

А. О. Дружинін, І. П. Островський, Ю. М. Ховерко, Н. І. Кучерепа
Національний університет “Львівська політехніка”

МАГНІТООПІР ТА НАМАГНІЧЕНІСТЬ КРЕМНІЄВИХ МІКРОСТРУКТУР ЗА НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР

© Дружинін А. О., Островський І. П., Ховерко Ю. М., Кучерепа Н. І., 2018

Досліджено особливості перенесення носіїв заряду мікрокристалів кремнію, легованих бором до концентрацій, які відповідають переходу метал-діелектрик, та нікелем, що міститься у приповерхневій області кристала. Досліджено магнітні властивості до 4 кОе та магнітоопір ниткоподібних мікрокристалів кремнію під дією магнітних полів до 14 Тл за температур 4,2 К. Детально проаналізовано результати теоретичних досліджень магнітних та магнітотранспортних властивостей Si<B, Ni>. Встановлено квадратичний характер залежності коефіцієнта від’ємного магнітоопору від намагніченості в ниткоподібних мікрокристалах кремнію.

Ключові слова: мікрокристали кремнію, магнітотранспортні властивості Si<B,Ni>.

A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, N. Kucherepa
Lviv Polytechnic National University

MAGNETORESISTANCE AND MAGNETIZATION OF SILICON MICROSTRUCTURES AT LOW TEMPERATURES

© Druzhinin A., Ostrovskii I., Khoverko Yu., Kucherepa N., 2018

Investigation of diluted semiconductors in the field of magnetoelectronics opens a possibility to design high sensitive sensors of a magnetic field. On the other hand, study of device performances in hard conditions, namely at cryogenic temperatures, including the temperatures of liquid helium, is an important problem. In this work, considerable attention is paid to establishing the relationship between magnetic and magneto-transport properties of silicon microcrystals doped with nickel and boron to concentrations in the vicinity of the metal-dielectric phase transition, which is important in the development of magnetic field sensors, spin valves, etc. The peculiarities of charge carrier's transfer in silicon microcrystals doped with nickel impurities, located in the near-surface area of the crystal, are investigated.

The magnetization of up to 0.4 T and the magnetoresistance of silicon microcrystals under the action of magnetic fields up to 14 T in the low temperature range down to 4.2 K were studied. A detailed analysis of the results of theoretical studies of magnetic and magnetic transport properties of Si <B, Ni> whiskers was carried out. The quadratic nature of the dependence of the negative magnetoresistance on the magnetization in silicon microcrystals is established for the magnetization exceeding $5 \cdot 10^5$ A/m. However, for small values of magnetization up to $5 \cdot 10^5$ A / m, the quadratic dependence of the magnetoresistance on the magnetization is violated, which is connected with the hopping mechanism of carrier transport over one occupied impurity levels. The coefficient of proportionality between the magneto-resistance and the magnetization of the crystals increases if the impurity concentration increases, approaching the metal-dielectric transition, and at temperature decrease. The

maximum value of the negative magnetoresistance coefficient for the investigated Si <B, Ni> samples is about 10 %, corresponding to the magnetization of the sample, equal to $6.53 \cdot 10^5$ A/m. It was established that the reason of the low-temperature transfer of charge carriers for silicon microcrystals doped by a boron and nickel impurities to the concentration corresponding to the metal-dielectric transition is the polarization hopping conductivity in the field of magnetic impurity. The large magnitudes of the negative magnetoresistance correspond to the hopping conductivity of charge carriers by twice occupied admixture states. It was established that the introduction of a magnetic impurity could affect the electromagnetic properties of the crystal associated with the transport of charge carriers by hopping tunneling in the near-surface zone. The results of low-temperature properties of silicon microcrystals doped with boron and nickel can form the basis of the development of sensitive sensors of a magnetic field with a magnetoresistive principle of operation, including multifunctional sensors.

Key words: silicon microcrystals; magnetic transport properties of Si <B, Ni>.

Вступ

Дослідження в області магнітоелектроніки інтенсивно розвиваються впродовж останніх років через унікальні потенційні можливості пристроїв, розроблених в цьому напрямку [1]. У спінтроніці вже є численні досягнення на основі металів [2], тоді як спінтроніка на базі напівпровідників все ще перебуває на стадії розроблення. Проведено ґрунтовні теоретичні та експериментальні дослідження з метою вивчення спінової релаксації в напівпровідниках. Вивчено різноманітні сполуки типів A3-B5 і A2-B6 [3-5]. Автори статті [6] досліджували феромагнетизм у Mn+Si нанодротах за кімнатної температури. З іншого боку, в ниткоподібних кристалах спостерігаються цікаві магнітні властивості, пов'язані з утворенням суперпарамагнітних кластерів субмікронного діаметра [7]. Відомо також, що в мікрочастинках існує розмірна залежність магнітної сприйнятливості [8], відмінна від тієї, що спостерігається в об'ємних зразках. У роботі [9] автори повідомляють про нові спінзалежні електронні властивості нанодротів H-Si.

Використовуючи інформацію про залежність спіна частинки від кристалічних особливостей напівпровідника, можна створити умови, за яких магнітні домішки впливатимуть на рух носіїв заряду в кристалі. Попередні роботи [10] вказують на цікаві особливості, притаманні ниткоподібним кристалом кремнію, легованим до концентрацій поблизу переходу метал-діелектрик (ПМД) та з введеними домішками магнітних матеріалів. Автори роботи [11] досліджували вирощування і легування нанодротів, показуючи, що концентрація Ni доволі висока на поверхні нанодротів, як і в об'ємних кристалах [12], де і реалізується приповерхнева провідність. Окрім цього, в роботі [12] під час низькотемпературних досліджень вперше спостерігався ефект від'ємного магнетоопору в субмікронних зразках на основі кремнію у слабких магнітних полях.

Беручи до уваги можливість об'єднання інформації про заряджені частинки та спінові ступені свободи, розбавлені магнетиками напівпровідники – дуже перспективні нові матеріали в області спінтроніки. У них проявляються сильні магнітотранспортні ефекти, зокрема гігантський магнітоопір [13, 14]. Багато експериментальних робіт стосуються германію [15] та кремнію [16, 17].

Однак взаємозв'язок між магнітними та магнітотранспортними властивостями таких структур досліджено недостатньо, що важливо під час розроблення сенсорів магнітного поля, спінових вентилів тощо.

Тому мета цієї роботи полягала у вивченні намагніченості, магнітоопору та встановленні зв'язку між магнітними та магнітотранспортними властивостями ниткоподібних кристалів Si, легованих домішкою бору до концентрацій поблизу переходу “метал-діелектрик” та домішкою нікелю, за температури 4,2 К у магнітних полях до 14 Тл.

Методика експерименту

Ниткоподібні кристали (НК) Si вирощували методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній системі [18]. У кварцову трубу завантажували вихідний матеріал (кремній), ініціатор росту (золото), легуючу домішку (бор) і транспортувальний агент (бром). Температура зони випаровування та зони кристалізації становила відповідно 1000 °С та 700–800 °С.

Здійснено осадження плівки нікелю на поверхню ниткоподібних мікрокристалів кремнію [12]. Вважається, що відпал, який проводили надалі за температури 560 °С, дав змогу атомам нікелю дифундувати вглиб кристала в конкретно заданих місцях, тим самим створюючи профільні зони домішки, які, з одного боку, дозволили утворити омичні контакти до товщі кристала, а з іншого – зони, які можуть поляризувати навколишні домішки в товщі кристала, що перебувають під впливом магнітного поля

Для досліджень ниткоподібні кристали кремнію відбирали так, щоб концентрація акцепторної домішки (бору) відповідала як діелектричному, так і металевому боку переходу “метал–діелектрик”, зважаючи на те, що для кремнію, легovanого бором, критична концентрація переходу “метал–діелектрик” становить $N_c=5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В таблиці наведено основні параметри досліджуваних ниткоподібних мікрокристалів кремнію.

Параметри досліджуваних мікрокристалів кремнію

Концентрація бору, см^{-3}	Питомий опір ($T=300 \text{ K}$), Ом·см	Ступінь наближення до ПМД	Діаметр кристалів, мкм
$1 \cdot 10^{19}$	0,0055–0,006	Область металевої провідності	60-100
$7 \cdot 10^{18}$	0,008–0,009	Металева область ПМД	
$5,5 \cdot 10^{18}$	0,0095–0,011	Поблизу ПМД з металевого боку	
$3 \cdot 10^{18}$	0,013–0,0135	Поблизу ПМД з діелектричного боку	
$8 \cdot 10^{17}$	0,020–0,025	Діелектрична область ПМД	

Дослідження поведінки магнітоопору мікроструктур кремнію за температур 4,2 К під дією сильних магнітних полів до 14 Тл здійснено в Інституті низьких температур та структурних досліджень (м. Вроцлав, Польща). Досліджувані зразки розміщували на спеціальній вставці в гелієвий кріостат типу ГКОП, де відбувалось їхнє охолодження до температур 4,2 К. До кімнатних температур зразки нагрівали за допомогою спеціальної вставки з нагрівачем із біфілярного дроту, намотаного на корпус вставки. Стабілізований електричний струм 1–100 мкА у вимірювальній схемі задавали джерелом струму Keithley-224 залежно від опору досліджуваних зразків. Електричну напругу на контактах зразків, вихідний сигнал термопари та сенсора магнітного поля вимірювали цифровими вольтметрами Keithley-199 та Keithley-2000 з точністю до 1 мкВ із одночасною автоматичною реєстрацією показів через паралельний порт персонального комп’ютера та їх візуалізацією на екрані монітора і запису масиву даних у файли. Для дослідження властивостей мікроструктур кремнію у магнітних полях до 14 Тл використано спеціальну методику, яка уможливило вимірювання магнітоопору за різних фіксованих температур в інтервалі від 4,2 до 300 К. Вимірювання польових залежностей магнітоопору здійснено в інтервалі магнітних полів 0–14 Тл за температури 4,2 К. Магнітне поле створювали за допомогою біттерівського магніта з індукцією до 14 Тл та часом розгортки по полю 1,75 Тл/хв та 3,5 Тл/хв відповідно за температури скрапленого гелію.

Фіксовану температуру вставки кріостата задавали за допомогою спеціальної системи регулювання температур кріостата. Як термочутливий елемент термоконтролера використовували терморезистор, що в кріостаті забезпечує стабілізацію температури не гірше за 0,5 °С протягом 20 хв.

Магнітну сприйнятливість зразків вимірювали, використовуючи SQUID [9] у магнітних полях до 4 кЕ у діапазоні температур 4,2–300 К.

Результати експерименту та їх аналіз

На рис. 1 зображено відносну зміну магнітоопору в поперечному напрямку стосовно напрямку магнітного поля за температури 4,2 К.

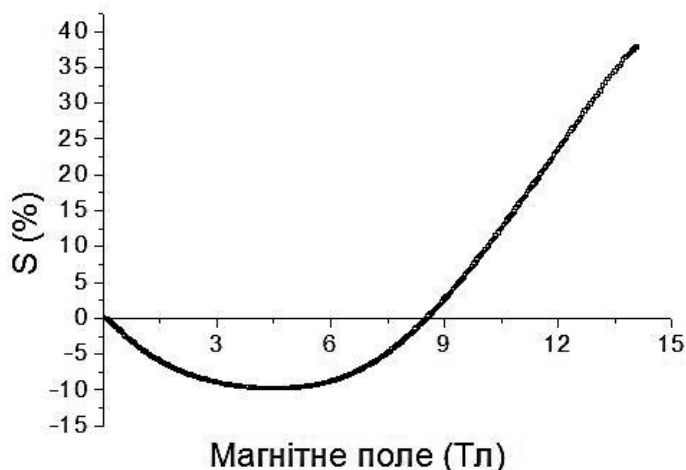


Рис. 1. Магнітоопір легованих мікрокристалів кремнію з діелектричного боку переходу “метал–діелектрик” ($N_B < 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) за температури 4,2 К

Результати досліджень магнітних властивостей ниткоподібних мікрокристалів Si<B, Ni > подано на рис. 2, а, б.

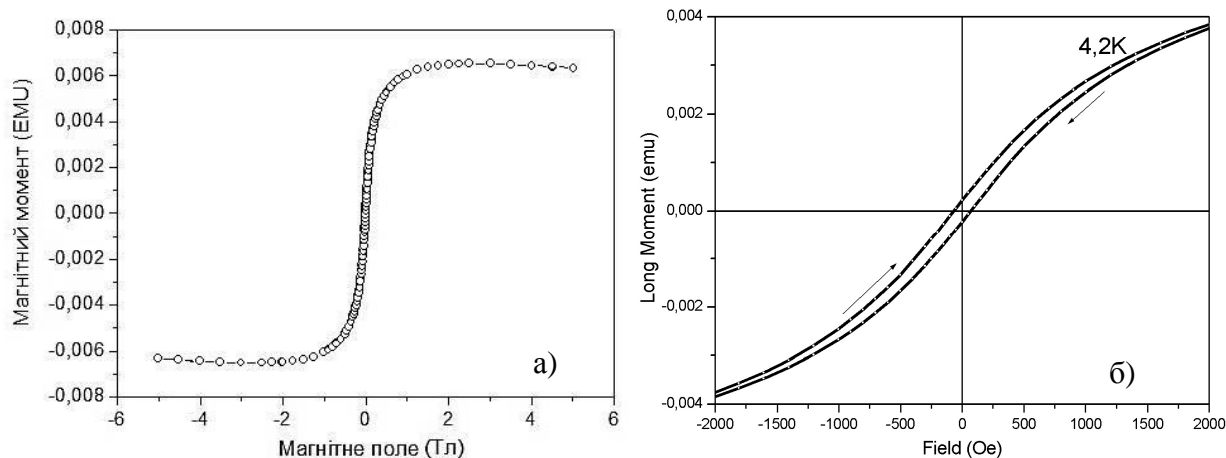


Рис. 2. Польова залежність намагніченості мікрокристалів кремнію, легованого нікелем, за температури 4,2 К

Гістерезис намагніченості з найбільшою коерцитивною силою виникає за температур скрапленого гелію, в тому ж інтервалі, де раніше [19] спостерігалось явище стрибкоподібної зміни магнітоопору. Аналізуючи результати досліджень магнітних властивостей ниткоподібних мікрокристалів кремнію, можна припустити, що існування гістерезису магнітного моменту відбувається внаслідок орієнтування всіх спінів по полю та утворення провідних каналів для руху носіїв заряду.

Петля гістерезису (рис. 2, б) вказує на наявність достатньої кількості магнітної домішки, що впливає на магнітотранспортні властивості кристала. Очевидно, що наявність магнітної домішки

істотно впливає на локалізовані дірки, в яких реалізується стрибова провідність. Підтверджено, що домінуючу роль у магнітотранспортних властивостях кристалів відіграє наявність магнітної домішки, оскільки її введення майже на порядок збільшило абсолютне значення магнітоопору. Варто зауважити, що температурна залежність питомого опору в таких зразках дуже мала за різкої температурної залежності коефіцієнта магнітоопору [20]. Цей факт свідчить про те, що розсіювання приводить до від'ємного магнітоопору і не робить вагомому внеску до величини питомого опору.

У цих зразках магнітні іони відіграють дуже важливу роль у розсіюванні провідних дірок, що показано теоретично у [21]: питомий опір n-Ge повинен зменшуватися у співвідношенні до квадрата намагніченості магнітних іонів у слабкому магнітному полі.

Отже, коефіцієнт магнітоопору S , наближено як

$$S = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta r}{rH^2} \right) \quad (1)$$

є величиною, що пропорційна до квадрата магнітної сприйнятливості іонів χ :

$$(-S)^{1/2} = \frac{Z}{T - q} \quad (2)$$

Цей факт впливає з припущення, що всередині домішки існує масив магнітних носіїв заряду з антиферромагнітною взаємодією, а від'ємний магнітоопір є результатом намагніченості цих носіїв і переходу системи у ферромагнітний стан. Припущення [21] вказують на те, що частина домішкових носіїв може володіти локалізованими магнітними моментами. Взаємодія між локалізованими моментами та дірками провідності і є причиною виникнення від'ємного магнітоопору, що добре узгоджується з експериментом та результатами праць [22, 12].

Відносна зміна питомого опору, викликана взаємодією між провідними дірками та спіновою системою у слабкому магнітному полі, описується квадратичною функцією від намагніченості.

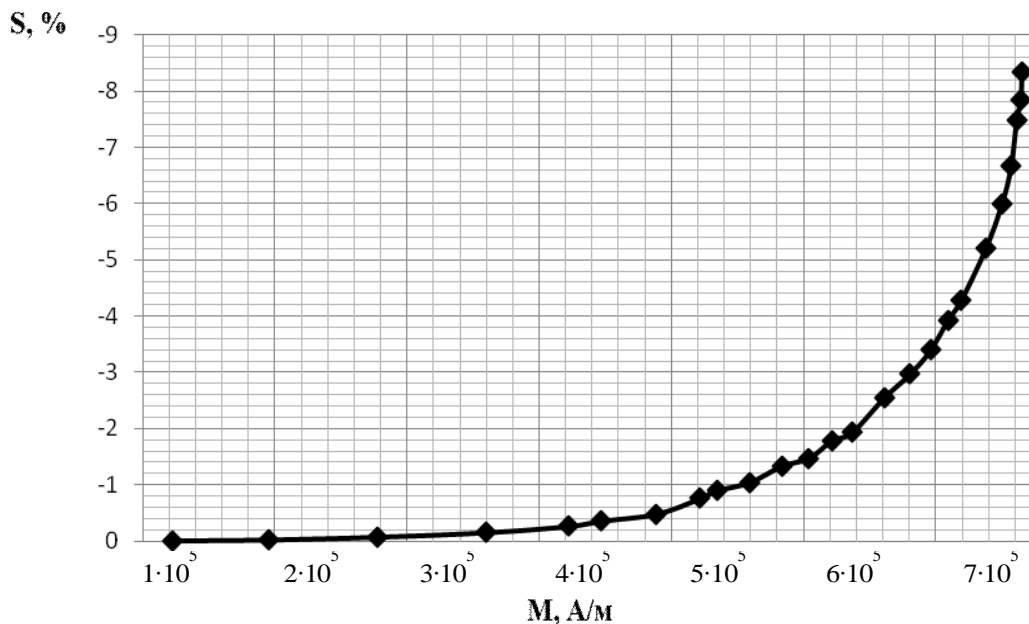


Рис. 3. Параболічна залежність коефіцієнта від'ємного магнітоопору від намагніченості в ниткоподібних мікрочисталах $Si_{1-x}B_x$, $T=4,2$ K

Проаналізувавши результати магнітотранспортних досліджень, коефіцієнт магнітоопору S , можна подати у вигляді:

$$S = ac_l^2 \quad (3)$$

Якщо система спінів володіє антиферомагнітним значенням C_l , то, відповідно до закону Кюрі–Вейса коефіцієнт магнітоопору S матиме вигляд:

$$S = a \frac{C_l}{(T - q)^2} \quad (4)$$

З урахуванням того, що змінна S також підпорядковується закону Кюрі–Вейса, а a є незалежною константою від температури, ζ можна подати як:

$$z = (-a)^{1/2} C_l \quad (5)$$

Знак a повинен бути від'ємним, якщо знехтувати поляризацією провідних носіїв заряду [21, 23] і зіставити це зі спостереженим від'ємним магнітоопором. На основі виконаних розрахунків, беручи до уваги дані низькотемпературних досліджень магнітоопору, намагніченості та дані праці [22], встановлено квадратичний характер зв'язку між від'ємним магнітоопором та намагніченістю (рис. 3) у ниткоподібних мікрокристалах Si<B, Ni> за магнітних полів до 14 Тл за температури 4,2 К.

Результати досліджень кремнію р-типу, легованого бором та нікелем, дають підстави сформулювати декілька суджень та практичних рекомендацій [24, 25]: 1) дослідження магніто-транспортних характеристик мікрокристалів кремнію, легованих бором та нікелем за низьких температур, можна проводити, використовуючи значно ширший інструментарій, зважаючи на встановлені закономірності квадратичного зв'язку між від'ємним магнітоопором та намагніченістю; 2) коефіцієнт пропорційності між магнітоопором та намагніченістю кристалів зростає, якщо збільшується домішкова концентрація, наближаючись до переходу метал-діелектрик, а температура стає нижчою; 3) результати низькотемпературних властивостей мікрокристалів кремнію, легованих бором та нікелем, можна покласти в основу розроблення надчутливих сенсорів магнітного поля з терморезистивним принципом дії, зокрема багатофункційних.

Висновки

Отже, в результаті низькотемпературних досліджень магнітних та магнітотранспортних властивостей мікрокристалів кремнію, легованих домішками бору та нікелю, виявлено квадратичний характер залежності від'ємного магнітоопору від намагніченості в ниткоподібних мікрокристалічних зразках Si<B, Ni>. Максимальне значення коефіцієнта від'ємного магнітоопору для досліджуваних ниткоподібних зразків Si<B, Ni> становить $-9,84364\%$, що відповідає намагніченості зразка, яка дорівнює $6,53 \cdot 10^5$ А/м.

Дослідження ниткоподібних мікрокристалів Si<B, Ni> вказують на їх перспективність у використанні як чутливих елементів сенсорів магнітного поля. Встановлення параболічного зв'язку магнітоопору з намагніченістю у ниткоподібних мікрокристалах Si<B, Ni> також дає змогу розширити сферу застосування розбавлених магнетиків на основі Si. В перспективі ці матеріали можна використати для розроблення надчутливих сенсорів магнітного поля тощо.

1. Fert A., *The present and the future of spintronics*, *Thin Solid Films* 517(2008). 2. Zutic I., Fabian J., and Das Sarma S. *Spintronics: Fundamentals and applications*, *Rev. Mod. Phys.* 76(2004). 3. Wu M. W., J. H. Jiang, and M. Q. Weng, *Spin dynamics in semiconductors*, *Physics Reports* 493(2010). 4. Kamra A., B. Ghosh and T. K. Ghosh, *Spin relaxation due to electron-electron magnetic interaction in high Lande g-factor semiconductors*, *J. Appl. Phys.* 108(2010). 5. Sanchez D., C. Gould, G. Schmidt and L. W. Molenkamp, *Spin-tunneling devices*, *IEEE Trans. Electron Devices* 54(2007). 6. Wu H. W., C. J. Tsai, and L. J. Chen. *Room temperature ferromagnetism in Mn+-implanted Si nanowires*. *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007). 7. Druzhinin A. A., Ostrovskii I. P., Khoverko Yu. M., Kogut Iu. R., Nichkalo S. I.,

Warchulska J. K. Magnetic susceptibility of doped Si nanowhiskers // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 12. – P.8690–8693. 8. Druzhinin A. A., I. P. Ostrovskii, Yu. M. Khoverko, K. Rogacki, P. G. Litovchenko, N. T. Pavlovska, Yu. V. Pavlovskyy, Yu. O. Ugrin Magnetic susceptibility and magnetoresistance of neutron-irradiated doped SI whiskers // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 393. – P. 310–315. 9. Durgun E., D. Cakir, N. Akman, and S. Ciraci. Half-metallic silicon nanowires: First- Principles Calculations. *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007). 10. Druzhinin Anatoly, Igor Ostrovskii, Yuriy Khoverko, Sergij Yatsukhnenko Magnetic properties of doped Si<B, Ni> whiskers for spintronics // *Journal of Nano Research*.– 2016.– Vol. 39.– P. 43–54. 11. Liang Wei-Hua, Ding Xue-Cheng, Chu Li-Zhi, Deng Ze-Chao, Guo Jian-Xin, Wu Zhuan-Hua, Wang Ying-Long, First-principles study of electronic and optical properties of Ni-doped silicon nanowires. *Acta Phys. Sin.*, Vol. 592010. 12. Yatsukhnenko S., Druzhinin A., Ostrovskii I., Khoverko Yu., Chernetskiy M. Nanoscale conductive channels in silicon whiskers with nickel impurity // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol. 12:78. 13. Ohno H., H. Munekata, T. Penney, S. von Moln'ar, and L. L. Chang, Magnetotransport properties of p-type (In, Mn) As diluted magnetic III-V semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 68(1992). 14. Ferrand D., J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszyski, S. Kole'snik, T. Dietl, et al., Manipulation with spin ordering in ferromagnetic semiconductors *Phys. Rev. B* 63(2001). 15. Patibandla S., S. Pramanik, S. Bandyopadhyay and G. C. Tepper, Spin relaxation in a germanium nanowire, *J. Appl. Phys.* 100(2006). 16. Tahan C., R. Joynt. Rashba spin-orbit coupling and spin relaxation in silicon quantum wells, *Phys. Rev. B* 71 (2005). 17. Saroj P. Dash, Sandeep Sharma, Ram S. Patel, Michel P. de Jong & Ron Jansen, Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature, *Nature* 462 (2009). 18. Druzhinin A., I. Ostrovskii, Y. Khoverko, R. Koretskii. Strain-induced effects in p-type Si whiskers at low temperatures/ *Materials Science in Semicon. Proc*, Vol. 40, 2015, p. 766–771. 19. Druzhinin A., I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, S. Nichkalo, R. Koretskyy, Iu. Kogut, “Variable-range hopping conductance in Si whiskers / *Phys. Status Solidi A* Vol. 211, No. 2, 2014, pp.504–508. 20. Druzhinin A. A., I. P. Ostrovskii, Yu. M. Khoverko, N. S. Liakh-Kaguj and Iu. R. Kogut, “Strain effect on magnetoresistance of SiGe solid solution whiskers at low temperatures”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 14, No. 1, 2011, pp.18–22. 21. Toyozawa Y.: *J. Phys. Soc. Japan* 17 (1962) 986. 22. Sasaki W. Negative Magnetoresistance in the Impurity Conduction of n-type Germanium// *Journal of Physical Society of Japan*. – 1965. – Vol. 30. – P. 825–833. 23. Matsubara T. and Y. Toyozawa: *Prog. Theoret. Phys.* 26 (1961) 739. 24. Дружинін А. О., Ховерко Ю. М., Кутраков О. П., Корецький Р. М., Яцухненко С. Ю. Чутливий елемент двофункційного сенсора магнітного поля та деформації на основі мікрокристалів Si<B, Ni> // *Технологія и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2017. – №3. – С. 24–29. 25. Yatsukhnenko S., A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, R. Koreckii. Impedance of boron and nickel doped silicon whiskers / <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1460233> (2018).