УДК 621.315.592

А.О. Дружинін, І.П. Островський , Ю.Р. Когут
Національний університет “Львівська політехніка”,
лабораторія сенсорної електроніки та лазерної технології НДЦ “Кристал”

МАГНІТНА СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ ТА НАМАГНІЧЕНІСТЬ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ Si-Ge

© Дружинін А.О., Островський І.П., Когут Ю.Р., 2007

A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Iu.R. Kogut

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND MAGNETIZATION OF Si-Ge WHISKERS

© Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P., Kogut Iu.R., 2007

Досліджено польові залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості субмікронних (0,3-0,9 мкм) ниткоподібних кристалів (НК) $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B> при фіксованих температурах та в діапазоні температур 4,2-300K при напруженості магнітного поля 4 кЕ. Одержані експериментальні дані свідчать про магнітну взаємодію центрів в НК, яка ймовірно пов’язана з наявністю обірваних зв’язків у пористій оболонці кристалів.

Magnetic field and temperature dependencies of magnetization and magnetic susceptibility of submicron (0,3-0,9 μm) $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B> whiskers at fixed temperatures and fixed magnetic field (4 kOe) respectively were studied in temperature range 4,2-300K. The results obtained indicate in magnetic interaction between centers, which is likely connected with danger bonds content in porous envelope of the whiskers.

1. Вступ

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

Результати досліджень МС об’ємних кристалів p-Si наведено в багатьох роботах, зокрема у [5–7]. Автори [5] проводили магнітні дослідження об’ємного Si:B у широкому діапазоні концентрацій домішки, температур і магнітних полів. Магнітну сприйнятливість напружених монокристалів Si та Ge досліджували 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 проводилися тільки при кімнатних температурах.

Метою роботи було вивчення поведінки магнітних властивостей субмікронних НК $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B> в діапазоні температур 4.2-300K за напруженості магнітного поля до 4 кЕ.

2. Методика експерименту

Ниткоподібні кристали Si-Ge вирощували методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній системі [8]. У кварцеву трубу було 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 було відібрано субмікронні НК квазіциліндричної форми з діаметрами 0,3–0,9 мкм. Вміст германію в НК твердого розчину Si-Ge контролювали методом мікрозондового аналізу і встановили, що він становить 5 ат.%. Досліджували зразки з концентрацією бору ~ $2\cdot10^{18}$ $см^{-3}$.

Магнітну сприйнятливість 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 повинна 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'язуючої речовини неможливо, тому як останню було використано бджолиний віск. Оскільки ватоподібний пух значно простіше спресувати, ніж голкоподібні кристали, вміст воску у зразках із тоншими НК не перевищував 10%, а в зразках із товстішими НК становив до 40–50%. Втім, дослідження показали, що магнітна сприйнятливість воску на порядок нижча від МС НК, а тому внесок воску у результати досліджень був незначним, хоча кожного разу проводилась поправка результатів на магнітний внесок воску. Похибка вимірювань не перевищувала 5%.

3. Експериментальні результати

Результати дослідження магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B>, зокрема польові залежності МС $\chi(H)$ при температурах 4.2K, 77K і 300K наведено на рис. 1. Як видно з рис. 1, МС субмікронних НК Si-Ge змінює знак із зростанням магнітного поля і майже не змінюється за величиною в полях вище 4 кЕ (T=296K та 77 К). Необхідно зазначити, що МС НК істотно відрізняється від об'ємних Si-Ge (їх МС не залежить від магнітного поля і дорівнює $-11,6\cdot10^{-6}$ emu/g при кімнатній температурі). Різниця полягає у двох основних моментах: 1) величина магнітної сприйнятливості НК практично не змінюється в полях вищих за 4 кЕ і дорівнює $\chi=-1\cdot10^{-6}$ emu/g, що є менше ніж для об'ємних кристалів Si-Ge; 2) в НК спостерігається сильна польова залежність $\chi(H)$, що може свідчити про присутність в них магнітно-дипольної взаємодії між центрами. Іншою можливістю пояснення виявленого ефекту є наявність суперпарамагнетизму у зразку.

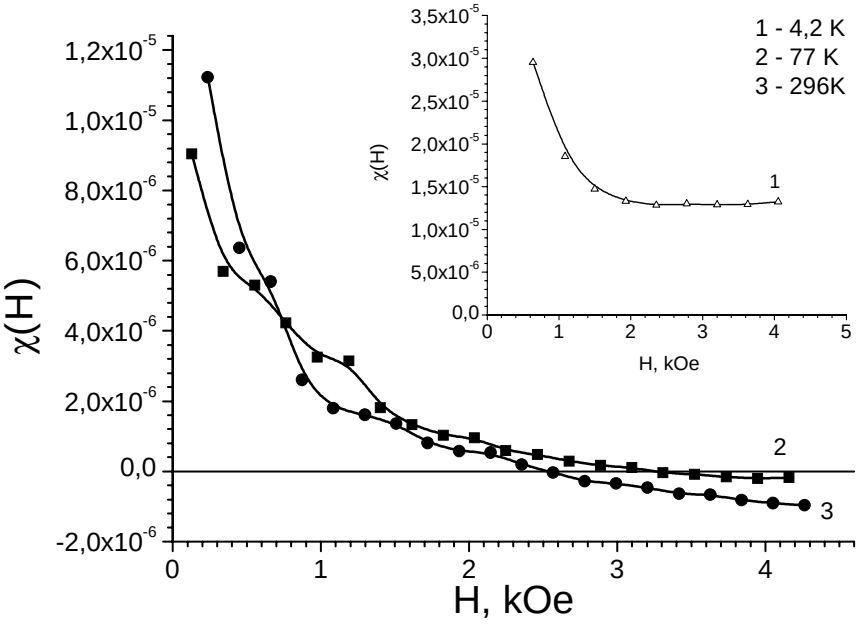

Рис. 1. Польові залежності магнітної сприйнятливості для НК $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B> при трьох фіксованих температурах 4,2K, 77K та 296K

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

Як видно з рис. 2, на польовій залежності намагніченості спостерігається гістерезис при 4,2 K з коерцитивною силою ~ 1 кЕ. Тобто при низьких температурах спостерігається магнітне впорядкування в досліджуваних кристалах. Можливою причиною появи магнітного впорядкування є обмінна взаємодія між центрами у кристалах.

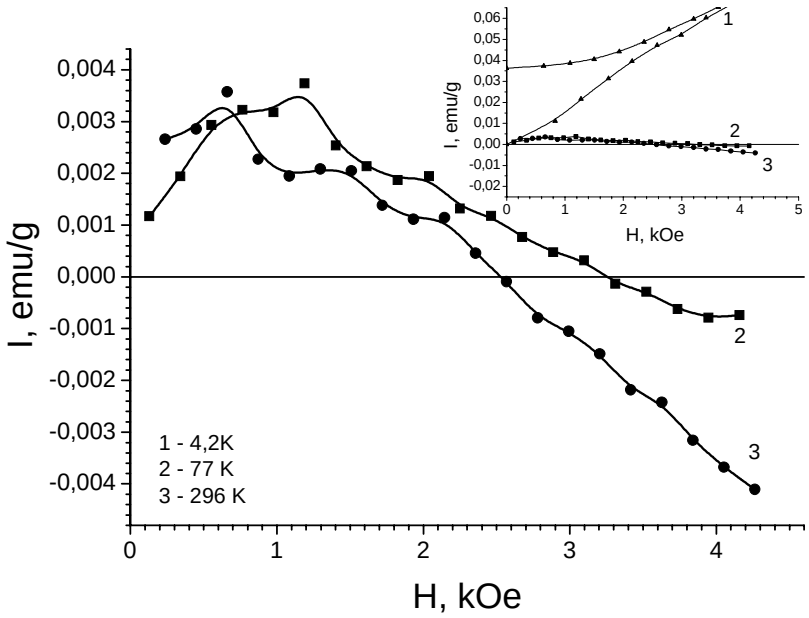

Рис. 2. Намагніченість ниткоподібних кристалів $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B>
при певних фіксованих температурах: 1 – 4,2K, 2 – 77K і 3 – 300K

4. Обговорення результатів

Тверді розчини Si-Ge є діамагнітним матеріалом з постійним від'ємним значенням магнітної сприйнятливості при кімнатній температурі. Встановлені особливості МС в ниткоподібних кристалах, зокрема поява парамагнітної складової МС передбачають присутність в НК парамагнітних (або суперпарамагнітних) центрів. Встановлений гістерезис при низьких температурах в НК найімовірніше свідчить про присутність магнітної взаємодії центрів у кристалах [10].

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

$$\chi = \chi_d + \chi_p + \chi_f, \tag{1}$$

де χ_d, χ_p, χ_f – діамагнітна, парамагнітна та феромагнітна складові магнітної сприйнятливості, відповідно. Аналогічно можна говорити про відповідні вклади в намагніченість кристалів у певному магнітному полі:

$$I = I_d + I_p + I_f, \tag{2}$$

Аналізуючи дані рис. 2, можна виділити відповідні складові намагніченості при прикладанні 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 факторів.

НК Si-Ge були леговані під час росту домішками бору та золота. Відомо, що вони дають діамагнітний внесок у МС. Отримане значення χ=-1·10^{-6} emu/g при високих магнітних полях (рис. 1), яке містить внесок ґраткової та домішкової підсистеми кристала кремній-германій, є вищим порівняно з об'ємними Si-Ge, що свідчить про збільшення саме парамагнітного внеску в МС. Цей

факт вказує на наявність парамагнітних центрів в НК з концентраціями, що перевищують концентрацію бору та золота. Втім, результати мікрозондового аналізу вмісту НК (CAMEBAX) свідчать, що вони містять тільки залишкові (для цього аналізу) концентрації бору $n_B \sim 2 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Інших домішок в НК цим методом не виявлено. Однак, точність мікрозондового аналізу занизька для таких досліджень. Результати досліджень поверхні НК за допомогою Оже-спектроскопії вказують на присутність тонкого (кілька нм) шару SiO_2, а також атомів C та N. Ці матеріали не є магнітними домішками. Отже, виявлена поведінка МС ниткоподібних кристалів не може бути пояснена внеском цих домішок.

Як було показано раніше, субмікронні НК відомі як гетероструктури з кристалічним ядром і нанопористою оболонкою [11]. Крім того, дані ЕПР свідчать, 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 парамагнітними центрами. Отже, їхньою присутністю можна пояснити значення χ=-1·10^{-6} emu/g при високих магнітних полях в області насичення (рис. 1, T=296K).

Ми спробували оцінити концентрацію таких парамагнітних центрів у НК. Для цього було побудовано температурну залежність сприйнятливості в координатах 1/χ, T. Як видно з рис. 4, залежність 1/χ=f(T) не є прямою лінією, як це повинно спостерігатися для чистого парамагнетика чи суперпарамагнетика [10]. Для визначення концентрації центрів ми апроксимували певну ділянку кривої, зображеної на рис. 4, прямою, вважаючи, що на цій ділянці досліджуваний зразок поводиться як типовий парамагнетик, для якого справджується закон Кюрі $\chi = C/(T-T_C)$. За кутовим нахилом отриманої прямої визначено значення сталої Кюрі, яке дорівнює C =1,08·10^{-4} і параметра T_C=-27K. Від'ємне значення T_C свідчить про виникнення антиферомагнітної обмінної взаємодії між центрами в кристалі. При напруженості магнітного поля 4 кЕ виконується співвідношення $\mu B/kT << 1$ (де μ – магнітний момент магнітного центра, k – стала Больцмана), тому сталу Кюрі можна описати такою формулою $C = \frac{N\mu^2}{3k}$, де N – концентрація магнітних центрів. Припускаючи, що магнітний момент центрів дорівнює магнетону Бора, отримуємо, що концентрація цих центрів дорівнює N ≈ 5,2·10^{19} см$^{-3}$.

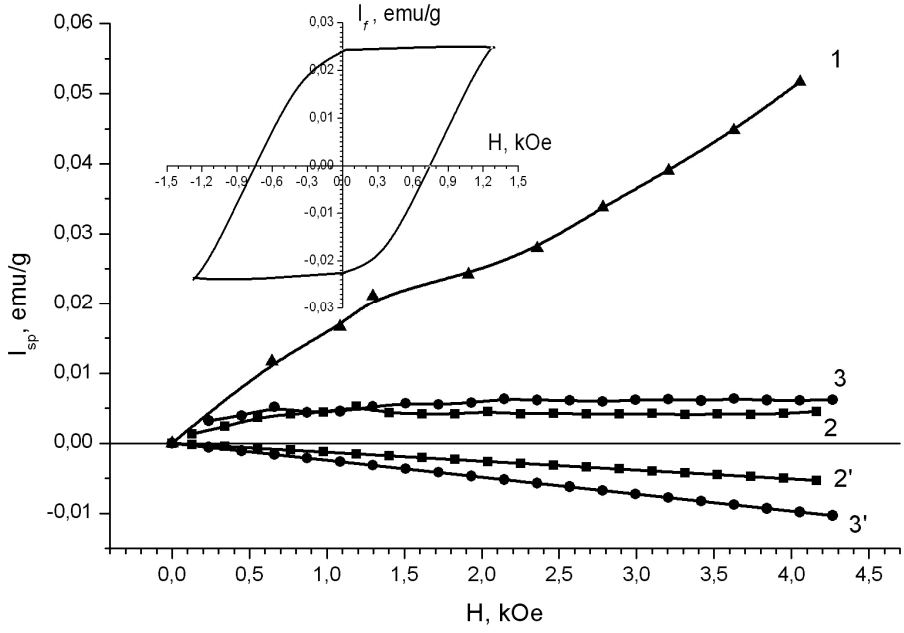

Рис. 3. Польова залежність складових намагніченості НК $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B> при різних температурах (1 – 4,2K; 2 - 77K; 3 – 296K): парамагнітної – 1,2,3; діамагнітної 2', 3'; феромагнітної – на вставці

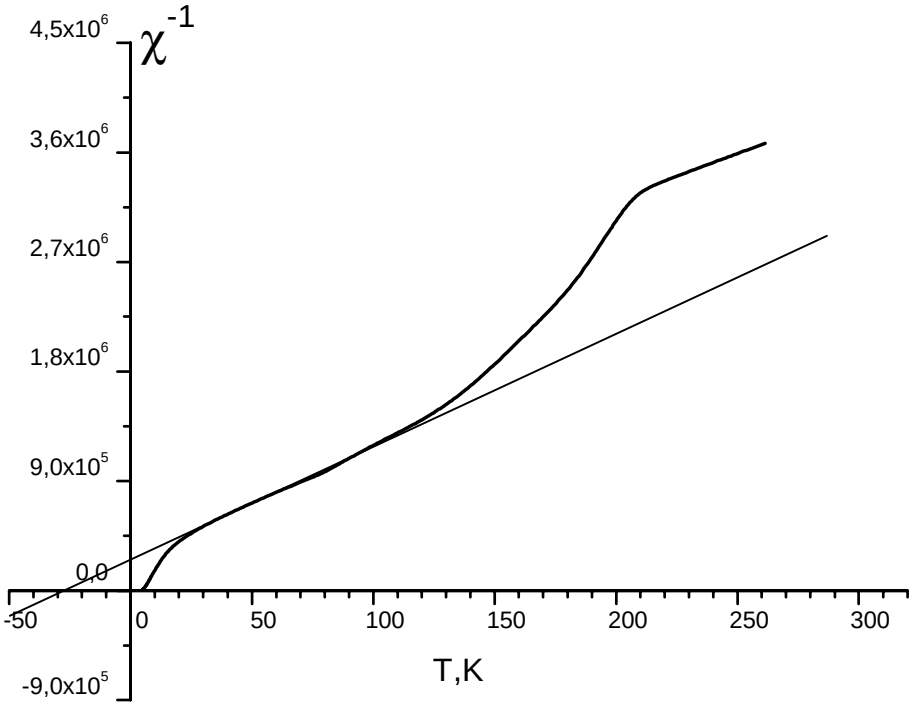

Рис. 4. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості для НК $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B> при магнітному полі 4.28 кЕ

Відхилення залежності $1/\chi=f(T)$ від прямої лінії свідчить про наявність певного магнітного впорядкування в НК при низьких температурах, відповідальними за які, можливо, є обмінні взаємодії між парамагнітними центрами в кристалі. На основі визначеної концентрації магнітних центрів у кристалі можна визначити середню відстань між ними, яка дорівнює приблизно 10 міжатомних відстаней. Ця величина є занадто велика для виникнення обмінної взаємодії між центрами. Тому можна припустити, що магнітні центри не розподілені у кристалі статистично, а локалізовані в нанопористій оболонці, зокрема в порах з діаметрами 3–20 нм. Ймовірно такими центрами можуть бути обірвані зв'язки, зосереджені в порах малого діаметра, при цьому створюються умови для реалізації обмінної взаємодії між ними. Однак, для підтвердження цих припущень, а також для однозначного з'ясування природи магнітної взаємодії у кристалах необхідні подальші дослідження.

Висновки

Було виміряно магнітну сприйнятливість субмікронних ниткоподібних кристалів $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B> в діапазоні температур 4,2–300K при напруженості магнітного поля 4 кЕ. Експериментальні дані вимірювань МС свідчать про присутність магнітного впорядкування в НК $Si_{0,95}Ge_{0,05}$<B> при низьких температурах. Виявлена поведінка магнітних властивостей не пов'язана зі вмістом 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. Druzhinin A., Ostrovskii I., Liakh N. Mater.Sci. Semic. Proc. 8, 193 (2005). 2. Klimovskaya A., Baitsar R., Ostrovskii I., Ostrovskaya A. J.Phys.: Condens. Matter, 7, 1229 (1995). 3. Gule E.G., Rudko G.Yu., Klimovskaya A.I. et. al., Phys. Stat. Solid. B 161, 565 (1997). 4. Ostrovskii I.P., Gij Ya.S., Tsmots' V.M., Pavlovskii Yu.P. Crystallography Reports, 49 (2) 202 (2004). 5. Sarachik M.P., He D.R., Li W., Levy M. And Brooks J.S. Phys. Rev.B., 31(3), 1469 (1985). 6. Цмоць В, Штим В., Янішевський В., Павловський Ю. // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2000. – № 423, 92. 7. Цмоць В.М., Литовченко П.Г., Литовченко О.П., Островський І.П., Павловський Ю.В. // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2005. – № 532, 92.8. Voronin V., Maryamova I., Ostrovskaya A. Cryst.

Prop. and Prepar., 36-38, 340 (1991). 9. Цмоць В., Штым В., Войтюк М., Мельник В. Бюл. изобрет. N11, 185 (1988). 10. Hellman F., Tran M.Q., Gebala A.E. et.al. Phys.Rev.Letter. – 77, 4652 (1996). 11. Klimovskaya A. , Prokopenko I., Ostrovskii I. J. Phys: Condens.Matter., 13, 5923 (2001).

УДК 537.312:621.315.592.4

Г.І. Клим[1,2], М.М. Ваків[2]
[1]Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра напівпровідникової електроніки,
[2]Львівський НДІ матеріалів НВП "Карат"

МОДЕЛЬ БАГАТОКАНАЛЬНОЇ ПОЗИТРОННОЇ АНІГІЛЯЦІЇ В ДІЕЛЕКТРИЧНІЙ КЕРАМІЦІ $MGAL_2O_4$

© Клим Г.І., Ваків М.М., 2007

H.I. Klym, M.M. Vakiv

MULTI-CHANNEL MODEL OF POSITRON ANNIHILATION IN DIELECTRIC $MgAl_2O_4$ CERAMICS

© Klym H.I., Vakiv M.M., 2007

Узагальнено багатоканальну модель позитронної анігіляції для діелектричної кераміки $MgAl_2O_4$ шпінельного типу. Показано, що ця модель об'єднує канали захоплення позитронів об'ємними дефектами та розпад атомів орто-позитронію. У межах розвинутого підходу перша компонента часів життя позитронів відображає мікроструктурні особливості шпінельної структури, друга компонента відповідає об'ємним дефектам біля міжзеренних границь, а третя – процесу «pick-off» анігіляції орто-позитронію в наповнених вологою нанопорах кераміки. Показано, що процеси вологопоглинання в кераміці $MgAl_2O_4$ каталітично впливають на захоплення позитронів дефектами.

The multi-channel model of positron annihilation for humidity-sensitive dielectric spinel-type $MgAl_2O_4$ ceramics is generalized. It is shown that this model unifies the channels of positron trapping and ortho-positronium decay modes. In terms of developed approach, the first component in the lifetime spectra reflects microstructure specificity of the spinel structure, the second component responsible to extended defects near grain boundaries and the third component corresponds to "pick-off" annihilation of ortho-positronium in the water-filled nanopores of ceramics. It is shown that the water-sorption processes act catalytically on positron trapping in $MgAl_2O_4$ ceramics.

Вступ

Діелектрична вологочутлива кераміка $MgAl_2O_4$ шпінельного типу є одним з перспективних матеріалів для створення активних елементів сенсорів вологості [1,2], насамперед, завдяки унікальній мікроструктурі керамічних зерен, міжзернових границь та пор [2]. Однак при дослідженні структури алюмомагнієвої кераміки такі добре апробовані експериментальні методи діагностики, як скануюча електронна мікроскопія та ртутна порометрія знаходять лише часткове застосування та не дають достатньої інформації про всі складові структури кераміки, зокрема і нанорозмірні пори, котрі відповідають за процеси капілярної конденсації вологи [1,2]. Тому при дослідженні мікроструктурних особливостей таких вологочутливих матеріалів додатково до традиційних