

ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ Si

А. О. Дружинін^{1,2}, І. П. Островський^{1,2}, Ю. М. Ховерко^{1,2}, Р. М. Корецький¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. Котляревського, 1, Львів, 79013, Україна

²Міжнародна лабораторія сильних магнітних полів та низьких температур,
Вроцлав, Польща

(Отримано 9 лютого 2012 р.; в остаточному вигляді — 4 липня 2012 р.)

Досліджено магнітну сприйнятливості (МС) субмікронних ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\langle\text{B}\rangle$ в діапазоні температур 4.2–300 К за напруженості магнітного поля до 4 кЕ. Установлено, що МС ниткоподібних кристалів відрізняється від МС масивного кремнію: 1) за величиною; 2) за виявленою нелінійністю польових залежностей. Показано, що встановлені зміни ймовірно пояснюються появою магнітного впорядкування обірваних зв'язків у нанопористій оболонці ниткоподібних кристалів субмікронного діаметра.

Ключові слова: ниткоподібні кристали Si, магнітна сприйнятливості, нанопориста оболонка, гістерезис.

PACS number(s): 77.55.df

I. ВСТУП

Дослідження магнітних властивостей ниткоподібних кристалів Si–Ge цікаві як з практичного, так і фундаментального погляду. Насамперед магнітна відповідь цього матеріалу визначає можливість застосування НК в сенсорах різноманітних фізичних величин за впливу зовнішнього магнітного поля. По-друге, вивчення магнітної сприйнятливості (МС) як характеристики матеріалу дають змогу поглибити знання про магнітоопір та електропровідність НК, їхню поведінку при різноманітних зовнішніх впливах, природу та взаємозв'язки цих ефектів тощо. І нарешті, ниткоподібні кристали — це об'єкти, у яких можлива низка квантово-розмірних ефектів. Серед них — зменшення параметра ґратки [2], зсув енергетичних рівнів, виникнення люмінесценції у видимому діапазоні при зменшенні діаметра до розмірів менше від 1 мкм [3], поява розмірної залежності МС НК Si–Ge [4], відмінної від тої, що спостерігається в об'ємних зразках.

Результати вивчення МС об'ємних кристалів р–Si наведено в багатьох працях, зокрема в [5–7]. Автори [5] проводили магнітні дослідження об'ємного Si:B в широкому діапазоні концентрацій домішки, температур і магнітних полів. Магнітну сприйнятливості напружених монокристалів Si та Ge вивчали в [6] і показали, що напруження істотно змінює їхні магнітні властивості. МС кремнієвих [4] та кремній-германієвих [7] НК теж відрізняється від об'ємного матеріалу, однак досі такі дослідження проводили тільки за кімнатних температур.

Метою роботи є вивчити поведінку магнітних властивостей субмікронних НК $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\langle\text{B}\rangle$ в діапазоні температур 4.2–300 К за напруженості магнітного поля до 4 кЕ.

II. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ Si–Ge

А. Методика експерименту

Ниткоподібні кристали Si–Ge вирощували методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній системі [8]. У кварцеву трубу завантажено вихідний матеріал (кремній та германій), ініціатор росту (золото), легуючу домішку (бор) і транспортувальний агент (бром). Температура зони випаровування та зони кристалізації становила відповідно 1000 °С та 700–800 °С. Для дослідження відібрано субмікронні НК квазіциліндричної форми з діаметрами від 0.3–0.9 мкм. Уміст германію в НК твердого розчину Si–Ge контролювали методом мікрозондового аналізу й установили, що він становить 5 ат.%. Досліджували зразки з концентрацією бору $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Оже-спектроскопія та мас-спектральний аналіз не підтвердили наявності домішок із концентрацією вищою, ніж 10^{14} см^{-3} .

Магнітну сприйнятливості зразків вимірювали методом Фарадея [9] в магнітних полях до 4 кЕ в діапазоні температур 4.2–300 К. Особливість вимірювальної установки в тому, що досліджуваний зразок повинен бути циліндричної форми діаметром до 3.5 мм і висотою до 3 мм. При цьому маса зразка мусить становити близько 80 мг. Морфологія досліджуваних кристалів різна: тонші субмікронні НК в процесі росту “заплітались” у ватоподібний пух жовтого чи бурого кольору, товстіші кристали являли собою голкоподібні НК. Сформувати зразки необхідної форми без застосування зв'язувальної речовини неможливо, тому в її ролі використано бджолиний віск. Оскільки ватоподібний пух значно простіше спресувати, ніж

голкоподібні кристали, уміст воску у зразках із тоншими НК не перевищував 10%, а в зразках із товстими НК становив до 40–50%. Товсті НК укладали в снопики зі збереженням орієнтації вздовж осі росту, тоді як пресований ватоподібний пух переважно не мав визначеної орієнтації. Відстані між окремими кристаллами в композиті були значно більшими від характерних відстаней для магнітної взаємодії між ними. Дослідження показали, що магнітна сприйнятливості воску на порядок нижча від МС НК, а тому внесок воску в результати досліджень був незначним, хоча кожного разу робили поправку результатів на магнітний внесок воску. Похибка вимірювань не перевищувала 5%.

В. Експериментальні результати

Результати вивчення магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ (В), зокрема польові залежності МС $\chi(H)$ при певних температурах 4.2 К, 77 К і 300 К, зображені на рис. 1. Як видно з рис. 1, МС субмікронних НК Si–Ge змінює знак зі зростанням магнітного поля, переходячи з парамагнітного в діамагнітний стан, і виходить на насичення в полях вище 4 кЕ ($T = 296$ К та 77 К). Необхідно відзначити, що МС НК істотно відрізняється від об'ємних Si–Ge (їхній МС не залежить від магнітного поля й дорівнює $-11.6 \cdot 10^{-6}$ од. СГСМ/г за кімнатної температури). Різниця полягає у двох основних моментах: 1) величина магнітної сприйнятливості НК, яка досягає насичення в полях вище 4 кЕ, дорівнює $\chi = -1 \cdot 10^{-6}$ од. СГСМ/г і є меншою, ніж для об'ємних кристалів Si–Ge; 2) в НК спостерігається сильна польова залежність $\chi(H)$, що може свідчити про наявність у них магнітно-дипольної взаємодії між центрами. Іншим поясненням виявленого ефекту може бути наявність суперпарамагнетизму у зразку.

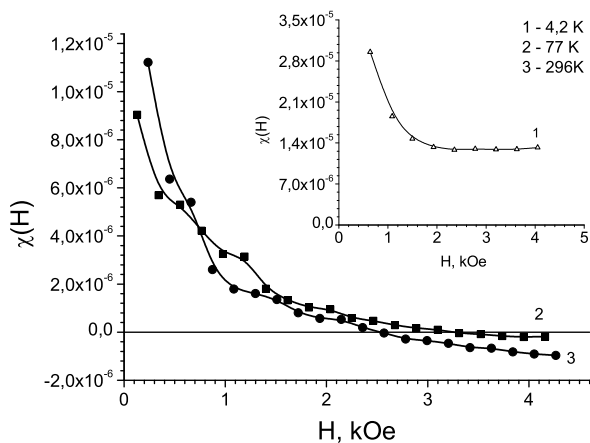


Рис. 1. Польові залежності магнітної сприйнятливості для НК $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ (В) за трьох фіксованих температур 4.2 К, 77 К та 296 К.

Оскільки намагніченість I пов'язана з магнітною сприйнятливостю χ співвідношенням $I = \int \chi \cdot H$, то можна легко одержати відповідні залежності для $I(H)$. Результати такого перетворення для кімнатної та азотної температури показано на рис. 2.

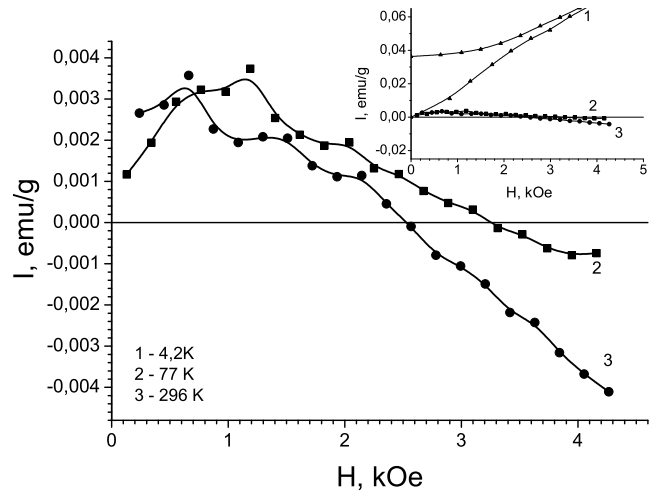


Рис. 2. Намагніченість ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ (В) за певних фіксованих температур: 1 – 4.2 К, 2 – 77 К і 3 – 300 К.

Результати, наведені на рис. 2, свідчать про зростання магнітно-дипольної взаємодії між центрами у кристалах зі зменшенням температури. Це зокрема підтверджується тим, що на польовій залежності намагніченості спостерігаємо гістерезис при 4.2 К з оцритивною силою 1 кЕ (рис. 3).

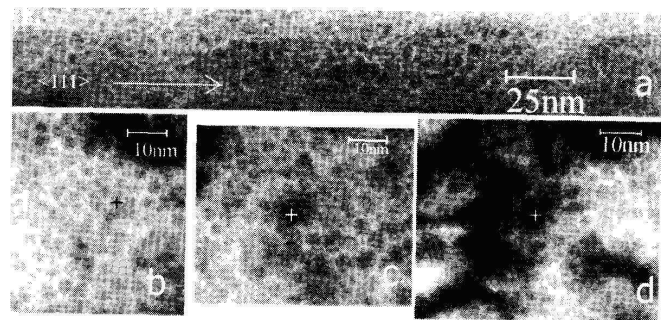


Рис. 3. Ниткоподібний кристал кремнію з нанопористою оболонкою (а) та структура нанопористої оболонки (b–d) у різних місцях кристала.

С. Обговорення результатів

Тверді розчини Si–Ge є діамагнітним матеріалом зі сталими від'ємним значенням магнітної сприйнятливості за кімнатної температури. Установлені особливості МС в ниткоподібних кристалах, зокрема поява парамагнітного складника МС, передбачають наявність в НК парамагнітних (або суперпарамагнітних)

центрів. Установлений гістерезис за низьких температур в НК свідчить про магнітне впорядкування у кристалах [10].

Отже, експериментально визначену магнітну сприйнятливості можна розглядати як суперпозицію трьох компонент:

$$\chi = \chi_d + \chi_p + \chi_f, \quad (1)$$

де χ_d , χ_p , χ_f діамagnetний, парамагнетний та феромагнетний складники магнітної сприйнятливості відповідно. Аналогічно можна говорити про відповідні внески в намагніченість кристалів у певному магнітному полі:

$$I = I_d + I_p + I_f. \quad (2)$$

Проведений аналіз даних рис. 2 дав змогу виділити відповідні складники намагніченості за прикладання до кристала магнітного поля 4.2 кЕ (див. рис. 3).

Необхідно дослідити наявність домішок чи дефектів у кристалах, які можуть зумовлювати виявлені магнітні ефекти. Нижче проаналізуємо вплив цих чинників.

НК Si-Ge були леговані під час росту домішками бору та золота. Відомо, що вони дають діамagnetний внесок у МС. Отримане значення $\chi = -1 \cdot 10^{-6}$ од. СГСМ/г при високих магнітних полях (рис. 1), яке включає внесок ґраткової та домішкової підсистеми кристала кремній-германій, зсувається в парамагнетну область порівняно з об'ємними Si-Ge. Цей факт указує на парамагнетні центри в НК з концентраціями, що перевищують концентрацію бору та золота. Утім, результати мікрозондового аналізу вмісту НК (САМЕВАХ) показують, що вони мають тільки залишкові (для цього аналізу) концентрації бору $n_B \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Інших домішок в НК цим методом не виявлено. Однак точність мікрозондового аналізу занижка для таких досліджень. Результати вивчення поверхні НК за допомогою Оже-спектроскопії вказують на тонкий (кілька нм) густий шар SiO₂, а також атоми С та N. Ці матеріали не є магнітними домішками. Отже, виявлену поведінку МС ниткоподібних кристалів не можна пояснити внеском цих домішок.

Як було показано раніше, субмікронні НК відомі як гетероструктури з кристалічним ядром і пористою оболонкою (рис. 3) [11]. Крім того, дані ЕПР показують, що пориста оболонка містить велику кількість обірваних зв'язків [11]. Наявність останніх у пористій оболонці НК Si-Ge ймовірно відповідає за різницю між МС ниткоподібних кристалів та МС об'ємного матеріалу. Відомо, що обірвані зв'язки є парамагнетними центрами. Отже, їхня наявність добре пояснює значення $\chi = -1 \cdot 10^{-6}$ од. СГСМ/г при високих магнітних полях в області насичення (рис. 1, $T = 296 \text{ K}$). Можна припустити, що обірвані зв'язки локалізовані в порах, розміри яких істотно менші від

діаметра НК ($d \approx 300\text{--}500 \text{ нм}$) і можуть становити 3–50 нм.

У такому разі можна припустити, що в нанопористій оболонці кристалів (у порах з розмірами 3–10 нм) наявні суперпарамагнетні стани. Виявлений гістерезис намагніченості нанокристалів Si (рис. 4) суперечить такому припущенню. Ймовірно, його спостереження можна пояснити появою надпровідного стану в сильно легованих кристалах кремнію за температур, нижчих від 7 К [12], що виникає завдяки впливу пористої оболонки кристалів. Однак для підтвердження цього припущення, а також для однозначного з'ясування природи магнітної взаємодії у кристалах необхідні подальші дослідження.

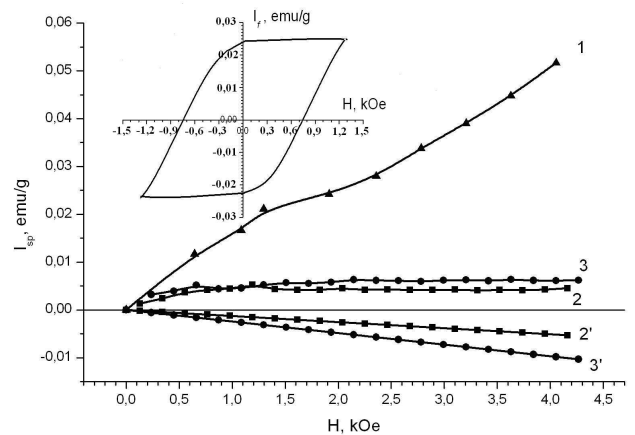


Рис. 4. Намагніченість НК Si_{0.95}Ge_{0.05} (В), спричинена локальним магнітним впорядкуванням при різних температурах (1 — 4.2 К; 2 — 77 К; 3 — 296 К) як функція від поля і температури.

III. ВИСНОВКИ

1. Виміряно магнітну сприйнятливості субмікронних ниткоподібних кристалів Si_{0.95}Ge_{0.05} (В) в діапазоні температур 4.2–300 К при напруженості магнітного поля до 4 кЕ.
2. Експериментальні дані вимірювань МС свідчать про наявність магнітно-дипольної взаємодії між центрами в НК Si_{0.95}Ge_{0.05} (В), величина якої зростає зі зниженням температури.
3. Виявлена поведінка магнітних властивостей не пов'язана з умістом спеціально введених домішок в НК. Наявність обірваних зв'язків у пористій оболонці НК Si-Ge ймовірно відповідає за відмінності між МС ниткоподібних кристалів та МС об'ємного матеріалу.

- [1] A. Druzhinin, I. Ostrovskii, N. Liakh, Mater. Sci. Semic. Proc. **8**, 193, (2005).
- [2] A. Klimovskaya, R. Baitsar, I. Ostrovskii, J. Phys.: Cond. Matt. **7**, 1229 (1995).
- [3] E. G. Gule *et al.*, Phys. Status Solidi (b) **161**, 565 (1997)
- [4] I. P. Ostrovskii, Ya. S. Gij, V. M. Tsmots', Yu. P. Pavlovskii, Cryst. Rep. **49**, 202 (2004).
- [5] M.P. Sarachik, D.R. He, W. Li, M. Levy, J.S. Brooks, Phys. Rev. B., **3**, 1469 (1985).
- [6] В. Цмоць, В. Штим, В. Янішевський, Ю. Павловський, Вісн. НУ "ЛПІ". Електрон. **423**, 92 (2000).
- [7] В. М. Цмоць, П. Г. Литовченко, О. П. Литовченко, І. П. Островський, Ю. В. Павловський, Вісн. НУ "ЛПІ". Електрон. **532**, 99 (2005).
- [8] V. Voronin, I. Maryamova, A. Ostrovskaya, Cryst. Prop. Prepar. **36-38**, 340 (1991).
- [9] В. Цмоць, В. Штим, М. Войтюк, В. Мельник, Бюл. изобрет. № 11, 185 (1988).
- [10] F. Hellman *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 4652 (1996).
- [11] A. Klimovskaya, I. Prokopenko, I. Ostrovskii, J. Phys.: Cond. Matt. **13**, 5923 (2001).
- [12] N. Bagraev, W. Gehlhoff, L. Klyachkin, A. Malyarenko, V. Romanov, S. Rykov, Physica C **21-24**, 437 (2006).

PECULIARITIES OF THE Si WHISKER MAGNETIC SUSCEPTIBILITY

A. O. Druzhinin, I. P. Ostrovskii, Yu. M. Khoverko, R. M. Koretskii

National Lviv Polytechnic University, Ukraine, Lviv, 79013, Kotlyarevskogo, 1 St., druzh@polynet.lviv.ua

The magnetic susceptibility (MS) of $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ (B) submicron whiskers has been investigated in the temperature region 4.2–300 K in magnetic fields with the intensity of up to 4 kOe. The whisker MS was shown to differ from that of bulk silicon as magnitude and established nonlinearity of field dependencies. The revealed changes were shown to result from the existence of magnetic ordering of danger bonds in a nanoporous envelope of whiskers with a submicron diameter.