

УДК 621.315.592

А.О. Дружинін, І.П. Островський,
Ю.М. Ховерко, Р.М. Корецький, С.Ю. Яцухненко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТА МАГНЕТООПІР НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

Ó Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Яцухненко С.Ю., 2012

A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii,
Yu.M. Khoverko, R.M. Koretskyu, S.Yu. Yatsukhnenko

CONDUCTANCE AND MAGNETORESISTANCE OF Si WHISKERS

Ó Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P., Khoverko Yu.M., Koretskyu R.M., Yatsukhnenko S.Yu., 2012

На основі дослідження електропровідності ниткоподібних кристалів Si<B, Au> з діаметрами 5–40 мкм, легованих домішкою бору до концентрацій поблизу переходу метал-ізолятор (ПМД), у температурному інтервалі 4,2–300 К, частотному діапазоні 1– 1×10^6 Гц та сильних магнітних полях до 14 Тл виявлено від’ємний магнетоопір (ВМО) у поперечному магнітному полі, абсолютна величина якого залежить від їх діаметра. На основі дослідження кристалів методом імпедансної спектроскопії визначено концентрації домішок у кристалах, які становлять $5,0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $5,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для зразків різного діаметра, що пояснює виявлені відмінності електропровідності зразків.

Ключові слова: ниткоподібні кристали, кремній, електропровідність, магнетоопір.

Conductance investigations of Si<B, Au> whiskers with diameters 5-40 mkm doped with B impurity to concentration in the vicinity to metal-insulator transition (MIT) in temperature range 4,2, 300 K, frequency range 1, 1×10^6 Hz and magnetic fields with intensity up to 14 T have showed negative magnetoresistance in transverse magnetic field, value of which is dependent of the whisker diameter. Impedance investigations allowed us to determine the whisker concentrations of about of $5,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $5,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in the samples of various diameters, which is correspondent on the observed differences in the whisker conductance.

Key words: whiskers, silicon, conductance, magnetoresistance.

Вступ

Дослідження магнетоопору (МО) легованих ниткоподібних кристалів (НК) Si дозволяє поглибити знання про характер їх провідності в області криогенних температур, а також визначити умови легування кристалів для створення сенсорів працездатних в сильних магнітних полях. Чимало робіт присвячено теоретичному та експериментальному вивченню МО кристалів Si та Ge [1–4]. Електропровідність носіїв заряду та магнетоопір в НК Si вивчали у роботі [5]. У роботах [6, 7] наводяться результати дослідження електропровідності та МО НК Si-Ge легованих домішкою бору до концентрацій поблизу переходу метал-діелектрик (ПМД) за криогенних температур. Зокрема, досліджено поведінку магнетоопору залежно від температури та деформації кристалів, виявлено

явище від'ємного магнетоопору (ВМО), визначені концентрації домішки в НК для створення сенсорів працездатних в сильних магнетних полях. Однак основна увага у цих роботах приділялася дослідженню кристалів з поперечними розмірами 40–50 мкм. Крім того, у попередніх роботах [4–7] концентрація легуючих домішок оцінювалася наближено, оскільки не досліджувався ефект Холла у зв'язку із складністю виготовлення холлівських контактів. Дослідження електропровідності НК при змінному струмі можуть дати інформацію про концентрації легуючих домішок у кристалах.

Метою роботи є дослідження електропровідності та магнетоопору НК Si з діаметрами 5–40 мкм, легованих домішкою В до концентрацій поблизу ПМД, у температурному інтервалі 4,2–300 К, частотному діапазоні 1–1·10⁶ Гц та сильних магнітних полях до 14 Тл для з'ясування впливу розмірності на провідність таких кристалів.

Методика експерименту

Ниткоподібні кристали Si вирощували методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній системі з використанням домішок бору та золота. Температура зони джерела становила 1370 К, температура зони кристалізації – 1070–1150К. Діаметр НК становив 5–40 мкм. Досліджували кристали з концентрацією акцепторної домішки, що відповідала ПМД. Концентрації акцепторної домішки бору та донорної домішки золота, яке використовувалося як ініціатор росту і завантажувалося в ампулу у значній кількості, важко оцінити прямими методами, оскільки точність застосованого методу мікрозондового аналізу не перевищувала 5·10¹⁸ см⁻³.

У попередніх роботах [4–7] була розроблена технологія створення контактів для зразків із діаметром 40–60 мкм, однак для дослідження зразків із меншим діаметром які б мали омичні контакти, постає складність реалізації таких контактів. Тому було проведено серію робіт для реалізації методики створення контактів для ниткоподібних кристалів із меншим діаметром. Серед використаних методик найоптимальнішою технологією, яка дає змогу створити необхідні контакти, виявилось електролітичне осадження. Суть методу полягає в зануренні торців НК у водний розчин електроліту, головним компонентом якого є солі або інші розчинні сполуки – металопокриття. Як контактний метал використовувалося Cu, Ni, Ag. Омичні контакти забезпечили використання срібла. Електрохімічна обробка приконттактних областей здійснювалася в електролітичних ванночках, зображених на рис. 1. НК контактують з негативним полюсом джерела постійного струму, тобто катодом. До позитивного полюса джерела під'єднують пластини або прутки з того металу, якими покривають приконттактну область НК Si.

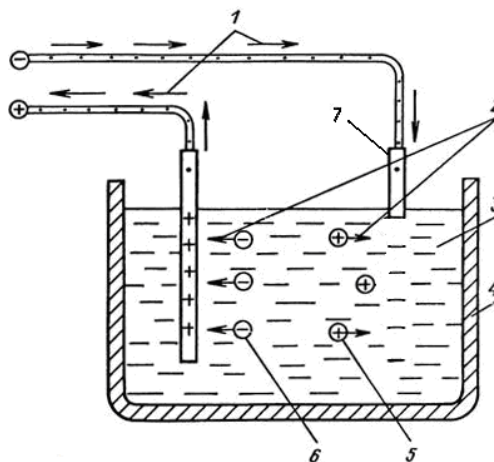


Рис.1. Схематичне зображення електрогальванічного нанесення контактів: 1 – напрям протікання струму; 2 – напрям руху іонів в електроліті; 3 – електроліт; 4 – ванночка з електролітом; 5 – додатно заряджені іони Ag⁺; 6 – від'ємно заряджені іони; 7 – зразок, на який наносять контакти

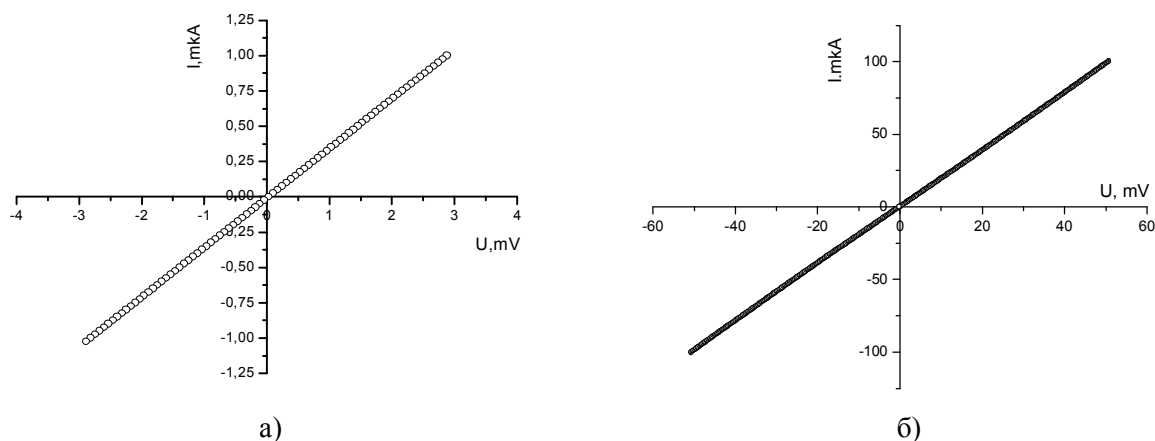
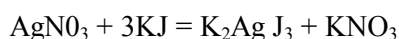


Рис. 2. ВАХ НК Si з діаметром 10 мкм (а) та 24 мкм (б) за $T=4,2\text{ K}$

В електроліті срібло перебуває у вигляді комплексної солі K_2AgJ_3 , отриманої розчиненням $AgNO_3$ в концентрованому розчині KJ за такою схемою:



Отримані контакти електролітичним методом перевіряли на омичність при різних температурах, типові ВАХ яких за 4,2 K наведено на рис. 2.

Вимірювання провідності зразків на змінному струмі проводилося на імпедансному спектрометрі фірми ESO Chemie в широкому частотному діапазоні від 0,01 Гц до 1 МГц при температурах 4,2 K та 300K.

Результати експерименту

Вимірювалися температурні залежності електропровідності НК Si в інтервалі температур 4,2–300 K та їх магнетоопір в інтервалі магнітних полів з індукцією 0–14 Тл при струмі $I=10\text{ }\mu\text{A}$. Результати дослідження температурних залежностей опору НК Si різного діаметра показано на рис. 3 а, а польові залежності магнетоопору – на рис. 3 б. Як видно із рисунків досліджувані кристали можна поділити на дві групи: група I ($d=5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$); б) група II ($d=25\text{--}35\text{ }\mu\text{m}$), характер провідності яких істотно відрізняється.

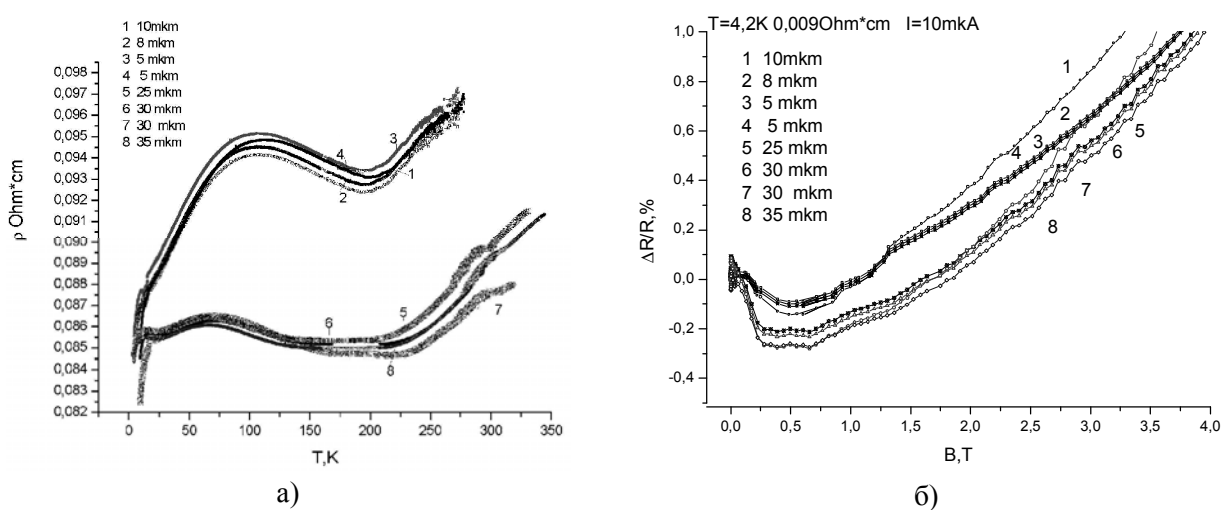


Рис. 3. а) Температурна залежність опору НК Si $\langle B \rangle$ ($\rho_{300K} = 0,009\text{ Ом}\times\text{см}$, $N_A = 5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$): група I ($d=5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$) та група II ($d=25\text{--}35\text{ }\mu\text{m}$) б) Магнетоопір ниткоподібних кристалів Si $\langle B \rangle$ ($\rho_{300K} = 0,009\text{ Ом}\times\text{см}$, $N_A = 5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$): група I ($d=5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$) та група II ($d=25\text{--}35\text{ }\mu\text{m}$) при $T=4,2\text{ K}$

Порівняння параметрів ВМО у ниткоподібних кристалах Si різного діаметра

Група кристалів	d, мкм	Абсолютна величина ВМО	ВМО, інтервал магнітних полів	Температура
1	25-35	-0,25	0-1,5Тл	4,2К
			0-4Тл	13К
			0-6,5Тл	28К
2	5-10	-0,1	0-0,3Тл	4,2К
			0-1Тл	13К
			0-2Тл	28К

На температурних залежностях провідності в інтервалі низьких температур спостерігають особливості, зокрема максимум за температури 10–15 К, який більше виражений у кристалах більшого діаметра, та немонотонний характер зміни опору в області вищих температур від 60 К до 200К. Ми також виявили від'ємний магнетоопір (ВМО) в НК з концентрацією домішки, близькою до критичної для ПМД. Аналогічний ефект спостерігався в [2] для масивних кристалів Si р-типу з ізолюючого боку ПМД. Зауважимо, що в НК від'ємний магнетоопір спостерігався лише в повздовжньому магнітному полі [5], тоді як ми виявили його в поперечному полі. У наших дослідженнях (рис.3 б) чітко помітна розмірна залежність змін у магнетоопорі. У таблиці наведено порівняння абсолютних значень ВМО, температурної та польової області його спостереження у кристалах різної розмірності. З таблиці видно, що у кристалах більшого діаметра (група II) ВМО виражений більше, тоді як у кристалах меншого діаметра (група I) ВМО практично малопомітний.

Обговорення результатів

Досліджувані кристали мають достатньо великі поперечні розміри ($d > 5$ мкм). Тому виявлені розмірні залежності неможливо пов'язати з проявом квантових чи мезоскопічних розмірних ефектів. Найімовірніше, що кристали різної мірності відрізняються ступенем їх легування.

Для визначення концентрацій домішок в НК кремнію було проведено вимірювання частотних залежностей опору НК Si з різним діаметром. **Отримані частотні залежності провідності НК в координатах $\ln(1/R) = f(\ln\omega)$ зображені на рис. 4.**

Одним із можливих механізмів перенесення заряду в сильно легованих і компенсованих напівпровідниках є термічно активовані перескоки. Перескоки носіїв заряду по локалізованих центрах є відповідальні також за провідність на змінному струмі [8, 9]. Зазвичай стрибкову провідність як на постійному, так і на змінному струмі спостерігають за низьких температур, коли вона домінує над провідністю термозбуджених носіїв у зоні. Провідність зонного типу аж до частот 10^{10} - 10^{11} Гц є частотно незалежною. Доволі часто у діапазоні $\omega < 10^{10}$ Гц спостерігається залежність дійсної частини комплексної провідності [8,10]

$$s(w) = \text{Re}s(w) \approx w^n, \quad (2)$$

де показник n переважно набуває значень у межах $0,64 \leq n \leq 1,0$ і слабо залежить від температури. Таку частотну залежність провідності приписують стрибкам носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Стрибковий механізм провідності носіями поблизу рівня Фермі в роботі Девіса і Мотта [10] описується такою частотною залежністю

$$s(w) = \frac{1}{3} p e^2 kT [N(E_F)]^2 a^{-5} w \left[\ln\left(\frac{n_{\text{фон}}}{w}\right) \right]^4, \quad (3)$$

де e – заряд електрона, $N(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі, a – постійна спаду хвильової функції локалізованого носія, $\nu_{\text{ф}}$ – частота оптичних фононів.

Використовуючи таку частотну залежність провідності напівпровідника та отримані експериментальні результати (рис. 4), було оцінено середню довжину стрибка та концентрацію донорних домішок у кристалах.

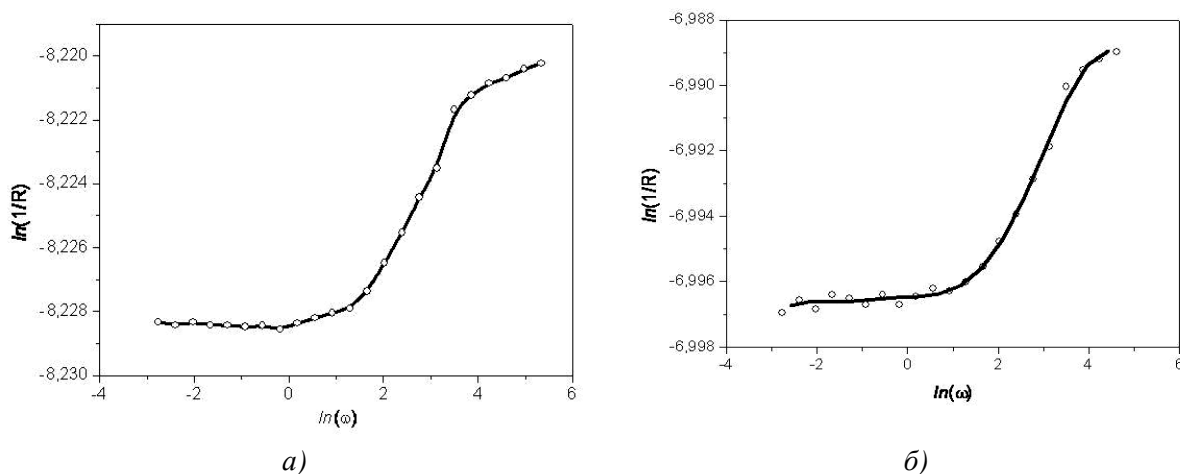


Рис. 4. Частотні залежності провідності HK Si <B, Au> різного діаметра: а) група I (d=5–10 мкм); б) група II (d=25–35 мкм) при T=300K

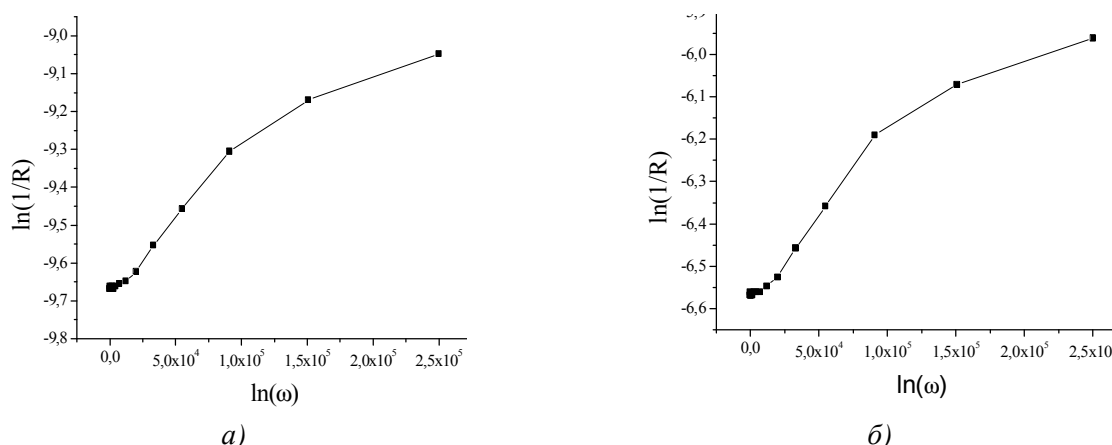


Рис. 5. Частотні залежності провідності HK Si <B, Au> різного діаметра: а) група I (d=5–10 мкм); б) група II (d=25–35 мкм) при T=4,2K

Оскільки типові значення фононної частоти $n_{\phi} = 10^{12} \text{ Гц}$, то в діапазоні частот до 1 МГц провідність добре апроксимується залежністю з показником $n=0,8$ [8,10]. Використовуючи отримані експериментальні дані, було проведено розрахунок густини станів залежно від діаметра зразків. Значення α , яка є постійною спаду хвильової функції локалізованого носія і вимірюється в обернених ангстремах, для кремнію становить $\alpha^{-1}=17 \text{ \AA}$ [11]. Підставивши вищенаведені дані і провівши розрахунки, визначили, що для зразків групи I – $N(E_F)=5,44 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$, а для зразків групи II – $N(E_F)=5,24 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$

Згідно з теорією стрибкової провідності на змінному струмі середній час стрибка τ носія із поглинанням або випусканням фонона визначається виразом

$$\tau^{-1} = n_{\phi} \exp(-2 a R) \tag{4}$$

де R – довжина стрибка. Величину τ^{-1} визначаємо із залежності $\ln(I/R) = f(\ln(w))$ як середню частоту, за якої виконується закон $w^{0,8}$. Після підстановки даних отримана величина середньої

довжини стрибка $R=205 \text{ \AA}$, що співмірно із значенням цього параметра, отриманого авторами [8,9]. При $T=4,2\text{K}$ (за даними рис. 5) середня довжини стрибка у досліджуваних кристалах $R=49 \text{ \AA}$ та $R=45 \text{ \AA}$, відповідно.

Знаючи величину R із співвідношення

$$\frac{4}{3} p R^3 N_t = 1 \quad (5)$$

можна оцінити концентрацію домішкових рівнів N_t , яка для даних зразків першої та другої групи дорівнює $1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, відповідно. Тоді як розрахунок концентрації акцепторних рівнів N_a для даних зразків при температурі $4,2\text{K}$ дорівнює $5,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $5,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Отриманий результат загалом добре узгоджується з аналізом характеру легування кристалів різного діаметра під час їх росту. Відомо, що швидкість аксіального росту НК зростає із збільшенням їх діаметра [4]. Тоді, за умови нерівноважного росту, НК, що ростуть з вищою швидкістю, повинні захоплювати більшу кількість домішки, що й підтвердили результати аналізу імпедансних досліджень. Отже, виявлені відмінності у температурній зміні опору та польових залежностях магнетоопору для НК різного діаметра можна співвіднести з різним ступенем легування кристалів.

Зазвичай ВМО спостерігається у зразках з концентрацією домішки близькою до критичної концентрації для ПМД. За допомогою методу імпедансної спектроскопії ми переконалися, що у наших зразках концентрація домішок дещо перевищує критичну концентрацію для ПМД.

Наявність низькотемпературного максимуму на температурних залежностях опору у кристалах більшого діаметра можна пов'язати з проявом ефекту Кондо [12,13], пов'язаного з процесами переорієнтації спінів у парах електронів, яке має місце за температури 15 K . У результаті для зразків з концентрацією легуючої домішки, що перевищує критичну концентрацію для переходу метал-діелектрик, можливе збереження локалізованих на домішці пар носіїв заряду з антипаралельними спінами, провідність яких зростає у слабкому магнітному полі, що і приводить до виникнення ВМО за низьких температур. За підвищення температури повинно зростати значення магнітної індукції, за якого відбувається впорядкування спінів електронів і, відповідно, розширюється інтервал магнітних полів, у якому спостерігається ВМО (див. таблицю).

Наявність немонотонного характеру зміни опору на температурних залежностях опору, точніше провалу опору в області вищих температур (мінімальне значення опору для обох кристалів припадає на діапазон температур $180 - 200 \text{ K}$), на наш погляд, відображає характер зміни рухливості у зразках, пов'язаний із зміною механізму розсіювання носіїв заряду від розсіювання на іонізованих домішках за нижчих температур ($T < 180-200 \text{ K}$) до розсіювання на теплових коливаннях ґратки за вищих температур ($T > 180-200 \text{ K}$). Таке припущення оправдане, оскільки за цієї температури концентрація носіїв заряду істотно не змінюється, а зміна опору відбувається лише за рахунок змін у рухливості.

Висновки

На основі проведених досліджень електропровідності та магнетоопору НК $\text{Si}\langle\text{B,Au}\rangle$ з діаметрами $1-40 \text{ мкм}$, легуваних домішкою бору до концентрацій $(4-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ у температурному інтервалі $4,2-300 \text{ K}$, частотному діапазоні $1 - 1 \cdot 10^6 \text{ Гц}$ та сильних магнітних полях до 14 Тл можна зробити такі висновки:

- на основі аналізу імпедансних спектрів НК визначено концентрації акцепторних та глибоких донорних домішок у кристалах різного діаметра: $N_{\text{B}} = 5,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $5,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $N_{\text{Au}} = 1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для зразків з діаметрами $5-10 \text{ мкм}$ та $25-35 \text{ мкм}$,

відповідно. Ймовірно припустити, що ці домішки входять більшою мірою у кристали великого діаметра за рахунок більшої швидкості їх нерівноважного росту;

- вперше встановлено появу ВМО у поперечному магнітному полі у легованих НК Si з концентрацією легуючої домішки, що відповідає переходу метал-діелектрик;
- зроблено припущення, що характер температурних залежностей опору та магнетоопору НК Si з концентрацією легуючої домішки, що відповідає переходу метал-діелектрик, в інтервалі низьких температур визначається дією ефекту Кондо, пов'язаного з розсіюванням носіїв заряду на електронах з протилежними спінами, локалізованих на домішках

1. *Леніх Я.І., Гордієнко Ю.О., Дзядевич С.В., Дружинін А.О., Євнух А.А., Лєсков С.В., Мельник В.Г., Проценко В.О., Романов В.О. Интеллектуальні вимірювальні системи на основі мікроелектронних датчиків нового покоління / за ред. Я.І. Леніха, В.О. Романова. – Одеса : Астронпринт, 2011. – 352 с. 2. Gastner T.G., Shafarman W.N. Brooks J.S., Martin K.P. The metal-insulator transition in n-type Si in high magnetic fields // Solid State Phys, 1988, N5. – P.366. 3. Rafey E.El., S.A. El.-Atawy. Magnetoresistance of intermediate concentration n-Ge at helium temperature // Can. J. Phys., 1987, V.65.–P.88. 4. Дружинін А.О., Островський І.П., Козут Ю.Р. Ниткоподібні кристали кремнію, германію та їх твердих розчинів у сенсорній електроніці: Монографія. – Львів, Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка, 2010. – 200 с. 5. Павловський І.В. Низькотемпературні п’єзорезистивні характеристики ниткоподібних кристалів p-Si як чутливих елементів сенсорів механічних величин [Текст]: дис. ... канд. техн. Наук – Львів: Нац. ун-т “Львівська політехніка”, 2007.– 143 с. 6. Дружинін А.О., Островський І.П., Лях Н.С. Магнетоопір ниткоподібних кристалів Ge-Si. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 3. – С. 485–490. 7. Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P., Kogut Iu.R. and Warchulska J.K. Magnetoresistance and magnetic susceptibility of doped Si-Ge whiskers // Functional Materials 14, No. 4 (2007). 8. Григорчак І.І., Понеділок Г.В. Імпедансна спектроскопія. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2011. – 352 с. 9. Мустафаєв С.Н, Асадо М.М. Комплексная диэлектрическая проницаемость и АС-проводимость монокристаллов GaSe, выращенных из газовой фазы / 2011, Журнал радиоэлектроники, N 8, 2011, Институт физики Национальной академии наук, Баку, Азербайджан. 10. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1974. – 466 с. 11. Ионов А.Н., Матвеев М.Н., Ренч Р., Шлимак И.С. Роль кулоновского взаимодействия в моттовской прыжковой проводимости кристаллического Si<P> // Письма в ЖЭТФ, 1985, том 42, вып. 8, С. 330–333. 12. Лосева Г.В., Овчинников С.Г., Балаев А.Д., Иванова Н.Б., Киселев Н.И. Переход от режима Кондо к дальнему магнитному порядку в системе Fe_xV_{1-x}S // Фізика твердого тіла, 2000, том 42, вып. 7. – С.142. 13. Золочевський І.В., Терехов А.В., Глаголев С.А., Степанов А.В., Шевченко А.Д., Богатырёва Г.П., Цвик Я. Особенности магниторезистивных свойств композитов из углеродных нанотрубок в интервале температур 4,2–252 К в магнитных полях до 140000 эрстед // Природоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, 2011, №14. – С. 390.*