

УДК 621.315.592

А.О. Дружинін, І.Й. Мар'ямова, О.П. Кутраков, І.В. Павловський
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки,
 Науково-дослідний центр “Кристал”

П'ЄЗООПІР ЛЕГОВАНИХ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ ПРИ КРІОГЕННИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© Дружинін А.О., Мар'ямова І.Й., Кутраков О.П., Павловський І.В., 2003

A.O. Druzhinin, I.I. Maryamova, O.P. Kutrakov, I.V. Pavlovsky

PIEZOREZISTANCE IN DOPED Si WHISKERS AT CRYOGENIC TEMPERATURES

© Druzhinin A.O., Maryamova I.I., Kutrakov O.P., Pavlovsky I.V., 2003

Проведено дослідження п'єзорезистивного ефекту в ниткоподібних кристалах кремнію р-типу в температурному діапазоні 1,7÷300 К. Досліджувався вплив деформації на питомий опір цих кристалів і енергію активації домішки. Виявлено гігантський п'єзоопір в ниткоподібних кристалах кремнію р-типу поблизу фазового переходу метал-діелектрик при гелієвих температурах. Досліджено залежність коефіцієнта тензочутливості від концентрації легуючої домішки і температури. Обговорюється можливість використання гігантського п'єзоопору для створення високочутливих сенсорів механічних величин.

Piezoresistive properties of Si whiskers in 1.7÷300 K temperature range were investigated. The effect of strain on the resistivity and the impurity activation energy of these crystals were studied. The giant piezoresistance was observed in p-type silicon whiskers in the vicinity of metal-insulator transition at helium temperatures. The gauge factor dependence on impurity concentration and temperature was studied. The possibility of application of giant piezoresistance to develop high-sensitive mechanical sensors is discussed.

Вступ. Незважаючи на велику кількість робіт останніх років [1-4], присвячених вивченню низькотемпературного електронного транспорту носіїв заряду в області концентрацій домішки, що відповідає близькості до фазового переходу метал-діелектрик (ПМД), найменше досліджено в класичних напівпровідниках, таких як кремній і германій, вплив деформації на ступінь наближення до ПМД. Наприклад, в класичній роботі Шкловського і Ефроса [5] теоретично було передбачено існування гігантського п'єзоопору в напівпровідниках р-типу провідності на діелектричному боці ПМД, проте в жодній роботі не знайдено відомостей про спробу використання цього ефекту в сенсорах механічних величин з надвисокою чутливістю. Тому немає відомостей щодо величини п'єзоопору, який може спостерігатись в кристалах, а також при яких концентраціях домішки досягається найбільший ефект, не проводились дослідження температурної залежності п'єзоопору тощо. Метою цієї роботи було дослідження низькотемпературних особливостей п'єзорезистивного ефекту в легованих ниткоподібних кристалах Si р-типу в області концентрацій домішки, що відповідає близькості до ПМД.

1. Об'єкт досліджень та методика експерименту. Проведено дослідження п'єзорезистивних властивостей ниткоподібних кристалів (НК) Si, легованих бором, в діапазоні температур 1,7÷300 К. Мікрочастинки кремнію, вирощені методом хімічних газотранспортних реакцій у формі ниткоподібних кристалів (довжина 2÷5 мм, діаметр 20÷60 мкм), мають досконалу кристалічну структуру і являють собою не тільки вдалий модельний матеріал для фізичних досліджень, але й перспективну елементну базу для створення сенсорів механічних величин. Застосування НК Si як чутливих елементів сенсорів механічних величин дозволяє найкраще реалізувати переваги структурної досконалості таких кристалів, а також гнучку і порівняно недорогу технологію їх отримання.

Використано розроблену авторами методику [6], яка дозволила створити механічно-напружений стан мікрочастинки під час дослідження їх характеристик при криогенних температурах. Згідно з цією метою механічно-напружений стан мікрочастинки створюється шляхом закріплення їх на спеціально підібрані підкладки з матеріалів з відмінним від кремнію коефіцієнтом термічного розширення (КТР). Для деформування НК Si було обрано два типи матеріалів підкладок: мідь та кварц, що забезпечували відповідно деформацію стиску ($\epsilon = -3,8 \times 10^{-3}$ відн. од. при $T = 4,2$ К) та розтягу ($\epsilon = 4,7 \times 10^{-4}$ відн. од. при $T = 4,2$ К). Розраховані величини термічної деформації мікрочастинки кремнію, що закріплені на підкладках з різних матеріалів, при різних температурах наведені в [7].

Вимірювання питомого опору НК Si р-типу в широкому діапазоні температур проводили в Міжнародній лабораторії сильних магнітних полів та низьких температур (Вроцлав, Польща). Зразки охолоджували до 1,7 К у гелієвому кріостаті. Для нагрівання зразків до кімнатної температури застосовували спеціальну вставку з нагрівачем з біфілярного дроту, намотаного на корпус вставки. Стабілізований електричний струм у вимірювальній схемі задавався джерелом струму Keithley 224, електричну напругу на потенціальних контактах зразків та вихідний сигнал сенсора температури вимірювали цифровими вольтметрами типу Keithley 199 та Keithley 196 з одночасним автоматичним реєструванням показів приладів.

2. Результати експерименту та їх обговорення. Проведено вимірювання температурної залежності питомого опору ниткоподібних кристалів кремнію, легованих бором, в діапазоні температур 1,7÷300 К. Мікрочастинки підбирали так, щоб концентрація домішки відповідала як діелектричному, так і металевому боку переходу метал-діелектрик. Враховуючи, що для кремнію, легованого бором, критична концентрація ПМД відповідає концентрації домішки $N_c = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [8], зразки з партії Si:B1 ($N_B = 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) мають типовий металевий хід провідності, з партій Si:B2 ($N_B = 7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) і Si:B3 ($N_B = 5,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) відповідають металевому боку ПМД, у той час як зразки з партій Si:B4 ($N_B = 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) і Si:B5 ($N_B = 8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) – діелектричному боку ПМД. При цьому зразки Si:B3 та Si:B4 відповідають безпосередній близькості до ПМД.

На рис. 1–10 показані результати вимірювання температурних залежностей питомого опору та розрахунків коефіцієнта тензочутливості досліджуваних зразків НК Si р-типу з партій Si:B1 – Si:B5.

Для сильно легованих зразків з партії Si:B1 (рис. 1) в усьому температурному діапазоні спостерігається типова металева залежність питомого опору від температури з позитивними значеннями температурного коефіцієнта опору (ТКО). П'єзоопір цих зразків також є монотонним і класичним (рис. 2), тобто за своєю величиною коефіцієнт тензочутливості

$$K = (\rho - \rho_0) / (\rho_0 \cdot \varepsilon), \quad (1)$$

де ρ_0 – питомий опір недеформованого (вільного) кристала,

ρ – питомий опір деформованого кристала,

ε – одновісна деформація, яка діє на кристал, зберігає типовий для кремнію р-типу провідності позитивний знак як при деформації розтягу, так і стиску.

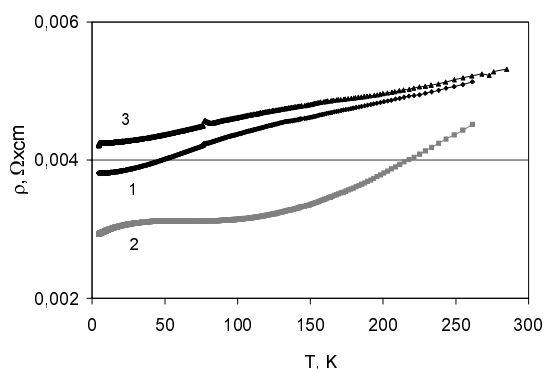


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору НК з партії Si:B1: вільного (1), на мідній підкладці (2), на кварцовій підкладці (3)

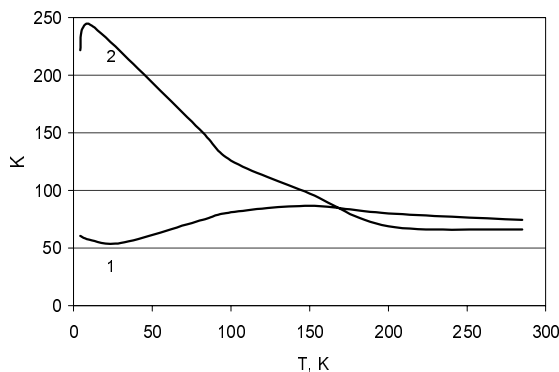


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта тензочутливості НК з партії Si:B1 для деформації стиску (1) та розтягу (2)

Для зразків з партії Si:B2, концентрація домішки в яких відповідає металевому боку ПМД, але є близькою до критичної, високий рівень деформації стиску з боку мідної підкладки в області гелієвих температур “вводить” кристал у критичну перехідну область, для якої при деформації стиску спостерігається негативний п'єзоопір (крива 2 на рис. 3). Саме поява негативного знака коефіцієнта тензочутливості при деформації стиску (крива 1 на рис. 4) для напівпровідників типу р-Si є ознакою появи “некласичного” п'єзоопору.

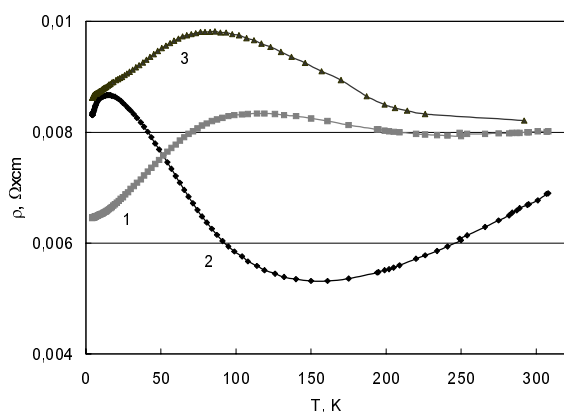


Рис. 3. Температурні залежності питомого опору НК з партії Si:B2: вільного (1), на мідній підкладці (2), на кварцовій підкладці (3)

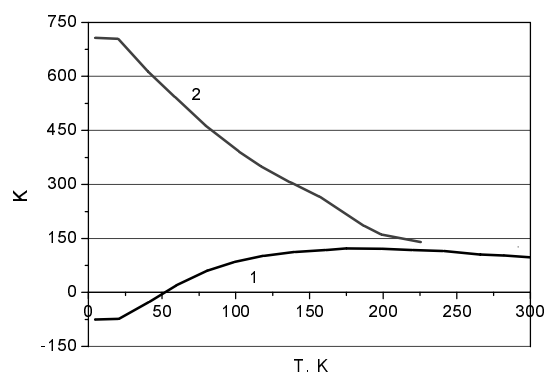


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта тензочутливості НК з партії Si:B2 для деформації стиску (1) та розтягу (2)

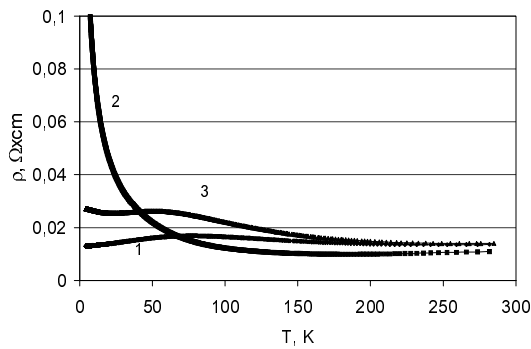


Рис. 5. Температурні залежності питомого опору НК з партії Si:B3: вільного (1), на мідній підкладці (2), на кварцовій підкладці (3)

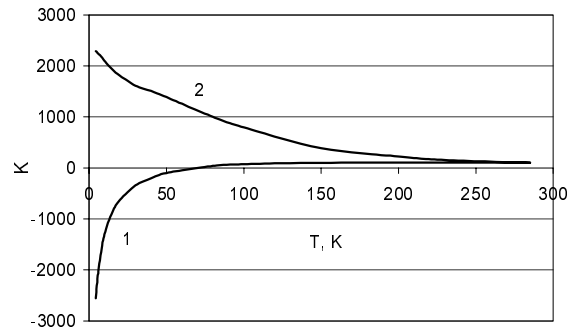


Рис. 6. Температурні залежності коефіцієнта тензочутливості НК з партії Si:B3 для деформації стиску (1) та розтягу (2)

Ще ближчим до ПМД з металевого боку переходу є зразки з партії Si:B3. Металевий хід вільного кристала (крива 1 на рис.5) під впливом деформації розтягу з боку кварцової підкладки стає ближчим до типової напівпровідникової температурної залежності $\rho(T)$ з характерним негативним значенням ТКО (крива 3 на рис. 5). Високий рівень деформації стиску з боку мідної підкладки (крива 2 на рис. 5) виводить зразок з “критичної” області та надає йому типової напівпровідникової залежності $\rho(T)$. Коефіцієнт тензочутливості для цих зразків в області гелієвих температур досягає значення $K \approx 2,3 \times 10^3$ для деформації розтягу і $K \approx -2,6 \times 10^3$ для деформації стиску.

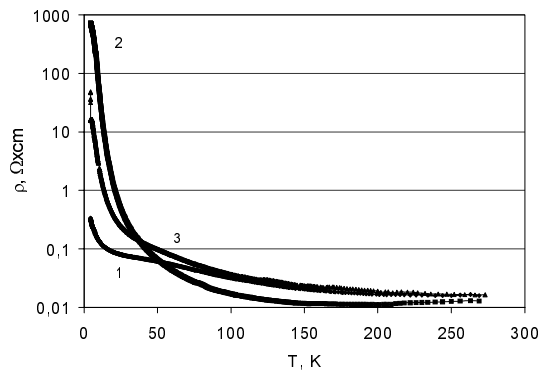


Рис. 7. Температурні залежності питомого опору НК з партії Si:B4: вільного (1), на мідній підкладці (2), на кварцовій підкладці (3)

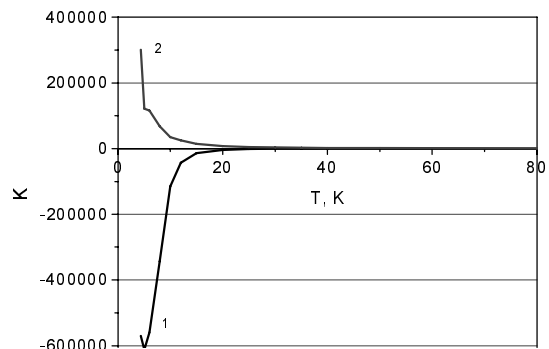


Рис. 8. Температурні залежності коефіцієнта тензочутливості НК з партії Si:B4 для деформації стиску (1) та розтягу (2)

Температурні залежності питомого опору зразків з партії Si:B4 у всьому температурному діапазоні мають типову напівпровідникову залежність $\rho(T)$ і відповідають близькості до ПМД з діелектричного боку переходу (рис. 7). Деформація з боку підкладок надзвичайно ефективно впливає на питомий опір в області криогенних температур. Навіть порівняно невелика деформація розтягу $\varepsilon = 4,7 \times 10^{-4}$ відн. од. збільшує питомий опір зразка в

області гелієвих температур більше як в 100 разів, а деформація стиску $\varepsilon=3,8 \times 10^{-3}$ відн. од. призводить до зростання питомого опору НК приблизно в 12000 разів. Такий п'єзоопір є дійсно гігантським. Значення коефіцієнта тензочутливості для цих зразків в області гелієвих температур становлять $K \approx -6 \times 10^5$ для деформації стиску і $K \approx 3 \times 10^5$ для деформації розтягу (рис. 8). Такі гігантські значення коефіцієнта тензочутливості в області гелієвих температур досягаються за рахунок зміни механізму п'єзоопору на “некласичний”, який зумовлений електропровідністю по локалізованих або частково локалізованих станах носіїв заряду. Раніше ми вже доповідали про гігантський тензоефект в p-Ge [9].

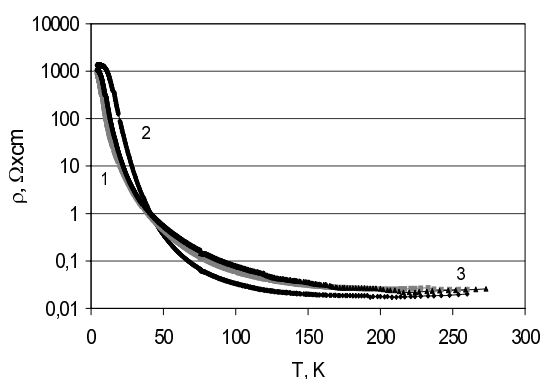


Рис. 9. Температурні залежності питомого опору НК з партії Si:B5: вільного (1), на мідній підкладці (2), на кварцовій підкладці (3)

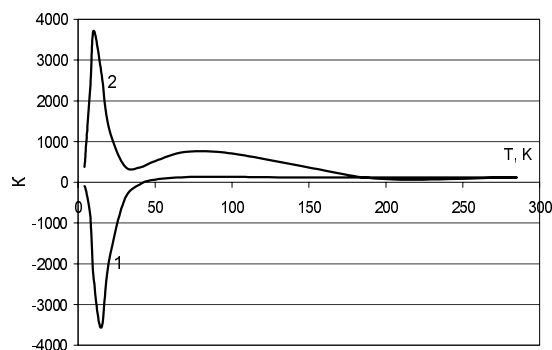


Рис. 10. Температурні залежності коефіцієнта тензочутливості НК з партії Si:B5 для деформації стиску (1) та розтягу (2)

Подальше збільшення питомого опору досліджуваних зразків не призводить до зростання ефективності впливу деформації на питомий опір, а навпаки – цей ефект суттєво зменшується. На рис. 9 зображено залежності $\rho(T)$ зразків з партії Si:B5, що мають типовий напівпровідниковий хід, який якісно не змінюється при закріпленні на підкладках і кількісно порівняно слабо залежить від деформації порівняно з зразками з партії Si:B4. Немонотонний характер залежності $K(T)$ для мікрокристалів з порівняно слабким рівнем легування (рис.10) свідчить про те, що для таких кристалів область домінування “некласичного” п'єзоопору є значно вужчою і при наближенні до температури рідкого гелію цей ефект майже зникає. Максимум залежності $K(T)$ для обох знаків деформації знаходиться в області температур 15÷25 К, тобто приблизно збігається з критичною температурою фазового переходу метал-діелектрик для кремнію, легovanого бором.

Як відомо [5, 8], при криогенних температурах питомий опір легованих напівпровідників ρ можна записати як суму трьох доданків з відповідними енергіями активації E_i :

$$\rho^{-1} = \sum_{i=1}^3 \rho_i^{-1} \exp(-E_i / kT), \quad (2)$$

де E_1 – енергія активації основного домішкового стану (акцепторного або донорного), E_3 – енергія активації стрибкової провідності з незалежними (некорельованими) стрибками по парах домішкових центрів, E_2 – енергія активації домішкової провідності по двічі

окупованих домішкових станах (по A^+ -зоні для напівпровідників, легованих акцепторними домішками). Дослідження температурної залежності електропровідності НК Si свідчать про те, що в зразках з проміжним рівнем легування спостерігаються різні типи активаційних залежностей $\sigma(T)$. Зокрема, вільному (незакріпленому) кристалу можна приписати дві енергії активації: низькотемпературну E_3 та високотемпературну E_1 з чітко визначеною областю перелому при $T \approx 70$ К. Зразки, закріплені на підкладках, порівняно з вільним зразком демонструють: а) зменшення енергії активації E_3 , б) невелике зростання енергії активації E_1 та в) появу енергії активації E_2 , яка характерна для домішкової електропровідності по верхній зоні Хаббарда.

Значення енергії активації E_3 і E_2 у відповідних температурних діапазонах для зразків з партій Si:B3 – Si:B5 наведені в таблиці.

Значення енергії активації E_3 і E_2 для НК кремнію з партій Si:B3 – Si:B5

Тип зразка	Енергія активації, меВ (діапазон температур)		
	Si:B3	Si:B4	Si:B5
Вільний (незакріплений)	–	$E_3=0,589$ (4,4 – 5,8 К)	$E_3=0,750$ (4,4 – 6,1 К)
На мідній підкладці	$E_3=0,330$ (4,5 – 7 К)	$E_3=0,443$ (4,4 – 6 К)	$E_3=0,015$ (4,4 – 6,9 К)
	–	$E_2=6,452$ (10 – 22,7 К)	–
На кварцовій підкладці	–	$E_3=0,099$ (4,5 – 5,4 К)	$E_3=0,198$ (4,4 – 5,8 К)
	–	$E_2=3,279$ (8 – 26,6 К)	–

Як видно з таблиці деформація зразків з слабким та проміжним рівнем легування призводить до зменшення енергії активації E_3 , що пояснюється зростанням впливу кореляційних ефектів. Порівняння даних для зразків, закріплених на підкладках, свідчить про те, що енергія активації E_2 зростає зі збільшенням рівня деформації. Отримані експериментальні дані для енергій активацій E_3 і E_2 для зразків НК Si добре узгоджуються з даними роботи [8].

3. Висновки. Підсумовуючи наведені результати досліджень п'єзоопору НК кремнію р-типу провідності в широкому діапазоні температур, можна зробити висновок про те, що максимум п'єзоэффекту слід очікувати для кремнію, легованого бором до концентрацій $N_B \approx 3 \times 10^{18}$ см⁻³, що відповідає близькості до ПМД з діелектричного боку. Коефіцієнт тензочутливості таких зразків при температурі рідкого гелію може досягати значення $K \approx 6 \times 10^5$, що є екстремально високим значенням порівняно з літературними даними. При проектуванні сенсорів механічних величин, в яких тензорезистори закріплені на підкладці (пружному елементі), слід наперед розрахувати термічну деформацію тензорезистора. Для того, щоб уникнути насичення деформаційних характеристик тензорезистора, яке відбувається при високих рівнях деформації, необхідно збільшити рівень легування НК або підібрати матеріал підкладки (пружного елемента), який би краще узгоджувався з кремнієм за ТКР.

Розраховано енергії активації E_3 і E_2 для зразків НК p-Si з низьким та проміжним рівнем легування та проаналізовано вплив деформації на величину енергій активації.

НК Si, які демонструють екстремально високі значення коефіцієнта тензочутливості в області дії “некласичного” п’єзоопору, можна рекомендувати для використання в надчутливих сенсорах механічних величин (деформації, тиску, рівня криогенних рідин тощо), працездатних в області криогенних температур.

1. *A.G. Zabrodskii, A.G. Egorov, S.V. Egorov. // Phys. Stat. Sol. (b) – 1998. – 205 (61). – P. 61–68.*
2. *R. Rentzsch, A.N. Ionov, Ch. Reich, V. Ginodman, I. Slimak, P. Fozoni, M.J. Lea. // ФТТ. – 1999. – 41 (5). – С. 837–840.*
3. *Забродский А.Г., Андреев А.Г., Алексеенко М.В. // ФТТ. – 1992. – 26 (3). – С. 431–445.*
4. *Вейнгер А.И., Забродский А.Г., Тиснек Т.В. // ФТП, 2002, т. 36, в. 7, с. 826–835.*
5. *Шкловский В.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – Наука, М., 1979.*
6. *Druzhinin A., Lavitska E., Maryamova I., Oszwaldowski M., Berus T., Kunert H. // Cryst. Res. Technol. – 2002. – 37 (2-3). – P. 243–257.*
7. *Kunert H.-W., Lavitska E. // Cryst. Res. Technol. – 2001. – 36 (8-10). – P. 1045–1057.*
8. *Chroboczek J.A., Pollak F.H., Staunton H.F. // Phil. Mag. B – 1984. – 50 (1). – P. 113–156.*
9. *Druzhinin A., Hortynska I., Maryamova I., Lavitska E., Oszwaldowski M. // Proc. of SPIE – 2001. – 4413. – P. 143–147.*