

Магнітні властивості тонких ниток SiGe

Цмоць В.М., Павловський Ю.В.**, Яким Р.С.***

email: pavlovskyy@mail.ru

*Кафедра теоретичної фізики та методики викладання фізики Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, вул. Стрийська, 3, Дрогобич, 82100

**Кафедра машинознавства та основ технологій Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, вул. Стрийська, 3, Дрогобич, 82100

Досліджено магнітні властивості тонких ниток $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ в магнітних полях 0,3-4 кЕ. Побудовано криві намагніченості і оцінено концентрації парамагнітних центрів у цих кристалах. Встановлено, що магнітна сприйнятливість субмікронних кристалів (0,1-2 мкм) пояснюється особливостями їх кристалічної. Магнітна сприйнятливість субміліметрових кристалів діаметрами 40-80 мкм пояснюється наявністю парамагнітної домішки платини, а також, ймовірно, утворенням макропреципітатів SiPt. Виявлені нелінійності в залежностях магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля вказують на впорядкування парамагнітних центрів.

Ключові слова: магнітна сприйнятливість, ниткоподібні кристали, SiGe.

ВСТУП

Перед сучасною фізикою стоїть важлива задача – одержання матеріалів нового класу. Одним з таких є ниткоподібні кристали (НК), що характеризуються високою структурною досконалістю, хімічною стійкістю, міцністю, яка для кристалів невеликих поперечних розмірів досягає теоретично можливої межі [1].

Ниткоподібні кристали знаходять ряд наукових і практичних застосувань: з напівпровідникових НК можна отримувати високочутливі тензодатчики [2], на їх базі створюють сенсори фізичних величин [3-7]. Протягом останніх десятиліть проводяться роботи по створенню на основі ниткоподібних кристалів композиційних матеріалів з особливими властивостями, що потребує перш за все розробки технологічних методів отримання високоміцних ниткоподібних кристалів у великих кількостях [8].

Встановлено також ряд розмірних ефектів у НК. При зменшенні діаметру субмікронних НК має місце зменшення параметру ґратки [9] і зміщення краю оптичного поглинання в бік вищих енергій [10]. Спостережувані особливості НК Si пов'язують або з відсутністю дефектів в кристалічній ґратці,

або з особливим розташуванням дефектів в кристалах, або ж з впливом поверхні.

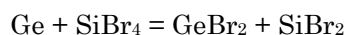
На даний час відсутній єдиний підхід щодо інтерпретації виявлених розмірних ефектів в НК, оскільки невідомим є розподіл домішок в кристалах різних діаметрів. Тому, дослідження магнітної сприйнятливості (МС, χ) НК SiGe має цілком виправданий науковий інтерес.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Ниткоподібні кристали SiGe вирощувались методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній системі з використанням легуючих домішок (Pt, В, Au) [11]. В ампулу завантажували: кремній і германій – ростові матеріали, золото або платину – ініціатори росту, бор – легуючу домішку і бром – транспортуєчий агент. Температура зони джерела складала 900°C, зони кристалізації – 550-750°C. Вміст германію в твердому розчині SiGe контролювався методом мікрзондового аналізу і становив 0,03.

Виходячи з аналізу експериментальних результатів, для гетерогенних систем кремній-бор і германій-бор, у розрахунках рівноважного складу газової фази системи

Si-Ge-Br в газовій фазі необхідно враховувати такі сполуки: моно-, ди-, три- і тетраброміди кремнію і германію, а також молекулярний і атомарний бром. Необхідно зауважити, що у всьому діапазоні значень x (вміст германію) у досліджуваному інтервалі температур тетрабромід германію практично відсутній у рівноважній газовій фазі. Тому найбільш ймовірними реакціями, за якими відбувається транспортування кремнію і германію в бромідній системі, є:



При різних значеннях x вклад кожної реакції в загальне транспортування речовини буде різним, що забезпечує можливість вирощування НК твердого розчину різного складу.

У нашому випадку, для вирощування НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на основі кремнію переважаючою повинна бути друга реакція.

Вміст германію в НК твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ відповідно [1] визначається за співвідношенням:

$$N_{out} = 0,1 N_{in}$$

де N_{in} – концентрація германію, завантаженого в ампулу, N_{out} – реальна концентрація германію у вирощених кристалах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Вимірювання магнітної сприйнятливості зразків проводилося на сконструйованій установці [12] у магнітних полях (0,3-4,0) кЕ при температурі $T_{\text{вим.}} = 290\text{К}$. Максимальна похибка експерименту не перевищувала 3%.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Перед вимірюванням з вирощених ниткоподібних кристалів (рис. 1) відбиралися кристали однакових діаметрів (рис. 2), укладалися на кремнієву пластинку і склеювалися спиртовим розчином клею БФ-2 (1-2%). Експериментально встановлено, що вплив склеювання кристалів не перевищує похибки вимірювання.

На рис. 3 представлено залежності магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,03$). Діаметри зразків вказано на вставках до рисунку. Як видно з рисунку залежність $\chi(H)$ зразків 1, 2, 6 і 7 є нелінійною, а діамagnetизм зразків 3 і 4 – більшим від діамagnetизму об'ємних кристалів. Значення магнітної сприйнятливості зразка 5 (діаметром ниток 35-40 мкм) близьке до значень об'ємного матеріалу.



Рисунок. 1. Вигляд ампули з вирощеними ниткоподібними кристалами SiGe

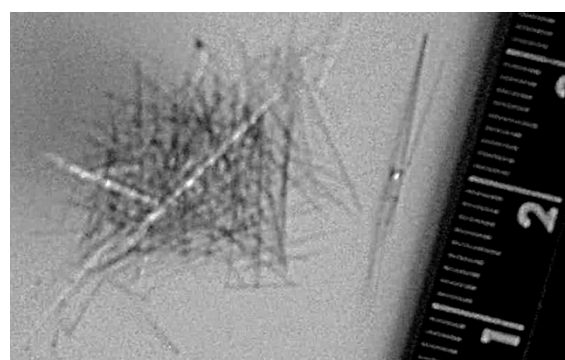


Рисунок. 2. Відбір НК однакових діаметрів для формування зразків

Експериментальні залежності $\chi(H)$ можна розглядати як суму двох складових – незалежної χ^{ind} та залежної від магнітного поля складової χ^{ord} , яка пов'язана з впорядкуванням парамагнітних центрів у кристалі:

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

Незалежна складова χ^{ind} , для кожного зразка НК, визначалася екстраполяцією експериментальної залежності $\chi(H)$ в область магнітного поля $\sim 6\text{кЕ}$, у якому магнітна сприйнятливості виходить на насичення (рис. 4).

Виділивши з $\chi(H)$ значення незалежної від магнітного поля складової χ^{ind} одержимо наступні залежності для $\chi^{ord}(H)$ (рис. 5).

На основі вище наведених міркувань побудовано залежності намагніченості досліджених зразків від напруженості магнітного поля $I(H)$. Результати приведено на рис. 6. Як видно з рисунку в області великих полів $I_{\text{пит}}(H)$ виходить на

насичення $I_{\text{пит}}^s$. Враховуючи, що
 $I^s = I_{\text{пит}}^s \cdot \rho = g\mu_B N (\rho - \text{густина зразка, } g - g\text{-фактор, } \mu_B - \text{магнетон Бора, } N - \text{концентрація парамagnetних центрів}), \text{ можна оцінити}$
 концентрацію парамagnetних центрів у цих кристалах.

концентрацію парамagnetних центрів у цих кристалах.

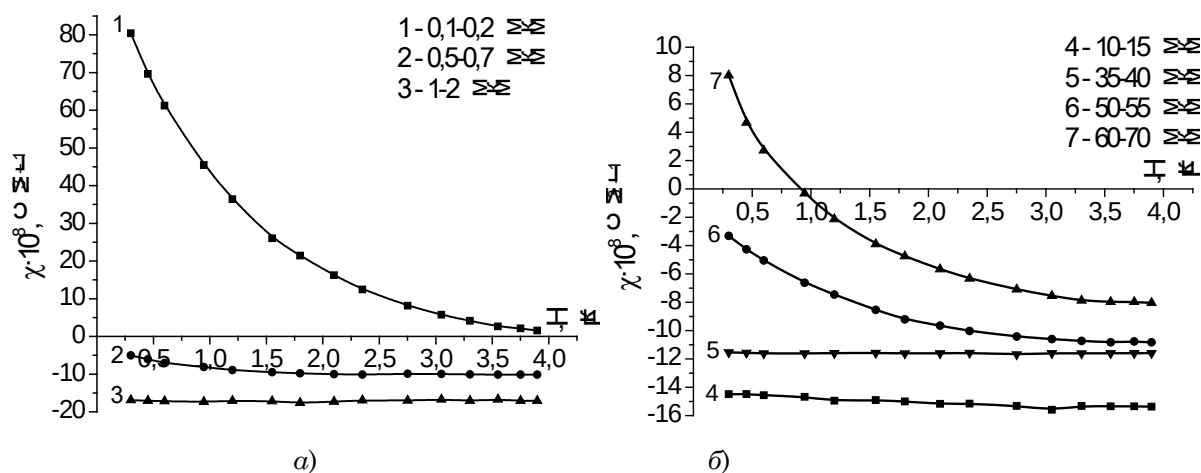


Рисунок 3. Залежності магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ від напруженості зовнішнього магнітного поля: а) субмікронні; б) субміліметрові

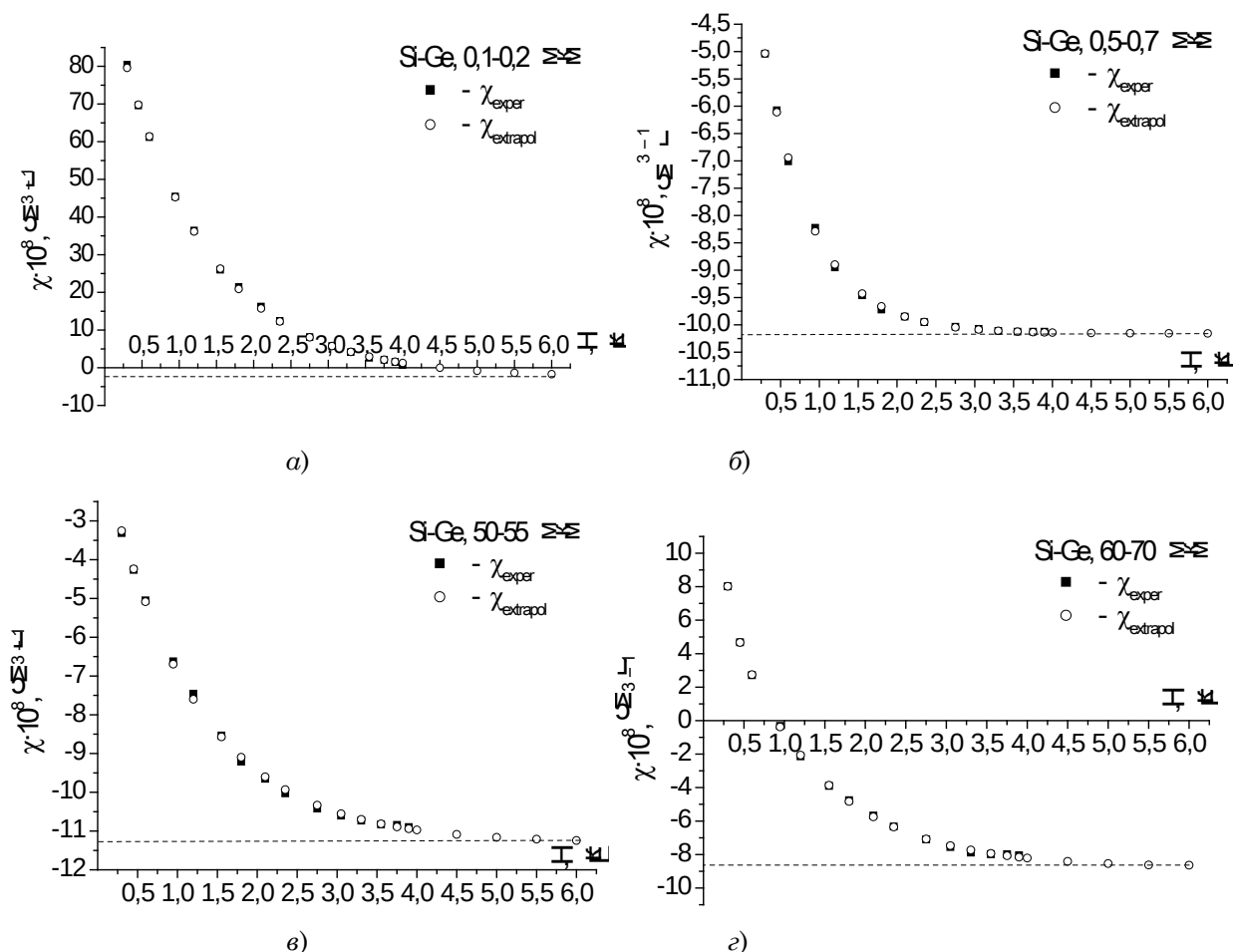
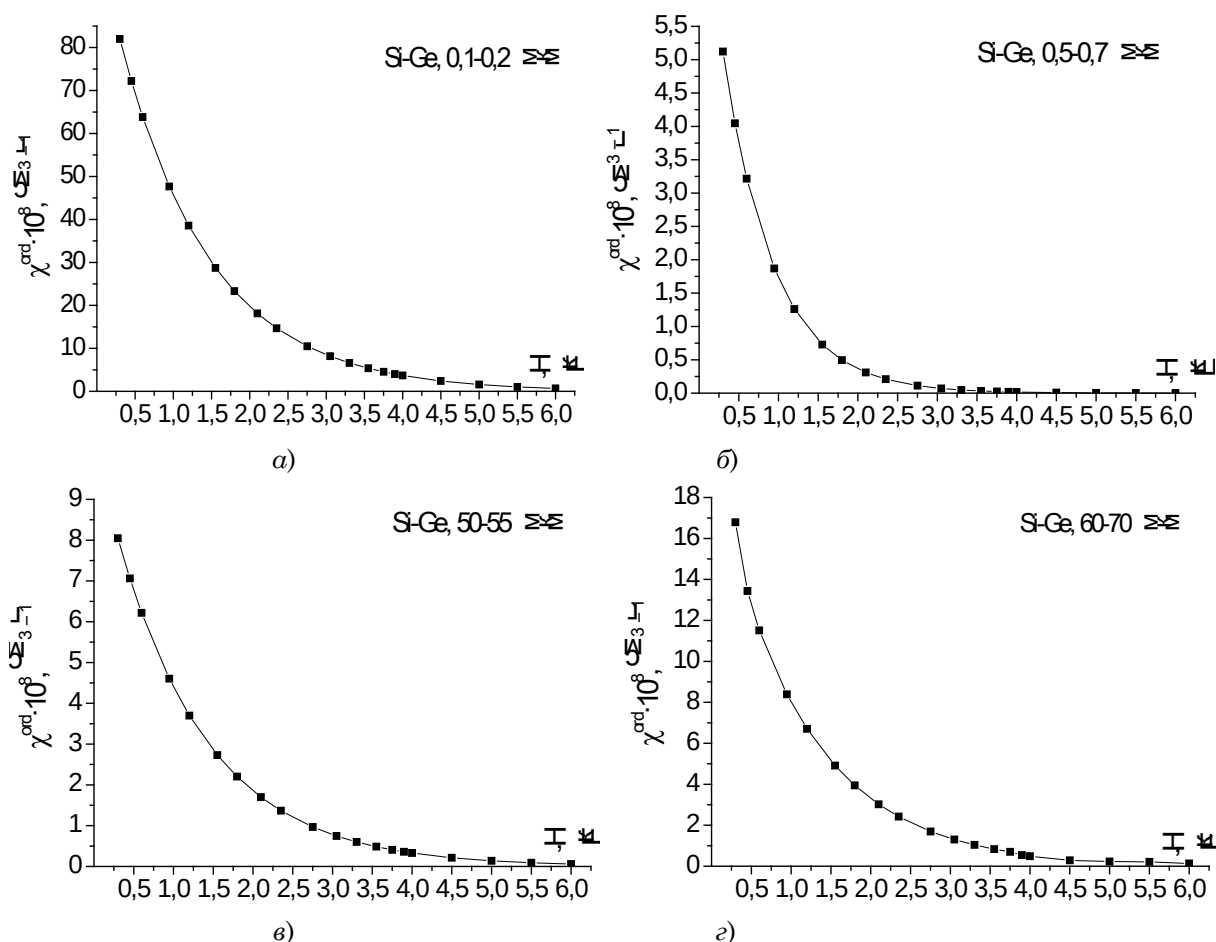
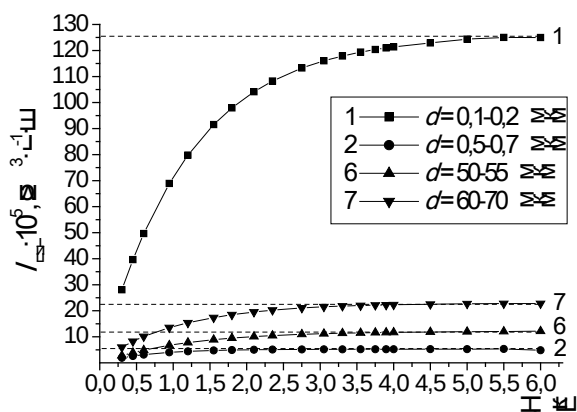


Рисунок 4. Екстраполяція експериментальних залежностей $\chi(H)$ ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ до 6 кЕ

Рисунок 5. Польові залежності складової χ^{ord} ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ Рисунок 6. Залежності намагніченості від напруженості магнітного поля НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Слід зауважити, що оскільки субмікронні ниткоподібні кристали складаються з монокристалічного ядра і нанопористої оболонки, то при оцінюванні концентрації парамагнітних центрів додатково розраховувалася їх густина (для НК діаметрами 0,1-3 мкм $\rho \approx 1,3 \text{ г/см}^3$; для НК діаметрами 10-80 мкм $\rho \approx 2,2 \text{ г/см}^3$). Одержані значення концентрацій приведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Обчислені параметри НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

N_0 з/П	d , мкм	$I_{\text{шт}}^s \cdot 10^5$, $\text{см}^3 \cdot \text{Г}^{-1} \cdot \text{Е}$	N , см^{-3}
1	0,1-0,2	125,7	$8,8 \cdot 10^{16}$
2	0,5-0,7	5,6	$4,0 \cdot 10^{15}$
6	50-55	12,3	$1,5 \cdot 10^{16}$
7	60-70	23,1	$2,9 \cdot 10^{16}$

Розглянемо МС субмікронних кристалів ($d < 1 \text{ мкм}$) (рис. 3, криві 1, 2). Вони є природними гетероструктурами, які складаються з центральної частини – монокристалічного ядра та нанопористої оболонки [14]. Структура оболонки подібна до структури пористого кремнію. На це вказує люмінесценція у видимій області, виявлена як у пористому кремнію, так і в субмікронних НК Si. Вважаємо, що саме пориста оболонка відповідає за специфічну поведінку МС субмікронних НК. Виходячи з цього, виникла необхідність дослідити МС пористого кремнію. Одержані результати приведено на рис. 7.

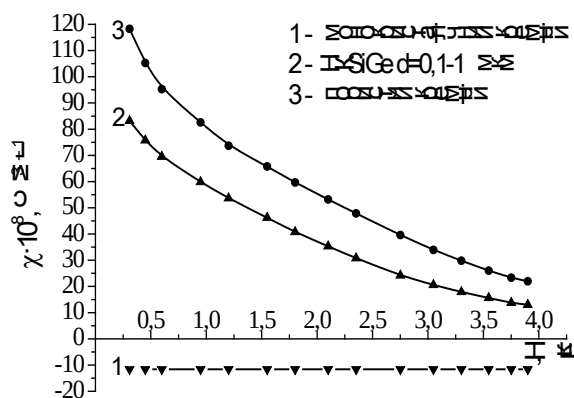


Рисунок 7. Залежність магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля пористого кремнію

Як бачимо магнітна сприйнятливості пористого кремнію є парамагнітною і сильно залежить від напруженості магнітного поля та є близькою до МС субмікронних НК розмірами 0,1-0,2 мкм. Експериментально встановлено, що наявність на поверхні об'ємного зразка кремнію пористої оболонки, також приводить до зменшення діамagnetизму і появи нелінійних залежностей $\chi(H)$ (рис. 8). Експеримент проводився на монокристалах кремнію КЕФ-4,5. Пориста поверхня утворювалась травленням при пропусканні струму густиною 70 мА/см². Крива 1 відображає зразок тривалістю травлення 2 год., крива 2 – 3 год. Як видно, із збільшенням пористої поверхні ефект посилюється (рис. 8, крива 2).

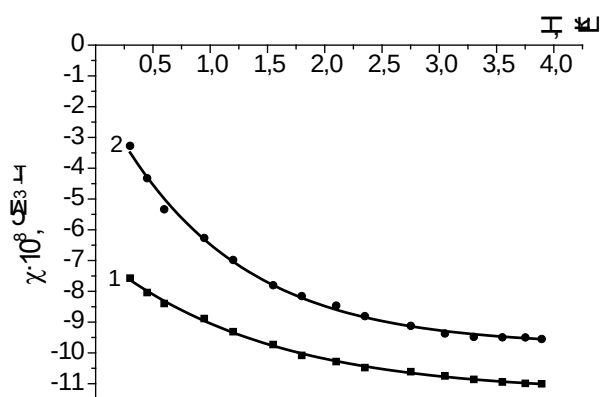


Рисунок 8. Залежність магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля монокристалічного кремнію з пористою поверхнею

Магнітна сприйнятливості субміліметрових кристалів розмірами більше 40 мкм, які є однорідними монокристалами, пояснюються

вмістом домішок, які потрапляють у кристал під час його росту.

З електрофізичних досліджень НК відомо [16], що зі збільшенням діаметру кристалів, в них зростає концентрація парамагнітної домішки – ініціатора росту – платини ($\chi(Pt) = +110 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$) – до 10^{17} - 10^{18} см^{-3} , що може перевищувати рівноважне значення платини в кремнії $N_{\text{рівн.}} \approx 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. З іншої сторони, при високому вмісті платини утворюються макропреципітати SiPt, що приводить до значних механічних напружень, внаслідок чого на межі поділу преципітатів із кремнієвою матрицею утворюються крайові дислокації (*D центри*) з обірваними зв'язками, які є парамагнітними центрами. Польові залежності пояснюються впорядкуванням електронних спінів на дислокаційних структурах. Аналогічне явище автори [17] спостерігали на кристалах Si, легованих гадолінієм.

Ще однією причиною зменшення діамagnetизму і появи польових залежностей $\chi(H)$ може бути те, що в міру збільшення діаметрів НК погіршується структура поверхні. Огранка стає більш чітко вираженою, ступені росту більш рельєфними, погіршується відбиваюча здатність поверхні. Висота сходинок росту великих НК діаметром 70-80 мкм і більше може досягати кількох мікрометрів. На поверхні НК в процесі росту крім сходинок росту можуть утворюватись й інші дефекти. Одні з них спостерігаються візуально в оптичному мікроскопі у вигляді яскраво виражених одиничних порушень поперечного перерізу кристалу. Інші одиничні дефекти поверхні НК виявляються лише після зовнішніх впливів, наприклад, за більш швидким травленням зразка в локальних ділянках. У деяких кристалах спостерігається багато локальних витравлень у вигляді шорсткості поверхні, іноді співрозмірної з товщиною грані НК. Крім того, на поверхні деяких кристалів спостерігаються або плоскодонні, або дислокаційні ямки травлення чи їх сукупність. Поверхневі дефекти, як правило, зумовлені локальними змінами умов росту.

Магнітна сприйнятливості НК діаметрами в діапазоні 1-20 мкм виявилася більшою МС об'ємного матеріалу. Це може бути пов'язане із вмістом домішок у кристалах. При

зменшенні діаметрів від 50 мкм до 10 мкм, у них зростає концентрація бору від 10^{16} - 10^{17} до $2 \cdot 10^{19}$ см⁻³ [16], МС якого діамагнітна ($\chi(B) = -70 \cdot 10^{-8}$ см³г⁻¹). Проте, згідно [18] зростання концентрації бору в кремнієвих зразках до $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ практично не впливає на зміну МС кристалів при кімнатній температурі. Отже, виявлене зростання діамагнетизму зразків у порівнянні з об'ємним матеріалом (більше ніж на 40%, як це слідує з експерименту) неможливо пояснити наявними домішками платини і бору.

Як було зазначено, на ниткоподібних кристалах виявлено ряд розмірних ефектів: при зменшенні діаметру субмікронних НК має місце зменшення параметру ґратки і зміщення краю оптичного поглинання в бік вищих енергій [10, 11], немонотонна зміна швидкості росту та питомого опору [19, 20]. Виходячи з цього допускаємо, що виявлене зростання діамагнетизму є проявом розмірного ефекту та потребує подальшого дослідження.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що поведінка магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si_{0,97}Ge_{0,03} різного діаметру істотно відрізняється від магнітної сприйнятливості об'ємного матеріалу, для якого $\chi \approx -11 \cdot 10^{-8}$ см³/г і не залежить від напруженості магнітного поля.

У субмікронних кристалів зі зменшенням їх діаметрів від 2-1 мкм до 0,1 мкм діамагнетизм зменшується, і з'являються нелінійності залежностей магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля. Це пояснюється тим, що субмікронні кристали складаються з монокристалічного ядра та нанопористої оболонки. Оскільки пориста оболонка містить обірвані зв'язки, які є парамагнітними центрами, і її відносні розміри зростають зі зменшенням діаметру кристалів, то це зумовлює зростання парамагнетизму субмікронних НК. Виявлені нелінійності залежності $\chi(H)$ пояснюються наявністю магнітного впорядкування парамагнітних центрів.

У випадку субміліметрових кристалів, зі збільшенням розмірів від до 40 мкм до 80-100 мкм зменшується діамагнетизм і зростає

нелінійність залежності $\chi(H)$. Перше можна пояснити зростанням концентрації парамагнітної домішки платини, а також, ймовірно, утворенням макропреципітатів SiPt, що приводить до значних механічних напружень, внаслідок чого на межі поділу преципітатів із кремнієвою матрицею утворюються крайові дислокації з обірваними зв'язками, які є парамагнітними центрами. Друге – впорядкуванням електронних спінів на дислокаційних структурах.

На ниткоподібних кристалах Si_{0,97}Ge_{0,03}, діаметрами в діапазоні 2-15 мкм, виявлено діамагнетизм, який на 40-45% більший від діамагнетизму об'ємних матеріалів, що може бути проявом розмірного ефекту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е.И. Гиваргизов. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
- [2] Baitsar R., Voronin V., Krasnogenov E., Bogdanova N. Mechanical sensors based on Si-Ge whiskers // Sensors and Actuators A 30, 1992. – P.175.
- [3] Voronin V., Maryamova I., Zaganyach Y., Karetnikova E., Kuttrakov A. Silicon whiskers for mechanical sensors // Sensors and Actuators. – 1992. – Vol. A30. – P.27-33.
- [4] Марьямова И.И., Гортинская И.Д., Яцук Ю.С. Исследование тензометрических характеристик нитевидных монокристаллов германия при низких температурах. // Физическая электроника. Респ. межвед. науч.-техн. сборник. Львов: Вища школа. – 1983. – №32. – С.78-82.
- [5] Дружинин А.О., Лавицька О.М., Марьямова И.И., Павловський І.В. Дослідження п'єзоопору мікрокристалів Si і Ge при криогенних температурах поблизу переходу метал-напівпровідник для створення сенсорів. // Фотоелектроніка. Межвед. науч.-техн. сборник. Одесса: Астропринт. – 2003, №12. – С.80-84.
- [6] Maryamova I., Druzhinin A., Lavitska E., Hortynska I., Yatzuk Y. Low temperature semiconductor mechanical sensors. //Sensors and Actuators. – 2000. – Vol.A85. – P.153-157.
- [7] Druzhinin A.A., Maryamova I.I., Kuttrakov O.P., Pavlovsky I.V. Silicon microcrystals with high piezoresistance at cryogenic temperatures for sensors application. // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – 2004. – № 1, С. 69-77.

- [8] Baitsar R.I., Kurylo I.V., Varshava S.S., Ostrovskii I.P. Mechanical properties of silicon-germanium alloy whiskers // *Functional materials*. – 2001. – V.8, N2. – P. 398-400.
- [9] Климовская А.И., Островский И.П., Байцар Р.И. Рентгенометрическое исследование субмикронных нитевидных кристаллов кремния n-типа. // *Изв. РАН, Сер. физ.* – 1993. – Т.57, №11. – С.210-213.
- [10] Gule E.G., Rudko G.Yu., Klimovskaya A.I., Valakh M.Ya. and Ostrovskii I.P. Visible light emission from free-standing filament crystals of silicon // *Phys. Stat. Solid.* – 1997, V. 161. – P.565.
- [11] Voronin V.A., Maryamova I.L, Ostrovskaya A.S. Morphology and structure specialties of semiconductor whiskers grown by CVD-method // *Cryst. Prop. and Prepar.* – 1991. – V. 36-38. – P. 340-348.
- [12] Пат. 77284 Україна, МПКG01R 33/16. Пристрій для вимірювання магнітної сприйнятливості матеріалів / В.М. Цмоць, І.С. Паньків, Л.І. Паньків, Ю.В. Павловський, В.В. Петренко, Т.С. Кавецький, Д.В. Лабовка, М.М. Лучкевич, Р.В. Охримович, В.П. Салань, М.В. Цюпер. – 20041008650; заявл. 25.10.2004; опубл. 15.11.2006, Бюл. №11.
- [13] Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик. – М.: Вид-во «Наука», 1985. – 350 с.
- [14] Klimovskaya A.I., Prokopenko I.V., Ostrovskii I.P. Wire-like submicron crystal as a natural heterostructure // *J. Phys: Condens.Matter*. – 2001. – V.13. – P. 5923.
- [15] Климовская А.И., Островский И.П. Спектроскопія ниткоподібних кристалів кремнію / Тези доповідей науково-практичної конференції, присвяченої 40-річчю фізичного факультету Львівського державного університету ім. І.Франка. Львів. – 1996. – С. 98.
- [16] Klimovskaya A.I., Ostrovskii I.P., Ostrovskaya A.S. Influence of growth conditions on morphology, composition, and electrical properties of n-Si wires// *Phys. Stat. Sol. A*, – 1996. – V.153. – P.465-472.
- [17] Новиков М.М., Цмоць В.М., Івасів З.Ф., Заяць Я.Л., Штим В.С. Детектування неростових дислокацій у монокристалічному кремнії методом вимірювання магнітної сприйнятливості // *УФЖ*. – 1996. – Т. 41, №11-12. – С. 1127-1130.
- [18] Sarachik M.P., He D.R., Li W., Levy M., Brooks J.S. Magnetic properties of boron-doped silicon // *Phys.Rev.B*, 1985. – Vol. 31, №3. – P. 1469-1477.
- [19] Щетинин А. А., Козенков О. Д., Гиляровский А. В., Попова Е. Е. Модель аксиального роста нитевидных кристаллов в открытой системе Si-H-Cl // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. – 1989. – Т. 25, № 8. – С. 1237-1239.
- [20] Дружинін А.О., Варшава С.С., Островський І.П., Лях Н.С., Матвієнко С.М. Вирощування ниткоподібних кристалів Si-Ge<Zn> в закритій бромідній системі // *Вісник НУ «Львівська політехніка» Електроніка*. – 2004. – № 531. – С. 75-84.