

Исследование и моделирование магнитной восприимчивости нитевидных кристаллов Si и Si_{0.95}Ge_{0.05}

© В.М. Цмоць^{*,†}, П.Г. Литовченко⁺, Н.Т. Павловская^{*,+},
Ю.В. Павловский^{*,+}, И.П. Островский[×]

* Дрогобычский государственный педагогический университет им. Ивана Франко,
82100 Дрогобыч, Украина

† Институт ядерных исследований Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

× Национальный университет „Львовская политехника“,
82000 Львов, Украина

(Получена 1 октября 2009 г. Принята к печати 22 октября 2009 г.)

Исследована магнитная восприимчивость нитевидных кристаллов Si и твердого раствора Si_{0.95}Ge_{0.05} разного диаметра. Установлено ее существенное отличие от объемного материала. Сделано предположение о наличии в образцах парамагнитных центров, часть которых образует магнитные нанокластеры. Для объяснения полученных экспериментальных результатов предложена модель в рамках ланжевеновского суперпарамагнетизма. Построена функция распределения кластеров по величине их магнитных моментов. Определены наиболее вероятные размеры и магнитные моменты кластеров.

1. Введение

Нитевидные кристаллы (НК) кремния и твердого раствора кремний–германий являются интересными с точки зрения возможности их использования в сенсорики, особенно в сенсорах определения механических величин [1]. На сегодняшний день технология выращивания НК Si и Si_{1-x}Ge_x позволяет получить нити диаметрами от 0.1 до 100 мкм. Как известно, они обладают хорошими механическими параметрами, связанными с тем, что в процессе их роста образуются кристаллы, имеющие совершенную структуру объемных и поверхностных шаров [2]. Предварительные результаты исследований физических параметров микронитей Si и Si–Ge, выращенных в закрытой бромидной системе при использовании примеси платины как инициатора роста, представлены в работах [3–5]. Также установлено изменение параметра решетки при уменьшении поперечных размеров нитей [6], а кроме того зависимость магнитной восприимчивости от диаметров НК [7]. Однако проведение структурных исследований кристаллов прямыми методами является дорогим и сложным в практическом применении. Использование контактных методов также ограничено в связи с очень маленькими размерами нитей. Поэтому эффективными могут быть бесконтактные методы исследований. Одним из таких методов, который позволяет получить информацию о степени дефектности кристаллов, являются исследования их магнитной восприимчивости (МВ).

Цель данной работы — экспериментальное исследование магнитной восприимчивости нитевидных кристаллов Si и Si_{1-x}Ge_x ($x = 0.05$) разных диаметров и построение теоретической модели полученных результатов.

2. Экспериментальные результаты и расчеты

Нитевидные кристаллы Si и Si–Ge выращивались методом химических транспортных реакций в закрытой бромидной системе с использованием легирующих примесей (Pt, В, Au) [8–10].

Измерение МВ образцов проводилось методом Фарадея [11] в магнитных полях 0.3–5.0 кЭ при температуре 300 К. Максимальная погрешность измерений не превышала 3%. Перед измерением НК укладывались на кремниевую пластинку и склеивались спиртовым раствором клея БФ-2 (1–2%). Экспериментально установлено, что склеивание кристаллов не превышает погрешности измерения.

На рис. 1 приведены зависимости магнитной восприимчивости от напряженности внешнего магнитного поля нитевидных кристаллов Si (рис. 1, а) и Si_{1-x}Ge_x ($x = 0.05$) (рис. 1, б) с диаметрами нитей от 0.1 до 100 мкм. Диаметры нитей указаны на рисунках. Как видно из рисунков, на некоторых образцах зависимость $\chi(H)$ нелинейно зависит от магнитного поля, что отличает их от таких же зависимостей для объемных кристаллов.

Полученные экспериментальные зависимости $\chi(H)$ можно рассматривать как сумму двух составляющих: независимой от магнитного поля (χ^{ind}) и зависимой от H ($\chi^{\text{ord}}(H)$), которая связана с упорядочением магнитных центров в кристалле:

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

Составляющая χ^{ind} соответствует значению МВ насыщения, которое в исследованных НК практически достигается в магнитных полях 4–5 кЭ. Эта составляющая включает в себя восприимчивость решетки (χ_L) и независимую от напряженности магнитного поля пара-

[†] E-mail: tsmots@drohobychnet

магнитную составляющую (χ^{par}):

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

Привлекает к себе внимание тот факт, что магнитная восприимчивость кристалла 3 (см. рис. 1, а) не зависит от напряженности магнитного поля. Близкое значение имеет кристалл 4, магнитная восприимчивость которого практически также не зависит от H .

Примем значение диамагнитной восприимчивости кристалла 3 за восприимчивость кристаллической решетки и будем считать, что МВ решеток исследованных НК Si и Si-Ge соответствует этому значению ($\chi_L = -17.2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$). Тогда уменьшение диамагнетизма нитевидных кристаллов можно объяснить:

1) возрастом независимого от магнитного поля парамагнетизма (χ^{par}),

2) возрастом парамагнетизма, который зависит от H ($\chi^{\text{ord}}(H)$).

В первом случае парамагнетизм обусловлен диспергированными парамагнитными центрами, или центрами,

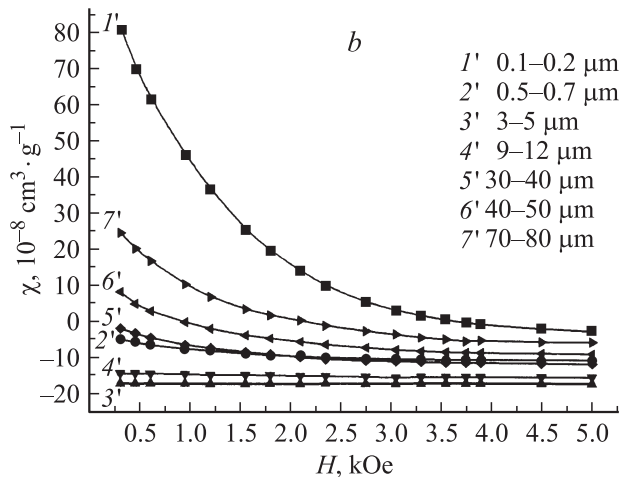
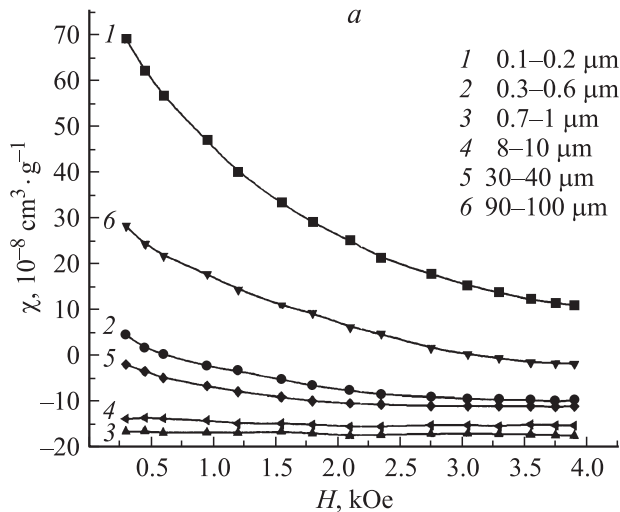


Рис. 1. Зависимости магнитной восприимчивости от напряженности внешнего магнитного поля нитевидных кристаллов Si (а) и Si-Ge (б). На рисунках указаны диаметры нитей.

Таблица 1. Оценка концентрации магнитоупорядоченных кластеров (N_{cl}) и парамагнитных центров в одном кластере (N_0) на основании модели (4) для образцов НК Si

№ образца	N_0 , 1/кластер	N_{cl} , см^{-3}
1	$3.9 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^{10}$
2	$4.7 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^9$
5	$4.5 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^9$
6	$4.2 \cdot 10^3$	$8.6 \cdot 10^9$

которые находятся в менее плотных скоплениях, в которых они не переходят в магнитоупорядоченное состояние при $T \geq 290^\circ\text{C}$. В другом случае — парамагнетизм зависит от напряженности магнитного поля в интервале $0 < H \lesssim 5 \text{ кЭ}$. В связи с характером зависимости $\chi^{\text{ord}}(H)$ сделан вывод о суперпарамагнитной природе этого явления. Подтверждением является и тот факт, что на исследованных зависимостях отсутствует гистерезис. Физической причиной появления этого парамагнетизма можно считать образование в нитевидных кристаллах „квазиферромагнитных“ скоплений (кластеров), восприимчивость которых ведет себя подобно ланжевенскому парамагнетизму атомов, которые обладают магнитным моментом. Основное различие состоит в том, что магнитный момент таких кластеров может быть в 10^3 – 10^5 раз больше, чем магнитный момент отдельных атомов.

Учитывая сделанные допущения, выражение, которым можно описать наблюдаемую МВ нитевидных кристаллов Si и Si-Ge, можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \chi(H) &= \chi^{\text{ord}}(H) + \chi^{\text{par}} + \chi_L \\ &= N_{cl} m_{cl} L' \left(\frac{m_{cl} H}{kT} \right) + \chi^{\text{par}} + \chi_L, \end{aligned} \quad (3)$$

где N_{cl} — концентрация магнитоупорядоченных кластеров, m_{cl} — магнитный момент одного такого кластера (будем считать в первом приближении, что магнитные моменты кластеров одинаковы); $L'(x)$ — производная от функции Ланжевена,

$$m_{cl} = N_0 \mu_{BG} \sqrt{s(s+1)},$$

где N_0 — количество парамагнитных центров в одном магнитном кластере, μ_B — магнетон Бора, g — g -фактор (для оценки примем $g = 2$), s — спин парамагнитного центра, из которых состоит кластер (для оценки примем $s = 1/2$), k — константа Больцмана, T — температура. Учитывая сделанные замечания, соотношение (3) запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \chi(H) &= N_{cl} N_0 \mu_{BG} \sqrt{s(s+1)} \left\{ \frac{N_0 \mu_{BG} \sqrt{s(s+1)}}{\left[\text{sh} \left(\frac{N_0 \mu_{BG} \sqrt{s(s+1)} H}{kT} \right) \right]^2 kT} \right. \\ &\quad \left. + \frac{kT}{N_0 \mu_{BG} \sqrt{s(s+1)} H^2} \right\} + \chi^{\text{par}} + \chi_L. \end{aligned} \quad (4)$$

Таблица 2. Оценка концентрации магнитоупорядоченных кластеров (N_{cl}) и парамагнитных центров в одном кластере (N_0) на основании модели (4) для образцов НК Si_{0.95}Ge_{0.05}

№ образца	N_0 , 1/кластер	N_{cl} , см ⁻³
1'	$4.8 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^{10}$
2'	$5.3 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^9$
5'	$5.0 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^9$
6'	$5.2 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^9$
7'	$5.1 \cdot 10^3$	$8.3 \cdot 10^9$

Аппроксимируя функцией (4) экспериментальные кривые 1, 2, 5 и 6 (рис. 1, а) и 1', 2', 5', 6' и 7' (рис. 1, б), можно оценить величины N_0 и N_{cl} . Результаты аппроксимации представлены на рис. 2. Величины N_0 и N_{cl} приведены в табл. 1, 2.

В предложенной выше модели мы приняли в первом приближении, что магнитные моменты кластеров одинаковы. Однако очевидно, что в действительности это не совсем так. Поэтому не менее важной задачей является изучение распределения магнитных моментов кластеров по величине.

Выражение, которое описывает экспериментальные зависимости $\chi^{ord}(H)$, можно представить в виде теоретической функции [12,13]:

$$\chi_{th} = \int_0^{\infty} \mu f(\mu) \left\{ \frac{\mu}{kT} \left[1 + \operatorname{cth}^2 \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \right] + \frac{kT}{(\mu H)^2} \right\} d\mu, \quad (5)$$

где $f(\mu)$ — функция распределения частиц по магнитным моментам; $f(\mu)d\mu$ — концентрация частиц с магнитным моментом от μ до $\mu + d\mu$.

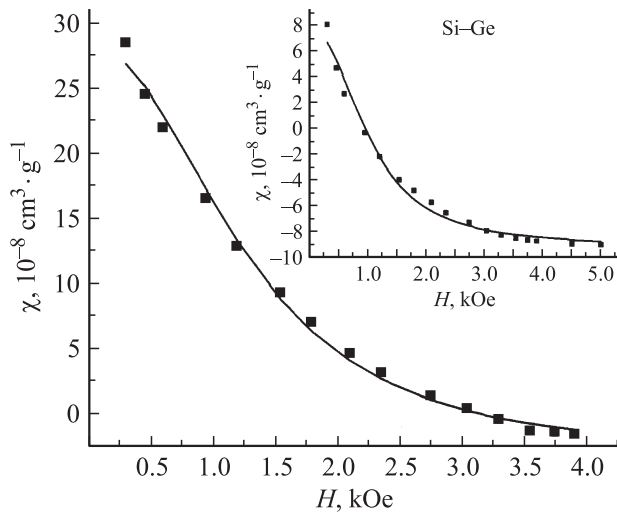


Рис. 2. Примеры аппроксимации экспериментальных зависимостей $\chi(H)$ выражением (4): для нанокристаллов Si, образец 6; Si-Ge, образец 6' (на вставке).

Обычно функцию $f(\mu)$ принимают логарифмически-нормированной [12,13], т. е.

$$f(\mu) = \frac{n}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{\mu} \exp \left[-\frac{\ln^2(\mu/\langle\mu\rangle)}{2\sigma^2} \right]. \quad (6)$$

Функция распределения $f(\mu)$ определяется тремя параметрами: n , σ и $\langle\mu\rangle$. Поэтому построение распределения сводится к отысканию этих параметров. Одним из способов их определения является метод наименьших квадратов, который состоит в минимизации выражения

$$\Delta_\chi = \sum_{i=1}^N [\chi_{th}(H_i) - \chi_{exp}(H_i)]^2, \quad (7)$$

где $\chi_{th}(H_i)$ — определяется выражением (5), $\chi_{exp}(H_i)$ — экспериментальные значения магнитной восприимчивости, N — количество экспериментальных точек.

Неизвестные параметры n , σ и $\langle\mu\rangle$ находим по необходимому условию существования минимума функционала (7):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta_\chi}{\partial n} = \sum_{i=1}^N \left[\int_0^{\infty} \frac{n}{\sqrt{2\pi}\sigma} W(\mu) L \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) d\mu - \chi_{exp} \right] \\ \times \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} W(\mu) L \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) d\mu = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta_\chi}{\partial \sigma} = \sum_{i=1}^N \left[\int_0^{\infty} \frac{n}{\sqrt{2\pi}\sigma} W(\mu) L \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) d\mu - \chi_{exp} \right] \\ \times \int_0^{\infty} \frac{[2 \ln^2(\mu/\langle\mu\rangle) - \sigma^2]}{\sqrt{2\pi}\sigma^4} W(\mu) L \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) d\mu = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta_\chi}{\partial \langle\mu\rangle} = \sum_{i=1}^N \left[\int_0^{\infty} \frac{n}{\sqrt{2\pi}\sigma} W(\mu) L \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) d\mu - \chi_{exp} \right] \\ \times \int_0^{\infty} \frac{\mu \ln(\mu/\langle\mu\rangle)}{\sqrt{2\pi}\sigma^3 \mu^2} W(\mu) L \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) d\mu = 0, \end{aligned}$$

где

$$W(\mu) = \exp \left[-\frac{\ln^2(\mu/\langle\mu\rangle)}{2\sigma^2} \right].$$

Таким образом, для нахождения n , σ , $\langle\mu\rangle$ получаем систему из трех нелинейных алгебраических уравнений (8). Поскольку в первое уравнение системы параметр n входит линейно, его можно выразить через σ

и $\langle \mu \rangle$ следующим образом:

$$n(\sigma, \langle \mu \rangle) = \sqrt{2\pi}\sigma \times \frac{\sum_i \chi_i \exp \int_0^\infty W(\mu) \left[\frac{\mu}{kT} \left(1 - \operatorname{cth}^2 \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) \right) + \frac{kT}{(\mu H)^2} \right] d\mu}{\sum_i \left[\int_0^\infty W(\mu) \left[\frac{\mu}{kT} \left(1 - \operatorname{cth}^2 \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) \right) + \frac{kT}{(\mu H)^2} \right] d\mu \right]^2}. \quad (9)$$

Учитывая предствление (9), систему трех уравнений (8) можно свести к системе двух нелинейных уравнений

$$F_1 = \sum_{i=1}^N \left[n(\sigma, \langle \mu \rangle) \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} W(\mu) L \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) d\mu - \chi_{\text{exp}} \right] \times \int_0^\infty \frac{(2 \ln^2(\mu/\langle \mu \rangle) - \sigma^2)}{\sqrt{2\pi}\sigma^4} W(\mu) L \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) d\mu = 0,$$

$$F_2 = \sum_{i=1}^N \left[n(\sigma, \langle \mu \rangle) \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} W(\mu) L \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) d\mu - \chi_{\text{exp}} \right] \times \int_0^\infty \frac{(\mu \ln(\mu/\langle \mu \rangle) - \sigma^2)}{\sqrt{2\pi}\sigma^3 \langle \mu \rangle^2} W(\mu) L \left(\frac{\mu H_i}{kT} \right) d\mu = 0.$$

Поскольку полученная система нелинейных уравнений имеет сложный аналитический вид, ее приближенное решение может привести к трудоемким вычислительным операциям. Поэтому минимум функционала (7) находим путем его табулирования при $\sigma \in [0.1; 3]$ и $\langle \mu \rangle \in [1000; 10000]$ с учетом соотношения (9) для n .

За начальное приближение $\sigma^{(0)}$, $\langle \mu \rangle^{(0)}$ выбираем те значения σ , $\langle \mu \rangle$, при которых функционал (7) принимает наименьшее значение. Полученные значения n , σ , $\langle \mu \rangle$ используем при построении кривой распределения частиц по размерам. Результаты представлены на рис. 3. Цифрами обозначены номера образцов с разными диаметрами нитей, соответственно рис. 1.

Из рис. 3 видно, что в большинстве случаев функции распределения являются достаточно широкими и магнитные моменты кластеров изменяются в пределах от $4 \cdot 10^3$ до $1.2 \cdot 10^4$ магнетонов Бора. Соответственно их размеры в случае кремния колеблются в пределах от 4 до 56 нм, а в случае Si-Ge — от 2.5 до 30 нм. Интересно отметить, что наличие в кристаллах кластеров размерами от 3 до 50 нм приводит к появлению квантово-размерных эффектов. Так, при возбуждении азотным лазером в нитевидных кристаллах кремния наблюдается люминесценция в видимой области при комнатной температуре (рис. 4). Можно сделать предположение, что причиной этого является наличие в кристаллах нанокластеров.

На сегодняшний день вопрос о природе кластеров остается открытым и является предметом наших дальнейших исследований.

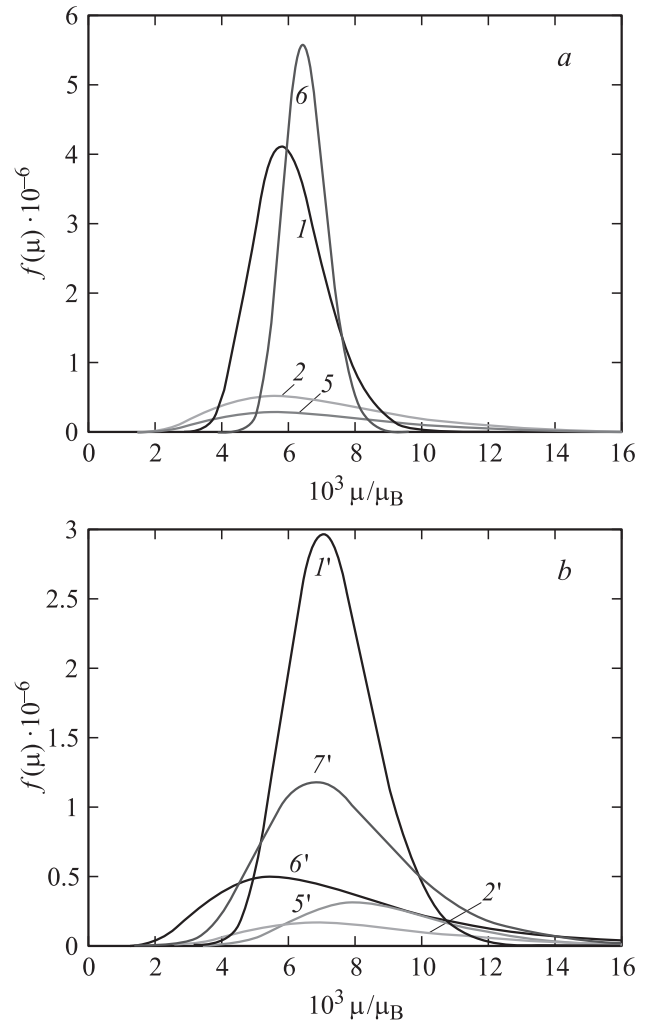


Рис. 3. Функции распределения кластеров по величине их магнитных моментов: *a* — для нанокристаллов Si, мкм; 1 — 0.1–0.2, 2 — 0.4–0.6, 5 — 30–40, 6 — 90–100; *b* — для нанокристаллов Si_{0.95}Ge_{0.05}, мкм: 1' — 0.1–0.2, 2' — 0.5–0.7, 5' — 30–40, 6' — 40–50, 7' — 70–80.

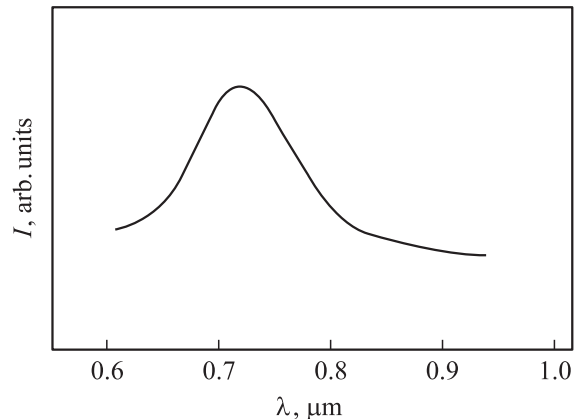


Рис. 4. Спектр фотолуминесценции нанокристаллов Si диаметром 0.6 мкм.

3. Заключение

Установлено, что поведение магнитной восприимчивости (МВ) нитевидных кристаллов Si и Si–Ge разного диаметра существенно отличается от МВ объемного материала, для которого $\chi \approx -11.6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{Г}$, и не зависит от напряженности магнитного поля. На основании проведенного анализа зависимостей $\chi(H)$ сделано предположение о наличии в наноклстерах Si и Si–Ge парамагнитных центров, часть которых образует магнитные наноклстеры. Для объяснения полученных результатов предложена модель в рамках ланжевеновского суперпарамагнетизма. На основании полученных экспериментальных кривых $\chi(H)$ и проведенных расчетов построены функции распределения наноклстеров по величине их магнитных моментов. Определены наиболее вероятные размеры и магнитные моменты кластеров. В частности, размеры кластеров в случае Si колеблются в пределах от 4 до 56 нм, а в случае Si_{0.95}Ge_{0.05} — от 2.5 до 30 нм, а их магнитные моменты изменяются в пределах от $4 \cdot 10^3$ до $1.2 \cdot 10^4$ магнетонов Бора.

Список литературы

- [1] I. Maryamova, A. Druzhinin, E. Lavitska, I. Gortynska, Y. Yatzuk. *Sensors Actuators*, **A85**, 153 (2000).
- [2] R.I. Baitsar, S.S. Varshava, I.V. Kurylo, I.P. Ostrovskii. *Functional Mater.*, **8** (2), 1 (2001).
- [3] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii. *Phys. Status Solidi. C*, **1** (2), 333 (2004).
- [4] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, Ya.V. Gij. *Functional Mater.*, **12** (4), 738 (2005).
- [5] V. Tsmots', P. Litovchenko, Yu. Pavlovskyy, I. Ostrovskyy, O. Litovchenko, I. Pankin, M. Luchkevich, V. Salan. *Ukr. J. Phys.*, **5** (1), 36 (2008).
- [6] A.I. Klimovskaya, I.V. Prokopenko, S.V. Svechnikov, I.P. Ostrovskii, A.K. Gutakovskiy, Yu.A. Nastauchev, A.L. Aseev. *Mater. Sci. Engin.*, **19**, 205 (2002).
- [7] I.P. Ostrovskii, Ya.S. Gij, V.M. Tsmots, Yu.V. Pavlovskii. *Crystallography Reports*, **49** (2), 202 (2004).
- [8] V.A. Voronin, I.L. Maryamova, A.S. Ostovskaya. *Cryst. Prop. Prepar.*, **36**, 340 (1991).
- [9] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [10] A.I. Klimovskaya, I.V. Prokopenko, I.P. Ostrovskii. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 5923 (2001).
- [11] В.М. Цмоць, И.С. Панькив, Л.И. Панькив, Ю.В. Павловский, В.В. Петренко, Т.С. Кавецкий, Д.В. Лабовка, М.М. Лучкевич, Р.В. Охримович, В.П. Салань, М.В. Цюпер. Патент Украины на изобретение № 77284 от 15.11.2006.
- [12] E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel. *Phys. Rev. B*, **56**, 6086 (1997).
- [13] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzler. *Phys. Rev. B*, **67**, 224 416 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Research and modeling of magnetic susceptibility of Si and Si_{0.95}Ge_{0.05} whiskers

V.M. Tsmots*, P.G. Litovchenko⁺, N.T. Pavlovska^{*,+}, Yu.V. Pavlovskyy^{*,+}, I.P. Ostrovskyy[×]

* Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University, 82100 Drohobych, Ukraine

+ Institute for Nuclear Research, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

× National University „Lvivska Politehnika“, 79013 Lviv, Ukraine

Abstract The magnetic susceptibility of Si and Si_{0.95}Ge_{0.05} whiskers of various diameters have been studied. Its significant difference from the bulk material has been found. It leads to an assumption that there are paramagnetic centers in the samples, part of which form magnetic nanoclusters. In order to explain the experimental results a model in terms of Langevin supermagnetism has been suggested. Functions of cluster distribution by the value of their magnetic moments have been charted. The most probable cluster sizes and their magnetic moments have been defined.