

Ю. Павловський¹, П. Литовченко², І. Островський³, Н. Павловська⁴
**Магнітна сприйнятливність ниткоподібних кристалів
Si_{0,97}Ge_{0,03}, опромінених протонами**

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

²Інститут ядерних досліджень НАН України, 03028, Київ, Україна

³Національний університет «Львівська політехніка», 79013, Львів, Україна

⁴Дрогобицька ЗОШ I-III ступенів №4, 82100, Дрогобич, Україна

Методом хімічних транспортних реакцій в закритій бромідній системі, з використанням золота в якості ініціатора росту, вирощено ниткоподібні кристали Si_{0,97}Ge_{0,03} поперечними розмірами 40 ± 2 мкм. Досліджено вплив протонного опромінення дозами до 1·10¹⁷ p⁺/см² та наступних термічних обробок за температур 200 - 500 °С на магнітну сприйнятливність цих кристалів. Залежності магнітної сприйнятливності від напруженості магнітного поля ниткоподібних кристалів Si_{0,97}Ge_{0,03}, опромінених протонами, описано в рамках моделі ланжевенівського парамагнетизму атомів та пояснено утворенням дефектів вакансійного типу. Виявлено підвищення радіаційної стійкості кристалів Si_{0,97}Ge_{0,03} після комбінованої дії опромінення та наступних термічних обробок.

Ключові слова: кремній-германій, ниткоподібні кристали, протонне опромінення, термічний відпал, магнітна сприйнятливність.

Стаття постуила до редакції 28.05.2019; прийнята до друку 15.06.2019.

Вступ

Завдяки своїй унікальній формі, розмірам, високій пружності та механічній міцності, досконалості структури ниткоподібні кристали (НК) широко застосовуються у різних галузях практичної діяльності людини (авіаційна, ракетно-космічна, медична, транспорт, телекомунікації тощо).

Вивчення поведінки кристалів під дією радіаційного, зокрема протонного опромінення є цікавим з точки зору створення радіаційно стійких сенсорів [1, 2]. З іншого боку, висока досконалість структури ниткоподібних кристалів (НК) дозволяє моделювати дефекти, які утворюються в кристалах у процесі опромінення [3-5].

Метою роботи було вивчення впливу протонного опромінення з дозами до 1·10¹⁷ p⁺/см² та відпалу за температур 200 – 500 °С на магнітну сприйнятливність ниткоподібних кристалів Si_{1-x}Ge_x (x = 0,03). Для експерименту вибрано зразки саме такого складу, оскільки вони вирізняються високою досконалістю структури та високими мікромеханічними характеристиками [6, 7].

I. Методика експерименту

Вирощування НК Si_{1-x}Ge_x проводилося методом хімічних транспортних реакцій в закритій бромідній системі з використанням золота в якості ініціатора росту [8]. В кварцову ампулу завантажували ростовий матеріал (кремній, германій), легуючі домішки (бор) і галоген (бром), який використовувався як транспортуючий агент. Ампулу відкачували до тиску 10⁻⁵ мм рт. ст. і поміщали в трубчасту піч з градієнтом температури. Температура зони джерела становила 900°С, зони кристалізації – 550 – 750 °С. Вміст германію в твердому розчині Si_{1-x}Ge_x визначався методом мікрондогового аналізу на установці САМЕВАХ і становив x = 0,03 мольних відсотка. Для дослідження відібрано НК діаметром 40 ± 2 мкм і довжиною 4-5 мм. Це кристали p-типу провідності з питомим опором r = 0,018 Ом·см.

Кристали опромінювалися 6 MeV протонами дозами 5·10¹³ p⁺/см², 10¹⁵ p⁺/см² і 1·10¹⁷ p⁺/см² при 40°С на циклотроні У-120 Інституту ядерних досліджень НАН України.

Магнітну сприйнятливність (МС) ниткоподібних кристалів досліджено методом Фарадея в інтервалі магнітних полів 0,2 – 5 кЕ.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 приведено одержані експериментальні результати. Опромінення найменшою дозою не привело до зміни магнітної сприйнятливості. Збільшення дози опромінення до $5 \cdot 10^{15} \text{ p}^+/\text{cm}^2$ приводить до появи парамагнітної складової МС (рис. 1, крива 2). За її лінійним характером можна зробити висновок про утворення в НК у процесі опромінення диспергованих парамагнітних центрів, між якими відсутня взаємодія. При дозі опромінення $1 \cdot 10^{17} \text{ p}^+/\text{cm}^2$ крім парамагнітної складової, появляється нелінійність залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля. Це свідчить про те, що у даному випадку, поряд з диспергованими парамагнітними центрами в кристалах формуються деякі їх скупчення (кластери). Вони поведуть себе подібно до ланжевенівського парамагнетизму атомів, які володіють магнітним моментом. Відмінність лише в тому, що їх магнітні моменти в $10^3 - 10^5$ разів більші від магнітного моменту окремих атомів. Як відомо, опромінення протонами приводить до утворення в матеріалі не тільки різного роду точкових дефектів, а й так званих областей розупорядкування, які, очевидно, можуть слугувати центрами зародження магнітних нанокластерів.

Для аналізу експериментальних залежностей магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля $c(H)$ (рис. 1, крива 3) використано теоретичну модель [9]:

$$c(H) = N_K M_K \cdot \left(\frac{M_K}{kT} \cdot \left(1 - \text{cth}^2 \left(\frac{M_K}{kT} \cdot H \right) \right) + \frac{kT}{M_K \cdot H^2} \right) + c_{nap} + c_{ep} \quad (1)$$

+ $c_{nap} + c_{ep}$
де N_K – концентрація магнітовпорядкованих кластерів; k – постійна Больцмана, T – температура; $M_K = N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)}$ – магнітний момент кластера; N_0 – кількість парамагнітних центрів в одному магнітному кластері, M_B – магнетон Бора, g – g-фактор (приймаємо $g=2$), s – спин парамагнітного центру, з яких складається кластер (приймаємо $s=1/2$); c_{nap} – парамагнітна складова; c_{ep} – сприйнятливість ґратки.

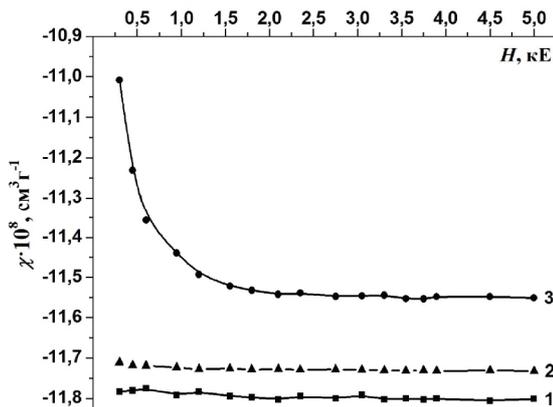


Рис. 1. Залежність магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$: 1 – вихідний зразок, 2 – опромінений дозою $5 \cdot 10^{15} \text{ p}^+/\text{cm}^2$, 3 – опромінений дозою $1 \cdot 10^{17} \text{ p}^+/\text{cm}^2$.

Апроксимуючи експериментальні залежності $c(H)$ теоретичним виразом (1) оцінено відповідні величини. Результати представлено в табл. 1.

У цій моделі ми припустили в першому наближенні, що магнітні моменти кластерів однакові. Однак, очевидно, може існувати певний розподіл кластерів за величиною їх магнітних моментів [10]. Теоретичний вираз, який описує магнітовпорядковану складову експериментальної залежності $c(H)$ (рис. 1, крива 3), можна представити у вигляді:

$$c^{\text{теор}} = \int_0^{\infty} M_C f(M_C) \left(\frac{M_C}{kT} \left(1 - \text{cth}^2 \left(\frac{M_C H}{kT} \right) \right) + \frac{kT}{M_C H^2} \right) dM_C \quad (2)$$

де $f(M)$ – розподіл частинок за магнітним моментом; $f(M)dM$ – концентрація частинок з магнітним моментом від M до $M + dM$.

У більшості випадків функцію $f(M)$ приймають логарифмічно-нормованою [11, 12], тобто:

$$f(M_C) = \frac{n}{\sqrt{2ps}} \frac{1}{M_C} \exp \left[-\frac{\ln^2(M_C / \langle M_C \rangle)}{2s^2} \right] \quad (3)$$

Функція розподілу $f(M_C)$ визначається трьома параметрами n , s , $\langle M_C \rangle$. Тому, побудова розподілу зводилась до відшукування цих параметрів. Одним із способів їх визначення є метод найменших квадратів, який полягає у мінімізації виразу

Таблиця 1

Обчислені параметри за результатами апроксимації експериментальних залежностей $c(H)$ теоретичним виразом (1)

№	Зразок $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$	$c_{nap}, \text{cm}^3 \cdot \Gamma^{-1}$	$N_0, 1/\text{кластер}$	N_K, cm^{-3}	$D, \text{нм}$
1	вихідний	–	–	–	–
2	$\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ p}^+/\text{cm}^2$	$0,1 \cdot 10^{-8}$	–	–	–
3	$\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ p}^+/\text{cm}^2$	$0,24 \cdot 10^{-8}$	$1,62 \cdot 10^4$	$1,85 \cdot 10^9$	6

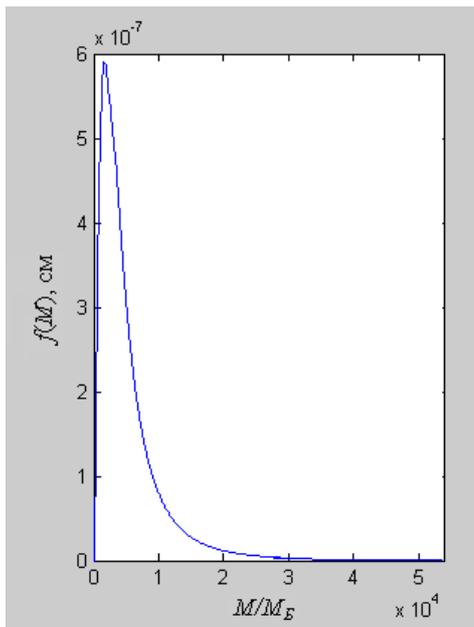


Рис. 2. Побудова функції розподілу кластерів за величиною їх магнітних моментів.

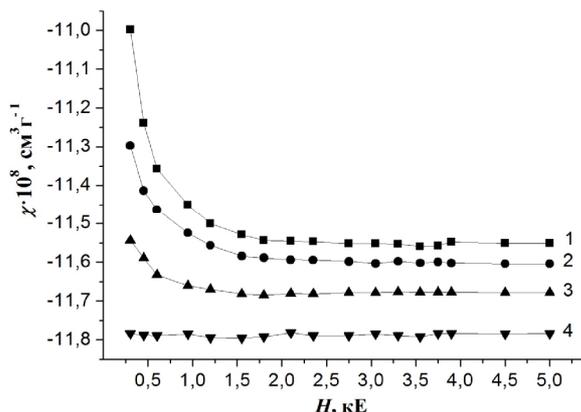


Рис. 3. Залежність магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів $Si_{0,97}Ge_{0,03}$: 1 – опромінених 6,8 MeV протонами дозою $1 \cdot 10^{17} p^+/cm^2$; 2 – після відпалу при 200°C; 3 – після відпалу при 300°C; 4 – після відпалу при 500 °C.

$$\Delta_c = \sum_{i=1}^N (c^{teor}(H_i) - c^{exp}(H_i))^2, \quad (4)$$

де $c^{teor}(H_i)$ – визначається з (2), $c^{exp}(H_i)$ – експериментальні значення магнітної сприйнятливості, N – кількість експериментальних точок.

З побудови функції розподілу кластерів за їх величиною (рис. 2) визначено найбільш імовірні розміри кластерів (D , нм). Результати обчислень приведено в табл. 1.

Як відомо [13], основними типами дефектів у монокристалічному кремнії є: комплекс вакансія-кисень (А-центр), дивакансії, комплекс донор-вакансія, комплекс бор-вакансія. При протонному

опроміненні в зразках кремнію утворюються не тільки точкові радіаційні дефекти, а й, так звані, області розупорядкування дивакансійного типу [14]. Автори [15] при дослідженні відпалу дивакансій в кремнії, який містить області розупорядкування, спостерігали три стадії відпалу дивакансій в температурному інтервалі 100 - 200°C з енергією активації 1,0 eВ; 200 - 300°C – 1,3 eВ та 300 - 500°C – 1,5 eВ. Це пов'язують з різним положенням дивакансій: в ядрі кластера, в області просторового заряду кластера та в провідній матриці кремнію.

Нами було проведено відпал зразка опроміненого дозою $1 \cdot 10^{17} p^+/cm^2$ за температур 100°C, 200°C та 500°C тривалістю 5 годин кожен. Термообробка зразка проводилася в трубчастій печі на повітрі. Вважаємо, що відпал на повітрі не впливає на формування об'ємних дефектів в Si, оскільки, як показано авторами [16], окислення поверхні зразків може приводити до додаткової генерації міжвузлових атомів кремнію з межі розділення окису кремнію і кремнієвої матриці в об'єм кристалу лише при двостадійних термообробках з повторним відпалом при температурах вищих 1100 °C тривалістю понад 10 год.

Одержані експериментальні результати представлено на рис. 3, а визначені за формулою (1) параметри N_0 і N_C після кожного етапу відпалу – в табл. 2. Як бачимо, термообробка опромінених протонами зразків призводить до відпалу радіаційних дефектів. Після термообробки за температури 500 °C значення магнітної сприйнятливості опромінено зразка (рис. 3, лінія 4) практично співпадає з вихідним зразком (рис. 1, лінія 1).

Таким чином, особливості магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів $Si_{0,97}Ge_{0,03}$, опромінених протонами, можна пояснити утворенням дефектів вакансійного типу.

Цікаво зауважити, що при повторному

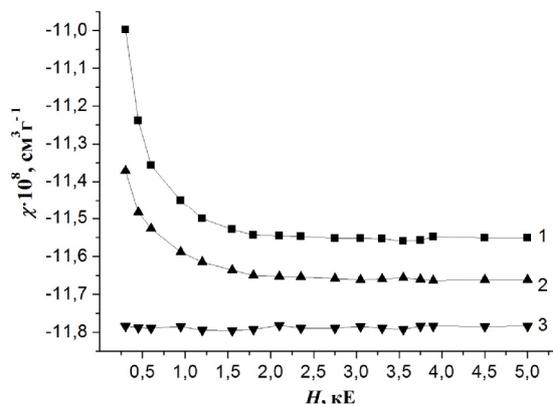


Рис. 4. Залежність магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів $Si_{0,97}Ge_{0,03}$: 1 – опромінених 6,8 MeV протонами дозою $1 \cdot 10^{17} p^+/cm^2$; 2 – повторно опромінених 6,8 MeV протонами дозою $1 \cdot 10^{17} p^+/cm^2$, попередньо відпалених при 500°C; 3 – вихідних зразків.

Таблиця 2

Обчислені параметри відпалених зразків $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ за результатами апроксимації експериментальних залежностей $c(H)$ (рис. 2) теоретичним виразом (1)

№	Зразок $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$	$c_{\text{нар}}, \text{см}^3 \cdot \text{Г}^{-1}$	$N_0, 1/\text{кластер}$	$N_K, \text{см}^{-3}$	$D, \text{нм}$
1	$\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ p}^+/\text{см}^2$	$0,24 \cdot 10^{-8}$	$1,62 \cdot 10^4$	$1,85 \cdot 10^9$	6
2	Відпалений при 200°C	$0,18 \cdot 10^{-8}$	$1,58 \cdot 10^4$	$1,41 \cdot 10^9$	5,8
3	Відпалений при 300°C	$0,11 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^8$	5,7
4	Відпалений при 500°C	–	–	–	–

Таблиця 3

Обчислені параметри опромінених зразків $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ за результатами апроксимації експериментальних залежностей $c(H)$ (рис. 3) теоретичним виразом (1)

№	Зразок $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$	$c_{\text{нар}}, \text{см}^3 \cdot \text{Г}^{-1}$	$N_0, 1/\text{кластер}$	$N_K, \text{см}^{-3}$	$D, \text{нм}$
1	$\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ p}^+/\text{см}^2$	$0,24 \cdot 10^{-8}$	$1,62 \cdot 10^4$	$1,85 \cdot 10^9$	6
2	$\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ p}^+/\text{см}^2$ попередньо відпалений при 500°C	$0,12 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^8$	5,2
3	Вихідний зразок	–	–	–	–

опроміненні зразків $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$, які пройшли всі стадії відпалу в інтервалі $300 - 500^\circ\text{C}$, виявлено суттєво менший вплив опромінення на їхню магнітну сприйнятливність (рис. 4, табл. 3). Це вказує на підвищення радіаційної стійкості кристалів, відкриваючи, таким чином, нові перспективи практичного використання даних матеріалів в електронній техніці, мікросенсориці тощо. Причиною цього можуть бути наявні в таких зразках кисневмісні комплекси (глибокі рівні дивакансій та тривакансій) [17, 18], які, очевидно, не повністю відпалилися за температури термообробки 500°C , і слугують стоками для радіаційних дефектів. Проте, висловлені припущення потребують подальшого дослідження.

Висновки

1. Оцінено концентрацію та розміри магніточутливих дефектів в опромінених зразках $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ на основі моделі ланжевенівського парамагнетизму атомів.
2. На основі проведених термічних обробок в

інтервалі $200 - 500^\circ\text{C}$ встановлено вакансійну природу радіаційних дефектів в опромінених протонами ниткоподібних кристалах $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ та оцінено динаміку їх зміни при різних температурах відпалу опроміненого зразка.

3. Встановлено, що повторне протонне опромінення зразків $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$, які пройшли всі стадії відпалу в інтервалі $300 - 500^\circ\text{C}$, значно менше впливає на зміну їхніх магнітних властивостей, що свідчить про підвищення радіаційної стійкості та відкриває нові перспективи використання мікронних ниткоподібних кристалів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в електронній техніці та мікросенсориці.

Павловський Ю.В. – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри технологічної та професійної освіти;
Литовченко П.Г. – професор, д.ф.-м.н., головний науковий співробітник відділу радіаційної фізики;
Островський І.П. – професор, д.т.н., професор кафедри напівпровідникової електроніки;
Павловська Н.Т. – к.ф.-м.н., вчитель фізики.

- [1] А.А. Дружинин, И.И. Марьямова, Е.Н. Лавитская, А.П. Кутраков, Датчики и системы. 6, 2 (2001).
- [2] Я.И. Лепих, Ю.Е. Гордиенко, С.В. Дзядевич, А.А. Дружинин, А.А. Евтух, С.В. Ленков, В.Г. Мельник, В.А. Романов, Створення мікроелектронних сенсорів нового покоління для інтелектуальних систем (Астопринт, Одеса, 2010).
- [3] L. Vines, E. Monakhov, A. Kuznetsov, R. Kozłowski, P. Kaminski, B. Svensson, Phys. Rev. B. 78(8), 085205 (2008). (doi: 10.1103/PhysRevB.78.085205).
- [4] А.А. Дружинин, И.П. Островский, Ю.Н. Ховерко, П.Г. Литовченко, Н.Т. Павловская, Ю.В. Павловский, В.М. Цмоць, В.Ю. Поварчук, Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 1-2 (90), 10 (2011). (doi: dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/51754).
- [5] N.T. Pavlovskaya, P.G. Litovchenko, Yu.O. Ugrin, Yu.V. Pavlovskiy, I.P. Ostrovskii, K. Rogacki, Modern Electronic Materials. 2(3), 85 (2016) (doi: 10.1016/j.moem.2016.12.004).
- [6] Yu.V. Pavlovskyy, G. Luka, I.P. Ostrovskyy, N.T. Pavlovskaya, Physics and Chemistry of Solid State. 19 (1), 14 (2018). (doi: 10.15330/pcss.19.1.14-20).

- [7] П.Г. Литовченко, Н.Т. Павловська, Ю.В. Павловський, І.П. Островський, Актуальні проблеми фізики, математики та інформатики. Щорічний науковий журнал. 6, 2 (2014).
- [8] А.О. Дружинін, С.С. Варшава, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко, Електроніка. 513, 59 (2004). (doi: ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/35773).
- [9] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, K. Rogacki, P.G. Litovchenko, N.T. Pavlovska, Yu.V. Pavlovskyy, Yu.O. Ugrin, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 393 (1), 310 (2015). (doi: 10.1016/j.jmmm.2015.05.073)
- [10] V.M. Tsmots, P.G. Litovchenko, N.T. Pavlovka, Yu.V. Pavlovskyy, I.P. Ostrovskyy, Semiconductors. 44 (5), 623 (2010). (doi: link.springer.com/article/10.1134/S1063782610050131).
- [11] E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel, Phys. Rev. B. 56 (10), 6086 (1997).
- [12] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzler, Phys. Rev. B. 67 (22), 224416 (2003).
- [13] Г.П. Гайдар, Електронная обработка материалов 48(1), 93 (2012).
- [14] В.И. Варнина, А.А. Гроза, П.Г. Литовченко, Л.С. Марченко, М.И. Старчик, Г.Г. Шматко, Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 9-ой Международной конференции (Минск, 2011), С. 110.
- [15] И.В. Антонова, А.В. Васильев, В.И. Панов, С.Е. Шаймеев, ФТП 23(6), 1076 (1989).
- [16] Deren Yang, Jia Chu, Jin Xu, Duanlin Que, Journal of Applied Physics. 93 (11), 8926 (2003). (doi.org/10.1063/1.1569978).
- [17] А.П. Долголенко, П.Г. Литовченко, М.Д. Варенцов, В.Ф. Ластовецкий, Г.П. Гайдар, А.П. Литовченко, Вопросы атомной науки и техники. 4, 175 (2006). (doi: dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/80227)
- [18] А.П. Долголенко, Г.П. Гайдар, М.Д. Варенцов, П.Г. Литовченко, Вопросы атомной науки и техники. 2, 151 (2009). (doi: dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/111101).

Yu. Pavlovskyy¹, P. Lytovchenko², I. Ostrovskyy³, N. Pavlovka⁴

Magnetic Susceptibility of Si_{0,97}Ge_{0,03} Filamentous Crystals Irradiated by Protons

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

²*Institute for Nuclear Research, NAS of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine*

³*Lviv Polytechnic National University, 79013, Lviv, Ukraine*

⁴*Drohobych Comprehensive School I-III degrees №4, 82100, Drohobych, Ukraine*

The article deals with the filamentous Si_{0,97}Ge_{0,03} crystals with transverse dimensions of 40±2 μm grown by the method of chemical transport reactions in the closed bromide system using gold as a growth initiator. The focus of research was the influence of proton irradiation with doses up to 1·10¹⁷ p⁺/cm² and the following thermal treatments at temperatures of 200-500°C on the magnetic susceptibility of these crystals. The dependence of the magnetic susceptibility on the intensity of the magnetic field of the proton irradiated filamentous Si_{0,97}Ge_{0,03} crystals is described within the framework of the Langevin atom paramagnetism model and explained by the formation of defects of the vacancy type. The revealed increase in the radiation stability of Si_{0,97}Ge_{0,03} crystals followed the combined effect of radiation and subsequent thermal treatments.

Keywords: silicon-germanium, filamentous crystals, proton irradiation, thermal annealing, magnetic susceptibility.