

Ю.В. Павловський¹, Г. Лука², І.П. Островський³, Н.Т. Павловська⁴

Структура та магнітні властивості голкоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

¹Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. І. Франка, 24,
82100, Дрогобич, Україна, yu_pavlovskyy@ukr.net

²Інститут фізики польської академії наук, 02-668 Варшава, Польща

³НУ «Львівська політехніка», вул. С. Бандури, 12, 79013, Львів, Україна

⁴Дрогобицька загальноосвітня школа І-ІІІ ступенів №4, вул. Стрийська, 28, 82100, Дрогобич, Україна

Методом хімічних транспортних реакцій у закритій галоїдній системі Si-Au-Pt-B-Br вирошено ниткоподібні кристали $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ складу $x = 0,01 - 0,08$ поперечними розмірами 0,1 - 100 мкм. Досліджено структурні та магнітні властивості одержаних кристалів. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що на поверхні голкоподібних кристалів, поперечними розмірами 50 – 80 мкм, присутня пориста оболонка товщиною 50 – 60 нм. З аналізу енергетичний спектрів рентгенівського випромінювання встановлено, що поверхнева оболонка містить значну концентрацією атомів кисню та вуглецю. У свою чергу, на внутрішніх шарах зразків піків кисню та вуглецю не виявлено. Встановлено, що стравлювання поверхневого шару кристалів приводить до покращення їх структурних та магнітних властивостей.

Ключові слова: кремній-германій, голкоподібні кристали, електронна мікроскопія, рентгенівський спектр, магнітна сприйнятливість.

Стаття постуила до редакції 29.12.2017; прийнята до друку 05.03.2018.

Вступ

Завдяки своїй унікальній формі, розмірам, високій пружності та механічній міцності, що пояснюється структурною досконалістю, ниткоподібні кристали (НК) усе ширше застосовуються у різних галузях практичної діяльності людини (авіаційна, ракетно-космічна, медична, транспорт, телекомунікації тощо). Із НК виготовляють високочутливі датчики малих концентрацій різних газів і рідин [1-3], температур [4, 5], тензодатчики для вимірювання механічних характеристик, сенсори різноманітних фізичних величин, надміцні композиційні матеріали, мініатюрні підвіски у приладах, мікророзонди [6-11]. Однією з перспектив застосування НК є їх використання у хімічних і біологічних сенсорах [12-14]. Це чудові об'єкти фізичних досліджень, оскільки дають змогу в широких межах змінювати досконалість структури і, отже, моделювати різні умови для перевірки правильності теоретичних розрахунків для уточнення наявних моделей, уявлень

і отримання нових даних про фізичну природу різноманітних процесів, які протікають у твердому тілі.

Сьогодні найбільша увага приділяється вивченню НК Si, Ge та твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, що зумовлено простотою технологічного процесу їх вирощування, низькою вартістю вихідної сировини, широким спектром практичного застосування та можливістю роботи в широкому діапазоні температур. У працях [15-17] авторами виявлено особливості структурних, магнітних та мікромеханічних властивостей ниткоподібних кристалів та не до кінця з'ясовано їх фізичну природу. Тому, метою даної роботи було, на основі вивчення результатів скануючої електронної мікроскопії та енергетичного спектру рентгенівського випромінювання, з'ясувати особливості структури НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ та її вплив на їх магнітні властивості.

I. Експериментальні результати та їх обговорення

Ниткоподібні кристали Si-Ge вирощувалися методом хімічних транспортних реакцій у закритій



Рис.1. Установка для проведення структурних досліджень



Рис. 2. Загальний вигляд пучка НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$.

бромідній системі з використанням домішок-ініціаторів росту (Pt, Au) та легуючої домішки (B) [15]. Вміст германію в твердому розчині Si-Ge контролювався методом мікрозондового аналізу і становив $x = 0,03$. Як відомо, при переході від голкоподібних кристалів до кристалів субмікронного діаметру відбувається зміна механізму росту, так квазіциліндричні ниткоподібні кристали субмікронного діаметра утворюються за механізмом пара-рідина-кристал (ПРК), тоді як голкоподібні НК більших діаметрів за механізмом пара-кристал (ПК) [18]. При цьому змінюється морфологія і структура кристалів. Так, субмікронні НК – це своєрідні “гетероструктури”, які складаються з монокристалічного ядра і нанопористої оболонки [19]. Голкоподібні НК ($3 < d < 80$ мкм) – монокристали з добре вираженою огранкою [19].

Структурні дослідження НК SiGe проводилися в Інституті фізики Польської академії наук (м. Варшава) на скануючому електронному мікроскопі з польовою емісією (типу Шоттки) фірми JEOL JSM-7600F, вбудованому в рентгенівський спектрометр INCA 250 фірми OXFORD. Загальний вигляд установки представлено на рис. 1. Параметри мікроскопа: прискорююча напруга: $0,1 \text{ кВ} \div 30 \text{ кВ}$; роздільна здатність $1,0 \text{ нм}$ (при 15 кВ), $1,5 \text{ нм}$ (при 1 кВ); діапазон збільшення: $25x \div 1000000x$.

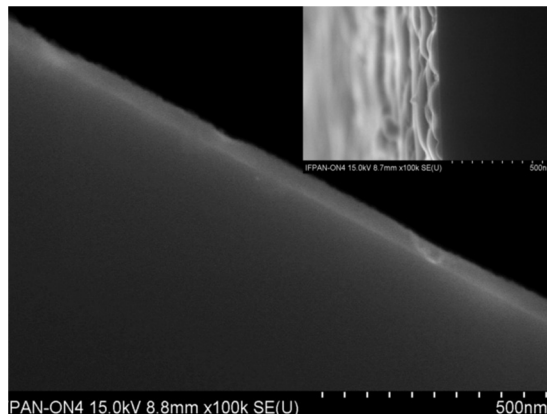


Рис. 3. СЕМ фотографія голкоподібних НК товщиною ~ 60 мкм.

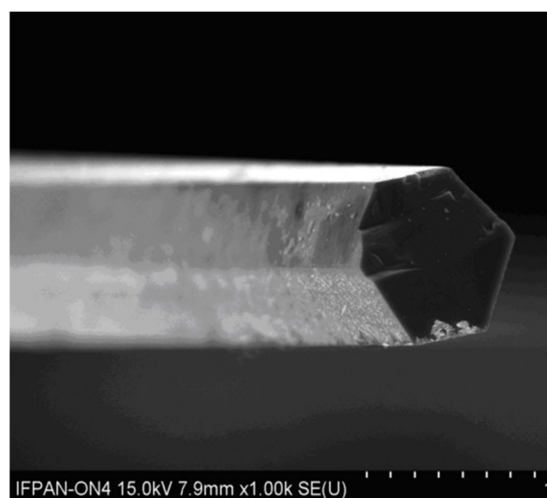


Рис. 4. Вигляд НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ діаметром 60 мкм.

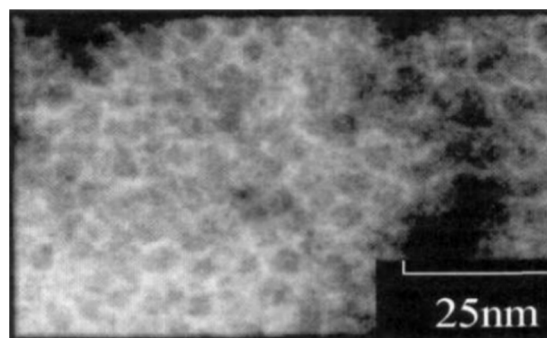


Рис. 5. Структура пористої оболонки НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$.

Експериментальні результати показали, що поверхня кристалів діаметрами $3 - 40$ мкм є дзеркальною і не має значних дефектів (рис. 2). За результатами досліджень цих кристалів методом оже-спектроскопії з поступовим анодним травленням поверхні виявлено, що Вг знаходиться лише на поверхні НК. Його поверхнева концентрація $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

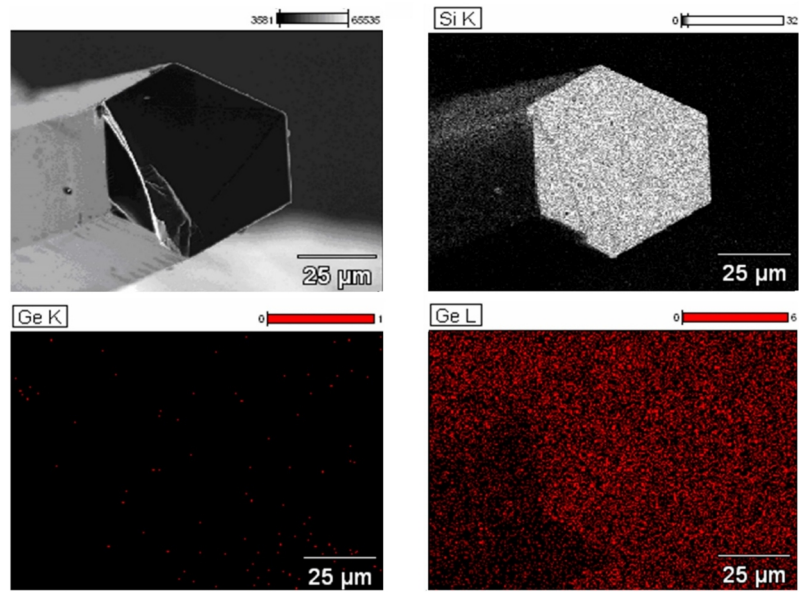


Рис. 6. Результати скануючої електронної мікроскопії внутрішнього шару ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$.

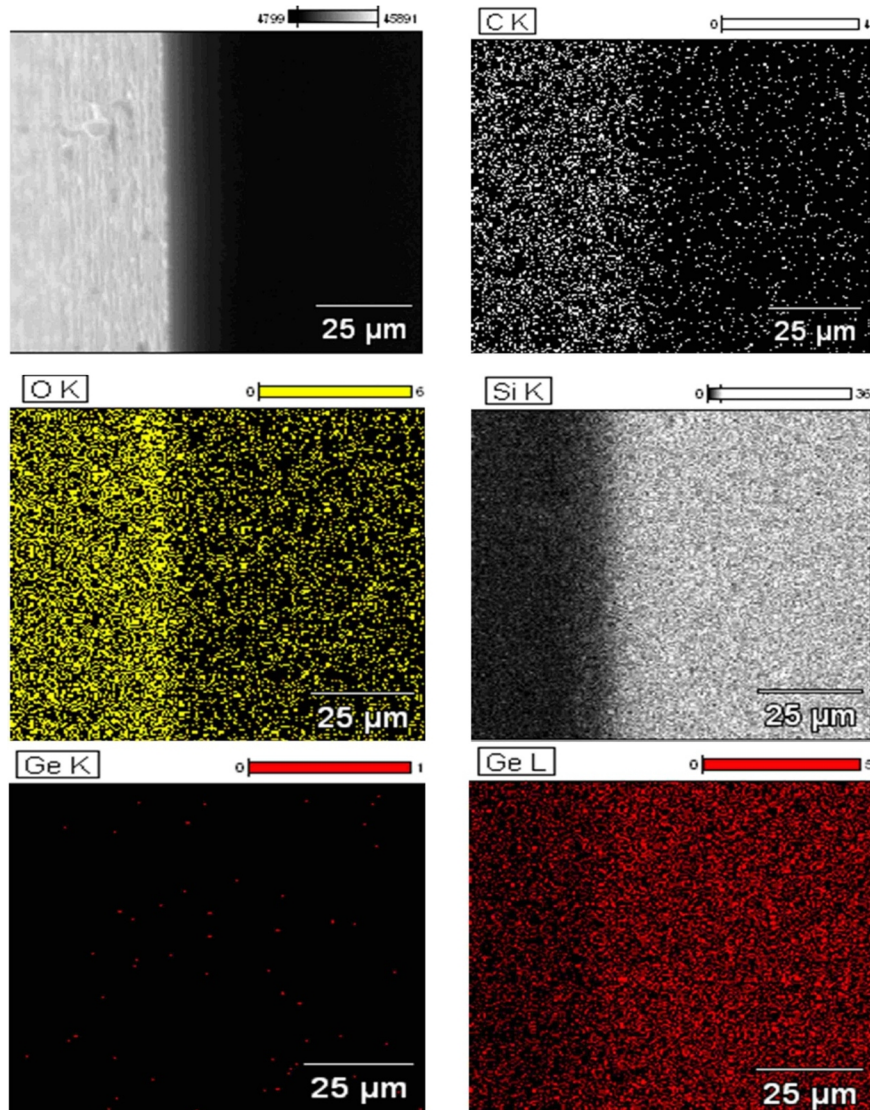


Рис. 7. Результати скануючої електронної мікроскопії поверхневого шару ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$.

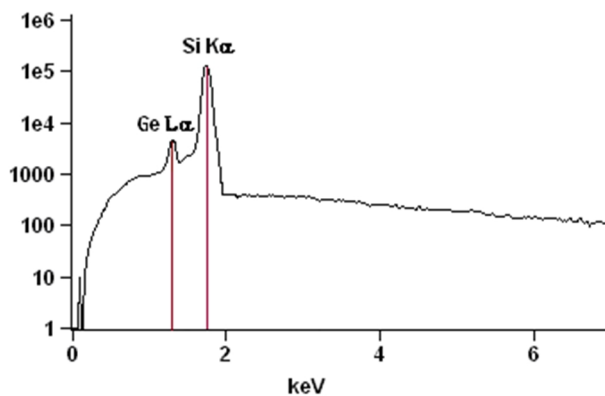


Рис. 8. Енергетичний спектр рентгенівського випромінювання в об'ємній області НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Таблиця 1

Елементний склад в об'ємі НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
Si K	97.1	+/- 0.3	96.8	+/- 0.3
Ge L	2.9	+/- 0.1	3.2	+/- 0.1
Total	100.0		100.0	

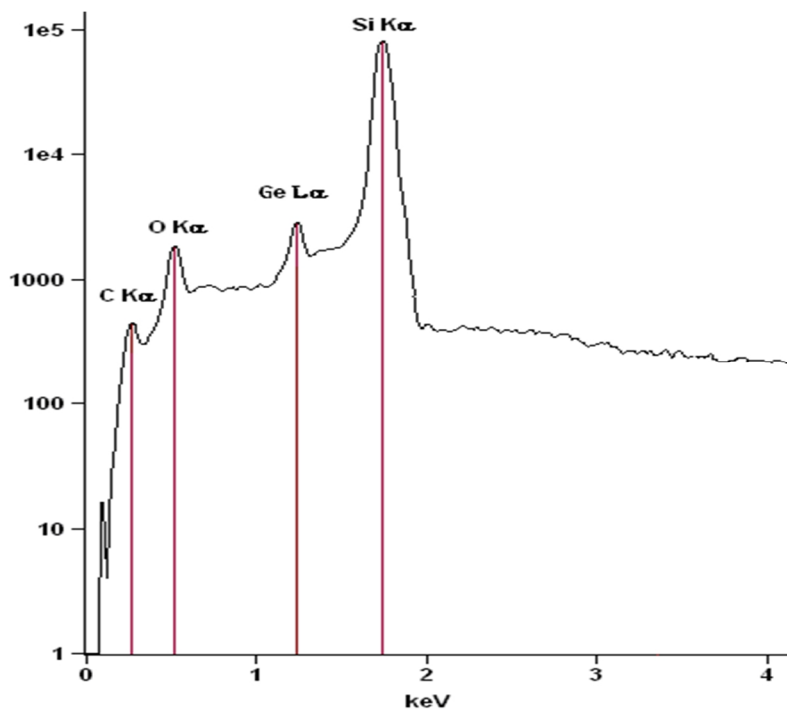


Рис. 9. Енергетичний спектр рентгенівського випромінювання на поверхні НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$.

Таблиця 2

Елементний склад на поверхні НК $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
C K	1.5	+/- 0.1	2.2	+/- 0.1
O K	3.9	+/- 0.1	6.2	+/- 0.2
Si K	91.8	+/- 0.3	88.7	+/- 0.3
Si L	---	---	---	---
Ge L	2.8	+/- 0.3	2.9	+/- 0.1
Total	100.0		100.0	

При збільшенні поперечних розмірів кристалів поверхня на вигляд стає матовою і спостерігаються сходинок росту.

На рис. 3 представлено мікрофотографію, одержану на скануючому електронному мікроскопі, поверхні голкоподібних НК з поперечним розміром ~ 60 мкм, які мають добре виражену гексагональну огранку рис. 4 [19].

Привертає увагу відмінність структури поверхневого шару, товщиною ~ 50–60 нм, від об'ємної частини зразка. Її структура подібна до кристалічної структури пористого кремнію (рис. 5). Як видно з рис. 5, пори мають розміри порядку 5–10 нм. Таким чином, як і у випадку субмікронні НК, голкоподібні кристали поперечними розмірами більше 50 мкм містять на поверхні нанопористу оболонку.

На рис. 6 та рис. 7 представлено результати дослідження цих кристалів на вміст домішок методом скануючої електронної мікроскопії відповідно на внутрішніх і поверхневих шарах.

Результати дослідження енергетичних спектрів рентгенівського випромінювання та визначення елементного складу на внутрішніх та поверхневих шарах представлено відповідно на рис. 8 і табл. 1 та рис. 9 і табл. 2. Як видно з одержаних результатів, вміст германію становить ~ 3%, що і передбачалося при розрахунку завантаження ростової камери відповідними елементами.

З енергетичного спектру одержаного на поверхні НК $Si_{0,97}Ge_{0,03}$ з поперечними розмірами ~ 60 мкм (рис. 9) та з результатів визначення елементного складу (табл. 2) видно, що виявлена пориста оболонка містить значну концентрацію атомів кисню та вуглецю. Очевидно, що саме вміст цих компонентів визначає особливості фізичних властивостей ниткоподібних кристалів поперечними розмірами більше 50 мкм [17].

Слід зауважити, що після стравлювання 60 нм поверхневого шару в поліруючому травнику піків кисню та вуглецю не спостерігається. Відповідно слід очікувати покращення фізичних властивостей зразків.

З'ясуємо це дослідивши залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля цих кристалів.

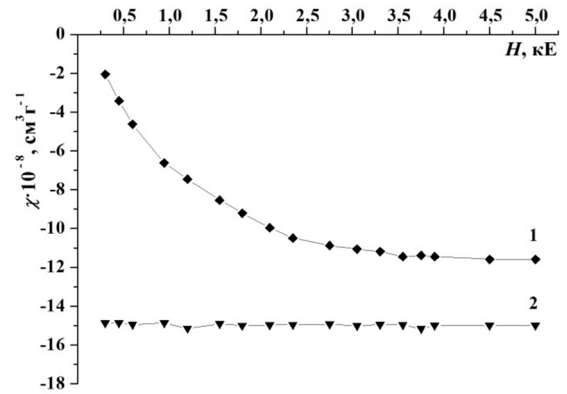


Рис. 10. Залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля НК $Si_{0,97}Ge_{0,03}$ товщиною ~ 60 мкм: крива 1 – вирощених НК; крива 2 – після стравлювання поверхневого шару.

Вимірювання магнітного коефіцієнта проводилося методом Фарадея на модернізованій установці [20] у магнітних полях (0,3 - 5,0) кЕ при температурі $T_{вим.} = 300$ К. Точність стабілізації температури досягає 1 К у діапазоні 70 - 300 К, а точність керування магнітним полем 1 Е у діапазоні 0,2 - 5 кЕ. При вимірюванні магнітного коефіцієнта похибка в полі 4 - 5 кЕ становить ~ 0,7 %, а в полі 0,2 кЕ – ~ 3 %. Одержані експериментальні результати представлено на рис. 10.

Як видно з рисунка, наявність поверхневого шару зі значною концентрацією атомів кисню та вуглецю приводить до появи парамагнітної складової магнітної сприйнятливості та її нелінійної залежності від напруженості магнітного поля (рис. 10, крива 1). Очевидно, що такі результати пов'язані з тим, що атоми кисню та вуглецю є основними компонентами загальновідомих парамагнітних комплексів [21]. Наявність нелінійної залежності свідчить про те, що частина парамагнітних центрів утворює магнітні нанокластери, які мають суперпарамагнітну природу. Такі кластери описуються в рамках моделі ланжевенівського парамагнетизму атомів. Відмінністю є те, що магнітні моменти таких кластерів у $10^3 - 10^5$ разів більші від магнітних моментів окремих атомів. Тому, загальний вигляд формули, що описує таку залежність є наступним [17]:

$$c(H) = N_K N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)} \cdot \left(\frac{N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)}}{kT} \left(1 - \operatorname{cth}^2 \left(\frac{N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)}}{kT} \cdot H \right) \right) + \frac{kT}{N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)} \cdot H^2} \right) + c_{nap} + c_{zp},$$

де N_K – концентрація магнітовпорядкованих кластерів; N_0 – кількість парамагнітних центрів в одному магнітному кластері; $N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)}$ – магнітний момент кластера; M_B – магнетон Бора; g

– g -фактор; s – спин парамагнітного центра, з яких складається кластер (приймаємо $s = 1/2$); k – постійна Больцмана, T – температура; c_{nap} – парамагнітна складова; c_{zp} – сприйнятливості ґратки.

Після проведення стравлювання поверхневого шару зразка у поліруючому травнику нелінійність зникає, а значення магнітної сприйнятливості збігається зі значеннями магнітної сприйнятливості структурно досконалих зразків $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ (рис. 10, крива 2) [22, 23].

Висновки

Методом скануючої електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу проведено структурні дослідження ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ товщиною ~ 60 мкм. Показано, що ці кристали мають чітку гексагональну огранку.

Встановлено, що мікроструктура поверхневих шарів ниткоподібних кристалів поперечними розмірами 50 - 80 мкм відрізняється від об'ємних і містить значну концентрацію атомів кисню та вуглецю.

Встановлено, що наявність поверхневої оболонки

на кристалах поперечними розмірами 50 - 80 мкм приводить до суттєвої зміни їх магнітних властивостей.

Показано, що після стравлювання поверхневого шару товщиною 60 нм структурні та магнітні властивості ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ покращуються, що робить їх перспективними для практичного використання.

Павловський Ю.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри технологічної та професійної освіти;

Лука Г. - доктор наук, провідний науковий співробітник;

Островський І.П. - професор, доктор технічних наук, професор кафедри напівпровідникової електроніки;

Павловська Н.Т. --- кандидат фізико-математичних наук, вчитель фізики.

- [1] С.В. Сажнев, М.А. Фомичев, В.Н. Тимофеев, *Нано- и микросистемная техника* (1), 39, (2008).
- [2] F. Zhang, Y. Ding, Y. Zhang, X. Zhang, Z. Wang, *ACS Nano* 6(10), 9229, (2012).
- [3] X.T. Zhou, J.Q. Hu, C.P. Li, D.D. Ma, C.S. Lee, S.T. Lee, *Chemical Physics Letters* 369, 220 (2003).
- [4] I. Maryamova, A. Druzhinin, E. Lavitska, I. Gortynska, Y. Yatzuk, *Sensors and Actuators A85*(1-3), 153, (2000).
- [5] А.А. Дружинин, И.П. Островский, С.М. Матвиенко, Ю.Р. Когут, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* (1), 26, (2005).
- [6] R. Baitsar, V. Voronin, E. Krasnogenov, N. Bogdanova, *Sensors and Actuators A30*, 175, (1992).
- [7] V. Voronin, I. Maryamova, Y. Zaganyach, E. Karetnikova, A. Kutrakov, *Sensors and Actuators A30*, 27, (1992).
- [8] А.А. Дружинин, И.И. Марьямова, Е.Н. Лавитская, А.П. Кутраков, *Датчики и системы* (6), 2, (2001).
- [9] А.О. Дружинин, І.Й. Мар'ямова, О.П. Кутраков, Н.С. Лях-Кагуй, *Фізика і хімія твердого тіла* 12(4), 1078, (2011).
- [10] Ya. Yang, Yu. Zhou, J.M. Wu, *ACS Nano* 6(9), 8456, (2012).
- [11] A. Druzhinin, I. Ostrovskii, N. Liakh-Kaguy, *Journal of Thermoelectricity* (4), 82, (2009).
- [12] V. Krivitsky, L. Hsiung, A. Lichtenstein, B. Brudnik, R. Kantaev, R. Elnathan, A. Pevzner, A. Khatchourints, F. Patolsky, *Nano Lett.* 12(9), 4748, (2012).
- [13] F. Patolsky, G. Zheng C. M. Lieber, *Nanomedicine* 1(1), 51, (2006).
- [14] Y. Zhou, Y. Liu, J. Cheng Y. Lo, *Nano Lett.* 12(11), 5929, (2012).
- [15] V.A. Voronin, I.L. Maryamova, A.S. Ostrovskaya, *Cryst. Prop. and Prepar.* 36-39, 340, (1991).
- [16] П.Г. Литовченко, Н.Т. Павловська, Ю.В. Павловський, І.П. Островський, *Актуальні проблеми фізики, математики та інформатики. Щорічний науковий журнал* (6), 2, (2014).
- [17] V.M. Tsmots, P.G. Litovchenko, N.T. Pavlovskaya, Yu.V. Pavlovskyy, I.P. Ostrovskyy, *Semiconductors* 44(5), 623, (2010).
- [18] Е.И. Гиваргизов, *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (Наука, Москва, 1977).
- [19] А.И. Klimovskaya, I.V. Prokopenko, I.P. Ostrovskii, *J. Phys. Condens. Matter.* 13, 5923, (2001).
- [20] Пат. 77284 Україна, МПКG01R 33/16. Пристрій для вимірювання магнітної сприйнятливості матеріалів / В.М. Цмоць, І.С. Паньків, Л.І. Паньків, Ю.В. Павловський, В.В. Петренко, Т.С. Кавецький, Д.В. Лабовка, М.М. Лучкевич, Р.В. Охримович, В.П. Салань, М.В. Цюпер. – 20041008650; заявл. 25.10.2004; опубл. 15.11.2006, Бюл. №11.
- [21] Г.П. Гайдар, *Электронная обработка материалов* 48(1), 93, (2012).
- [22] В. Цмоць, П. Литовченко, Ю. Павловський, І. Островський, О. Литовченко, М. Лучкевич, І. Паньків, В. Салань, *Український фізичний журнал* 53(1), 36, (2008).
- [23] A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, P. Litovchenko, N. Pavlovskaya, Yu. Pavlovskyy, Yu. Ugrin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393(1), 310, (2015).

Yu.V. Pavlovskyy¹, G. Luka², I.P. Ostrovskyy³, N.T. Pavlovska⁴

Structure and Magnetic Properties of Si_{0,97}Ge_{0,03} Whiskers

¹*Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University, 24, Franko Str., 82100 Drohobych, Ukraine, yu_pavlovskyy@ukr.net*

²*Institute of Physics, Polish Acad. of Sciences, al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland*

³*Lviv Polytechnic National University, S. Bandera Str., 12, 79013, Lviv, Ukraine*

⁴*Drohobych Comprehensive School I-III degrees №4, Stryiska Str., 28, 82100, Drohobych, Ukraine*

By the method of chemical transport reactions in the closed halogen system Si-Au-Pt-B-Br, whiskers Si_{1-x}Ge_x x = 0.01-0.08 of transverse dimensions 0.1-100 μm were grown. Structural and magnetic properties of the obtained crystals are investigated. The method of scanning electron microscopy showed that on the surface of needle-like crystals, with transverse dimensions of 50-80 microns, a porous shell with a thickness of 50-60 nm is present. From the analysis of the energy spectra of X-rays, it was found that the surface shell contains significant concentration atoms of oxygen and of carbon. In turn, oxygen and carbon peaks were not detected on the inner layers of samples. It has been established that the chemical etching of the surface layer of crystals leads to the improvement of their structural and magnetic properties.

Key words: whiskers of silicon-germanium, electron microscopy, X-ray spectrum, magnetic susceptibility.