

В.М. Цмоць <sup>1</sup>, П.Г. Литовченко <sup>2</sup>, О.П. Литовченко <sup>2</sup>,  
І.П. Островський <sup>3</sup>, Ю.В. Павловський <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Міжвідомча лабораторія матеріалів твердотільної мікроелектроніки НАН та МОН України при  
Дрогобицькому ДПУ імені Івана Франка, Дрогобич

<sup>2</sup>Науковий центр “Інститут ядерних досліджень” НАНУ, Київ

<sup>3</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, Львів

## ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ Si-Ge

© Цмоць В.М., Литовченко П.Г., Литовченко О.П., Островський І.П., Павловський Ю.В., 2005

V.M. Tsmots', P.G.Litovchenko, O.P.Litovchenko, I.P.Ostrovskii, Yu.V.Pavlovskii

## PECULIARITIES OF Si-Ge WHISKER MAGNETIC SUSCEPTIBILITY

© Tsmots' V.M., Litovchenko P.G., Litovchenko O.P., Ostrovskii I.P., Pavlovskii Yu.V., 2005

Досліджено магнітну сприйнятливість (МС) ниткоподібних кристалів (НК)  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0,01-0,05$ ) при  $T = 300$  К в магнітних полях 0,3–4 кЕ. Досліджено субмікронні НК, які є квазіциліндричними кристалами, і кристали з  $d > 3$  мкм, які є голкоподібними. Встановлено, що поведінка магнітної сприйнятливості НК різного діаметра істотно відрізняється від МС об'ємного матеріалу. Отримані значення МС ниткоподібних кристалів Si-Ge пояснено особливостями їх кристалічної структури і хімічного складу.

In the present work magnetic susceptibility (MS) of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0,01-0,05$ ) whiskers at  $T=300\text{K}$  in magnetic fields of 0,3–4 kOe were investigated. Submicron (quasicylindrical) and needle-like whiskers with  $d > 3 \mu\text{m}$  were under consideration. A behaviour of MS for the whiskers with various diameters was shown to differ substantially from that of bulk material. The observed values of MS for Si-Ge whiskers are explained by peculiarities of their crystal structure as well as chemical composition.

### 1. Вступ

Останнім часом зростає інтерес до дослідження низькорозмірних структур, у яких можливі прояви розмірних ефектів. Так, наприклад, у субмікронних ниткоподібних кристалах (НК) Si та Si-Ge при зменшенні їх діаметра спостерігається: зміна параметра ґратки [1], зміщення краю фундаментального поглинання, поява видимої люмінесценції (аналогічної до люмінесценції у пористому кремнії) [2]. У [3, 4] на НК Si виявлено розмірну залежність магнітної сприйнятливості.

У цій роботі ставилася задача дослідити магнітну сприйнятливість НК твердого розчину Si-Ge. Досліджувалися ниткоподібні кристали  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0,01-0,05$ ) діаметрами 0,1–50 мкм. Всі досліджувані кристали розділено на дві групи. До першої групи віднесено субмікронні кристали ( $d < 1$  мкм) квазіциліндричної форми; до другої групи – субміліметрові кристали ( $d > 3-5$  мкм) голкоподібної форми.

### 2. Результати експерименту та їх обговорення

НК Si-Ge вирощені методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній системі з використанням легувальних домішок (Pt, В, Au) [5]. Вміст германію в твердому розчині Si-Ge контролювався методом мікрозондового аналізу і становив 0,01–0,05. Як показали спостереження за зростанням НК, при переході від голкоподібних кристалів до кристалів субмікронного діаметра відбувається зміна механізму росту. Кристали субмікронного діаметра утворюються за механізмом

пара–рідина–кристал (ПРК), тоді, як переважним механізмом росту кристалів більших діаметрів є механізм пара–кристал (ПК). Зазначені механізми росту приводять до зміни характеру залежності швидкості росту від діаметра кристалів (рис. 1) [3]. Складна залежність швидкості росту НК Si від їх діаметра (рис. 1) пояснюється так. Зростання швидкості росту при збільшенні діаметрів кристала, яке спостерігається в діапазоні діаметрів від 0,05 до 3–7 мкм, пояснюється проявом ефекту Гіббса–Томсона [6], який полягає в тому, що тиск над краплею зародка кристала збільшується зі зростанням діаметра. Зменшення швидкості росту при подальшому збільшенні діаметра кристала (починаючи від 3–7 мкм) пояснюється тим, що обмежуючою стадією росту є дифузія атомів по боковій поверхні кристала [7]. Водночас змінюється морфологія і структура кристалів. Так, субмікронні НК – це своєрідні “гетероструктури”, які складаються з кристалічного ядра і нанопористої оболонки [8]. Голкоподібні НК (з  $d > 5$  мкм) – це монокристали з добре вираженою огранкою.

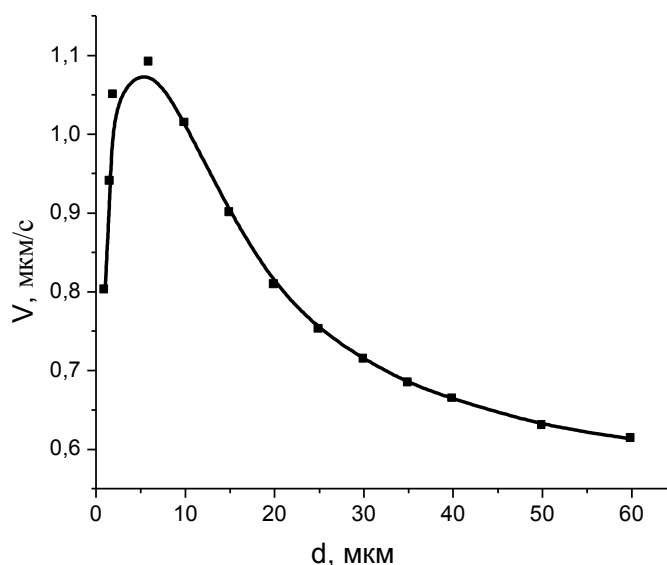


Рис. 1. Розмірна залежність швидкості росту НК Si [3]

Виявлені особливості дають змогу припустити, що природа магнетизму в субмікронних НК та в субміліметрових НК з  $d > 3$  мкм є різною.

Вимірювання МС зразків здійснювалося методом Фарадея [9] у магнітних полях (0,3–4,0) кЕ при температурі  $T_{\text{вим.}} = 300$  К. Максимальна похибка вимірювання не перевищувала 2–3 %. З вирощених НК зразки формувалися в циліндричні скляні трубки діаметром 3 мм, а голкоподібні – укладалися в “снопики” і склеювалися спиртовим розчином клею БФ-2 дуже низької концентрації (1–2%). Експериментально встановлено, що склеювання кристалів не впливає на їх магнітну сприйнятливність.

Результати досліджень подані на рис. 2–3. На рис. 2 наведено залежності магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si-Ge діаметром 0,05–50 мкм від напруженості зовнішнього магнітного поля. Вимірювання здійснювалося при кімнатній температурі. Видно, що залежність  $\chi(H)$  цих кристалів є нелінійною. Це особливо відрізняє її від аналогічної залежності об’ємних кристалів Si, для яких  $\chi \approx -11,6 \cdot 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/г і не залежить від напруженості магнітного поля. Вважаємо, що виявлена нелінійність залежності  $\chi(H)$  пов’язана з наявністю магнітного впорядкування НК.

Експериментальні значення  $\chi(H)$  можна розглядати як суму двох складових: незалежної від напруженості магнітного поля ( $\chi^{ind}$ ) і складової, яка нелінійно залежить від  $H$  ( $\chi^{ord}$ ). Виділення складової  $\chi^{ind}$  з  $\chi(H)$  здійснювалося екстраполяцією залежностей  $\chi(H)$  в область більших магнітних полів ( $\chi^{ind} \approx \chi(6,0)$ ). Одержані значення  $\chi(6,0)$  для досліджених кристалів наведені в

таблиці. Відповідно, складова  $\chi^{ord}(H) = \chi(0,3) - \chi(6,0)$ . Отже, експериментально одержані залежності  $\chi(H)$  можна подати у вигляді:

$$\chi(H) = \chi^{ord}(H) + \chi^{ind}. \quad (1)$$

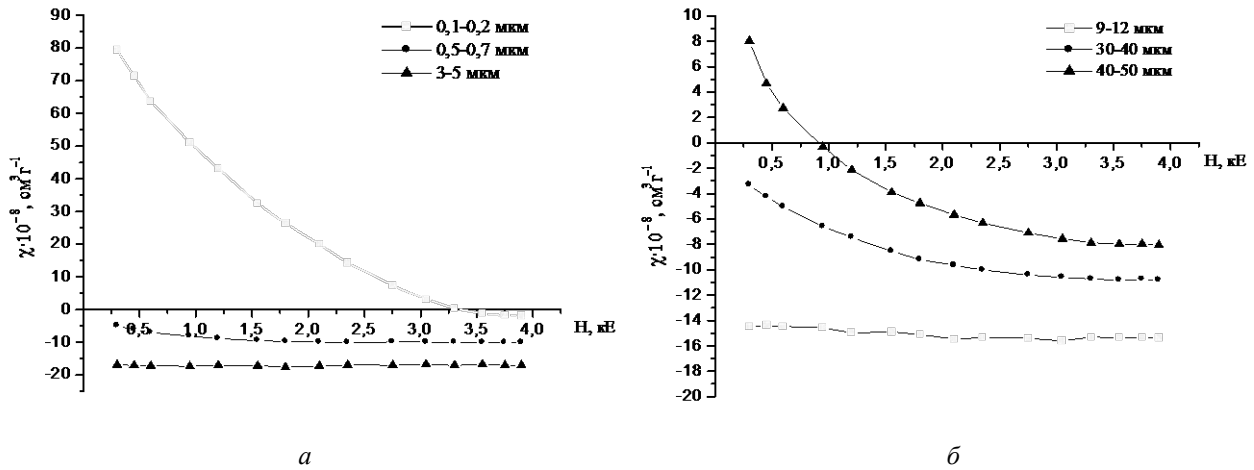


Рис. 2. Залежності магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів  $Si_{0,95}Ge_{0,05}$  від напруженості зовнішнього магнітного поля: а – субмікронні; б – субміліметрові НК ( $T_{вим} = 300 K$ )

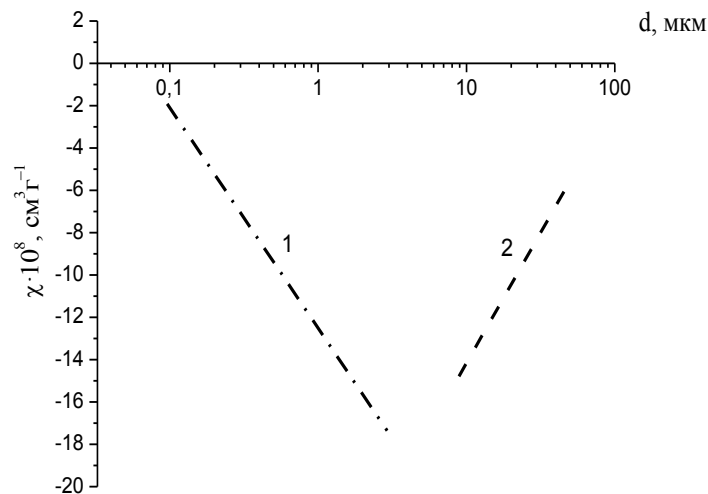


Рис. 3. Залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(6,0)$  від діаметра НК Si-Ge

Зазначимо, що магнітнезалежна складова  $\chi^{ind}$  містить у собі сприйнятливості ґратки ( $\chi_L$ ) і сприйнятливості незалежних від напруженості магнітного поля парамагнітних центрів ( $\chi^{par}$ ):

$$\chi^{ind} = \chi_L + \chi^{par} \quad (2)$$

**Параметри (магнітна сприйнятливості  $\chi(6,0)$  та концентрація магнітовпорядкованих центрів  $N$ ) НК  $Si_{0,95}Ge_{0,05}$  різного діаметра**

№ з/п	$d$ , мкм	$\chi(6,0) \times 10^{-8}$ см <sup>3</sup> /Г	$N$ , см <sup>-3</sup>
1	0,1-0,2	-2	$1,1 \cdot 10^{17}$
2	0,5-0,7	-11	$2,7 \cdot 10^{15}$
3	3-5	-16	—
4	9-12	-15	—
5	30-40	-10,8	$5,4 \cdot 10^{15}$
6	40-50	-8	$1,3 \cdot 10^{16}$

На рис. 3 зображено залежності магнітної сприйнятливості  $\chi^{ind}$  ниткоподібних кристалів *Si-Ge* від їх діаметра. Треба відзначити, що мінімальні значення  $\chi^{ind}$  припадають на кристали, діаметри яких відповідають максимуму на залежності поданій на рис. 1. Виявлені екстремуми на залежностях  $\nu(d)$  і  $\chi(d)$  припадають на діаметри 3–7 мкм. Звертаємо увагу на те, що діамагнітна сприйнятливості цих кристалів більша від діамагнітної сприйнятливості об'ємного *Si-Ge*. Аналогічна поведінка спостерігалася на НК *Si* з діаметрами 3–7 мкм [3]. Можливо, це є проявом розмірного ефекту в цих кристалах.

Вкажемо і на іншу причину, яка може приводити до зростання діамагнетизму. З електрофізичних досліджень ниткоподібних кристалів *Si* та *Si-Ge* відомо, що при зменшенні розмірів НК від 50 мкм до 10-15 мкм в них зростає концентрація бору від  $10^{17}$ - $10^{18}$  до  $2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Звичайно, це може приводити до деякого зростання діамагнетизму, але не на 30–40 %.

Зупинимось детальніше на окремих ділянках цього рисунка. У субмікронних кристалів і близьких до них за розмірами (0,1–3 мкм) із збільшенням діаметра кристалів діамагнітна сприйнятливості зростає. Для субміліметрових кристалів (7–50 мкм) із збільшенням їх діаметрів діамагнетизм зменшується.

**Магнітну сприйнятливості кристалів першої групи** (субмікронних) можна пояснити особливостями їх структури. Як було зазначено вище, такі кристали є природними гетероструктурами, які складаються з центральної частини – об'ємного кремнію та нанопористої оболонки. Розміри оболонки збільшуються із зменшенням діаметру кристалів [8].

Внесок пористої оболонки в магнітну сприйнятливості можна інтерпретувати так.

1. Пориста оболонка містить обірвані зв'язки, які є парамагнітними центрами. Зростання парамагнетизму в субмікронних НК із зменшенням їх діаметра (рис. 2) можна пояснити збільшенням відносного розміру пористої оболонки. Для оцінки концентрації парамагнітних центрів, які роблять внесок в  $\chi^{ord}(H)$ , побудовано залежність повної намагніченості від напруженості магнітного поля  $I(H) = \rho\chi(H)H$  (рис. 4, крива 1). З цієї залежності можна виділити намагніченість, спричинену наявністю магнітовпорядкованих центрів  $I_s^{ord}(H) = \rho\chi(H)H - \rho H \chi^{ind}$  (рис. 4, крива 2). Видно, що в області великих полів  $I_s^{ord}(H)$  виходить на насичення  $I_s^{ord}$ . Оскільки  $I_s^{ord} = g\mu_B N$  ( $g$  –  $g$ -фактор,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $N$  – концентрація магнітовпорядкованих центрів), можна визначити концентрацію цих центрів в досліджуваних кристалах. Побудова аналогічних кривих для всіх інших кристалів дала змогу оцінити концентрацію парамагнітних центрів, які роблять внесок в  $\chi^{ord}(H)$ . Результати наведені в таблиці.

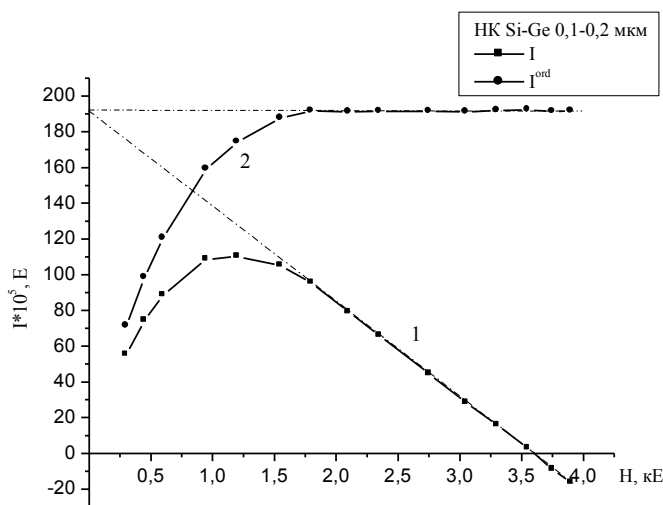


Рис. 4. Залежність намагніченості від напруженості магнітного поля: 1 – повна намагніченість; 2 – намагніченість магнітовпорядкованих центрів

2. Другу причину появи парамагнетизму в цих кристалах можна пояснити тим, що пориста оболонка деформує серцевину НК. Це також приводить до магнітного впорядкування обмінно зв'язаних електронних спінів на новостворених дислокаційних структурах [11].

**Магнітну сприйнятливості кристалів другої групи**, які є однорідними монокристаллами, можна пояснити вмістом ростових домішок і недосконалістю структури.

На основі виконаних електрофізичних досліджень НК Si<Au,Pt,Br> [10] встановлено, що із збільшенням діаметра кристала зростає концентрація платини (близько  $10^{16}$ - $10^{18}$  см<sup>-3</sup>), що перевищує рівноважну концентрацію платини в кремнії ( $N_{\text{рівн.}} \approx 7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>). Відомо, що атоми платини володіють значним магнітним моментом ( $\chi(\text{Pt}) = +110 \cdot 10^{-8}$  см<sup>3</sup>Г<sup>-1</sup>). Звертаємо увагу також на те, що при високому вмісті платини утворюються скупчення преципітатів Si<sub>2</sub>Pt (макродефекти), внаслідок чого відбувається деформація ґратки, яка приводить до появи дислокацій. А це, як вже було зазначено, приводить до магнітного впорядкування обмінно зв'язаних спінів на дислокаційних структурах [11]. Це може бути однією з причин появи нелінійностей залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля.

Другою причиною появи нелінійностей  $\chi(H)$  може бути порушення поверхневого шару в цих кристалах. Встановлено, що при збільшенні діаметра НК його огранка стає чіткіше вираженою, ступені росту рельєфнішими, але погіршується відбивна здатність поверхні. Висота сходинок росту великих НК діаметром 50 мкм і більше може досягати кількох мікрометрів. На поверхні НК під час 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 кристала. Інші одиничні дефекти поверхні НК виявляються лише після зовнішніх впливів, наприклад, за швидшим травленням зразка в локальних ділянках. Швидкість травлення матеріалу в дефектних ділянках на 1...2 порядки вища, ніж у бездефектних НК. У деяких кристалах спостерігаються локальні витравлення 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. Все це свідчить про значне порушення поверхневого шару в цих кристалах. Виконані нами дослідження показали, що порушений поверхневий шар в кристалах кремнію і германію також призводить до появи нелінійностей  $\chi(H)$  [12].

### 3. Висновки

Досліджено ниткоподібні кристали Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (x = 0,01–0,05) діаметрами 0,1–50 мкм. Всі досліджувані кристали розділено на дві групи. До першої групи зараховано субмікронні кристали ( $d < 1$  мкм) квазіциліндричної форми; до другої групи – субміліметрові кристали ( $d > 3$ –5 мкм) голкоподібної форми. Встановлено, що поведінка магнітної сприйнятливості НК різного діаметра істотно відрізняється від МС об'ємного матеріалу, для якого  $\chi \approx -11,4 \cdot 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/Г і не залежить від напруженості магнітного поля.

1. У субмікронних кристалів із зменшенням діаметра кристалів від 1 до 0,1 мкм діамагнетизм зменшується, і з'являються нелінійності залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля. Це пояснюється тим, що субмікронні кристали складаються з центральної частини – об'ємного матеріалу та нанопористої оболонки. Оскільки пориста оболонка містить обірвані зв'язки, які є парамагнітними центрами, і її внесок зростає із зменшенням діаметра кристалів, то це пояснює зростання парамагнетизму в субмікронних НК. Виявлені нелінійності залежності  $\chi(H)$  пояснюються наявністю магнітного впорядкування цих парамагнітних центрів.

2. Для кристалів, розміри яких перевищують 3–7 мкм із збільшенням їх розмірів – 1) діамагнетизм зменшується; 2) зростає нелінійність залежності  $\chi(H)$ . Перше можна пояснити зростанням концентрації платини, атоми якої мають великий магнітний момент. Друге – наявністю магнітного впорядкування, яке пояснюється тим, що при високому вмісті платини утворюються

скупчення преципітатів Si<sub>2</sub>Pt (макродефекти), внаслідок чого відбувається деформація ґратки, яка приводить до появи дислокацій. Це своєю чергою приводить до магнітного впорядкування обмінно зв'язаних спінів на дислокаційних структурах.

3. Діамагнітна сприйнятливість кристалів з діаметрами 3–7 мкм є більшою від діамагнітної сприйнятливості об'ємного Si-Ge. Є підстави вважати, що це є проявом розмірного ефекту в кристалах цих розмірів.

1. Климовская А.И., Островский И.П., Байцар Р.И. // Изв. РАН, Сер. физ., 1993, Т.57, №11. – С.210–213.
2. Gule E.G., Rudko G.Yu., Klimovskaya A.I., Valakh M.Ya. and Ostrovskii I.P. // Phys. Stat. Solid. B, , 1997, V161. P.565.
3. Варшава С. С., Островський І.П., Цмоць В.М., Павловський Ю.В., Паньків Л.І. // Вісник національного університету “Львівська політехніка”. –2003. – №482. – С. 92–97.
4. Ostrovskii I.P., Gij Ya.S., Tsmots' V.M., Pavlovskii Yu.V. // Crystallography Reports, 2004, 9 (2).– С.202.
5. Voronin V.A., Maryamova I.L, Ostrovskaya A.S. // Cryst. Prop. and Prepar.- V.36-38.- 1991. – P.340–348.
6. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М., 1977.
7. Даринский Б.М., Козенков О.Д., Щетинин А.А.// Физика, 1986. – №2.– Т.18.– С. 86.
8. Klimovskaya A.I., Prokopenko I.V., Ostrovskii I.P. // J. Phys: Condens.Matter., 2001, V.13, – P.5923.
9. Цмоць В.М., Штым В.С., Войтусик М.Ю., Мельник В.М. Бюллетень изобретений и открытый, №11, 1988. – С.185.
10. Klimovskaya A.I., Ostrovskii I.P., Ostrovskaya A.S. // Phys. Stat. Sol. A. – 1996. – V.153. – P.465–472.
11. Цмоць В.М., Штим В.С., Янішевський В.С., Павловський Ю.В. // Вісник національного університету “Львівська політехніка”, журнал “Електроніка”.- 2000. – №401. – С. 92–100.
12. Заитов Ф.А., Цмоць В.М., Аскеров К.А., Исаев Ф.К., Мехтиев А.Г. // Изв. АН Азерб. ССР. Серия физ.-техн. и мат. наук. – 1988. – №2. – С.79–82.