the dislocation ($\vec{b}$) and precipitate interaction. The precipitate is supposed to be equivalent to an edge dislocation dipole ($\vec{b}_1$)

cipité par un dipôle de vecteur de Burgers b_1 , revient à supposer que les propriétés élastiques de la matrice et du précipité sont identiques. Peu de données élastiques sont disponibles sur la coesite : le module de compression du matériau massif, K^* , est connu/6/. Celui-ci est de $K^* = 1.1 \cdot 10^{12}$ dynes/cm² à comparer avec le module du silicium, K , qui est de $1.0 \cdot 10^{12}$ dynes/cm². Nous supposons donc, pour simplifier et par extension que les autres modules $\mu^* = \mu$ et $\nu^* = \nu$ sont aussi égaux entre eux (μ , module de cisaillement et ν coefficient de Poisson).

III - INTERACTION PRECIPITE-DISLOCATION

L'énergie libre totale du précipité au voisinage d'une dislocation peut s'écrire : (par unité de longueur de dislocation)

$$\Delta G_{\text{tot}} = A h^2 \log \frac{2R_e}{R_o} - B h \log \frac{2R}{R_c} + 4 R \gamma_1 - 2 R h \Delta g \quad [1]$$

$$\text{avec } A = \frac{\mu \omega^2}{2\pi(1-\nu)} \quad \text{et } B = \frac{\mu}{2\pi(1-\nu)} \omega b \cos \varphi$$

Cette énergie comprend donc : l'énergie élastique de dipôle équivalent au précipité de largeur $2R$; l'énergie d'interaction élastique entre la dislocation et le dipôle ; l'énergie d'interface supposée entièrement concentrée sur une face donc présentant une forte anisotropie ; enfin l'énergie libre de formation de la phase coesite, Δg , dans une matrice de Silicium contenant de l'oxygène (potentiel chimique).

Deux termes indépendants participent à la stabilisation éventuelle du précipité : le terme d'interaction dipôle-dislocation, et le terme de potentiel chimique. Considérons d'abord le cas où le potentiel chimique est nul et faisons la simplification $R_c = \frac{R_o}{e}$ ce qui revient à dire que le précipité se produit très près du coeur de la dislocation. Il vient :

$$\Delta G_0 \approx (A h^2 - B h) \log \frac{2R}{R_c} + 4 R \gamma_1 \quad [2]$$

Cette énergie est minimum pour les deux valeurs d'équilibre suivantes :

$$h_{eq}^0 = \frac{B}{2A} \quad \text{et} \quad R_{eq}^0 = \frac{B^2}{16A\gamma_1} \quad [3]$$

Une solution approchée négligeant les variations du terme $\log \frac{2R}{R_c}$ peut être obtenue pour $\Delta g \neq 0$ et petit. En développant au premier ordre en Δg , R_c il vient :

$$h_{eq} \approx h_{eq}^0 \left(1 + \frac{B}{8A\gamma_1} \Delta g \right)$$

$$\text{et } R_{eq} \approx R_{eq}^0 \left(1 + \frac{B}{4A\gamma_1} \Delta g \right) \quad [4]$$

Considérons en premier lieu les valeurs d'équilibre à $\Delta g = 0$. Dans ce cas, il existe toujours un rayon d'équilibre du précipité variant comme $b^2 \cos^2 \varphi$, (Tableau I).

TABLEAU I

Valeur d'équilibre des dimensions $2R_{eq}$ et h_{eq}
du ruban de précipité dans le coeur
d'une dislocation de vecteur de Burgers $\vec{b}$

$\vec{b}$	$\langle 100 \rangle$	$1/3 \langle 111 \rangle$	Lomer $1/2 \langle 110 \rangle$	60° dissociée
Calculé	$2R = 25.6 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $h = 4 \text{ \AA}$	$3.0 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $1.3 \text{ \AA}$	0 0	négligeable
Mesuré	$2R = 25 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $h \approx 10 \overset{\circ}{\text{\AA}}$	9 7	mini $5 - \overset{\circ}{\text{\AA}}$	non visible

Un accord correct pour la dislocation $\langle 100 \rangle$ fournit une valeur approximative de l'énergie d'interface coesite/Si de 200 ergs/cm². Les valeurs calculées de l'épaisseur du précipité sont par contre plus faibles que les valeurs expérimentales. Ceci provient du fait que le modèle élastique d'un dipôle de dislocation est assez approché dans le coeur d'une dislocation. Les conditions d'interface y sont notablement modifiées. Malgré son caractère très approché notre modèle fournit cependant des résultats importants :

i). La taille d'équilibre du précipité dépend peu de la sursaturation (ou Δg) tant que $|\Delta g| \ll \frac{4\gamma_1 A}{B}$. Dans ces limites on voit même que le cylindre de précipité est stable pour de B légère sousaturation.

Ceci explique pourquoi ce cylindre a été observé dans des échantillons contenant diverses concentrations en oxygène et ayant eu des histoires thermiques différentes. Cependant la présence d'une forte sursaturation ($\Delta g \gtrsim \frac{4\gamma_1 A}{B}$) devrait tendre à augmenter la taille du cylindre.

ii). La taille d'équilibre varie très vite avec le vecteur de Burgers de la dislocation puisque la section transverse du ruban varie comme b^3 . Ainsi les dislocations $\langle 100 \rangle$ ont un cylindre de précipité dépassant largement la taille du coeur de la dislocation. De plus le facteur géométrique, $\cos \varphi$, explique pourquoi la dislocation de Lomer de vecteur de Burgers plus grand que la dislocation de Frank est en fait moins décorée. Par contre il favorise la dislocation $\langle 100 \rangle$ pour laquelle $\cos \varphi = 1$. Enfin la décoration d'une dislocation à 60° est très faible et doit, si elle existe à $\Delta g = 0$, être limitée à une colonne atomique dans le coeur.

iii). Bien que formée dans la partie dilatée de la dislocation $\langle 100 \rangle$ le précipité reste soumis à une pression hydrostatique importante. En effet celle-ci est donnée au centre du précipité par :

$$p \approx \frac{1+\nu}{3\pi(1-\nu)} \mu \frac{2b_1-b}{R} \quad [5]$$

En utilisant les valeurs expérimentales $R \sim 13\text{\AA}$, $h = 10\text{\AA}$, $\nu = 0.3$, $\mu = 6.41 \cdot 10^{11}$ dynes/cm² la pression est de 86 Kbars donc très largement dans le domaine d'équilibre de la phase coesite [7] à haute température. La stishovite, autre forme très haute pression de SiO₂ nécessiterait des pressions supérieures à 100 kbars.

IV - CONCLUSION

L'approche thermodynamique que nous avons développée bien que très sommaire permet de prévoir qualitativement les principaux résultats expérimentaux. Un précipité semi cohérent d'une phase présentant une forte expansion par rapport à la matrice peut se former dans le coeur d'une dislocation à composante coin marquée. Ce cylindre de précipité dont le rayon reste faible (quelques distances atomiques) est stable pour des sursaturations nulles ou même de faible sousaturation. Ceci veut dire qu'au cours d'un tirage de Silicium CZ la décoration en oxygène a lieu à très haute température avant tout effet de recuit ultérieur. Lorsque la densité de dislocation est importante (polycristal) cette décoration tend donc à purifier le matériau Silicium en oxygène dissous.

REFERENCES

- 1/ CAHN J.W. Acta Met 5(1957)169
- 2/ DOLLINS C.C. Acta Met 18(1970)1209
- 3/ BARNETT D.M. Script. Met 5(1971)261
- 4/ GOMEZ-RAMIREZ R., POUND G.M. Met. Trans. 4(1973)1563
- 5/ BOURRET A., COLLIEX C. Ultramicroscopy 9(1982)183
- 6/ WEIDNER D.J., CARLETON H.R. J. Geophys. Res. 82(1977)1334
- 7/ JAYARAMAN A., COHEN L.H. in Phase diagrams, materials science and technology. Ed. A.M. ALPER, Vol. I (1970) p. 277.