

УДК 621.315.592

А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки,
 Науково-дослідний центр “Кристал”

ДЕФОРМАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ЕФЕКТИ У НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛАХ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ *Ge-Si*

© А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко, 2003

A.O. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, N.S. Liakh, S.M. Matviyenko

STRAIN INDUCED EFFECTS IN *Ge-Si* SOLID SOLUTION WHISKERS

© Druzhinin A.O., Ostrovskii I.P., Liakh N.S., Matviyenko S.M., 2003

Досліджено деформаційно-стимульовані ефекти у ниткоподібних кристалах (НК) твердого розчину Ge_xSi_{1-x} ($x = 0.01 - 0.03$) *p*-типу провідності в температурному діапазоні (4,2 ... 300 К). Досліджувався вплив деформації на термо-ЕРС та електропровідність НК. Встановлено залежність енергії активації домішок від деформації НК. Виявлено гігантські коефіцієнти п'єзо-Зеебека та тензочутливості в НК *Ge-Si* поблизу переходу метал-діелектрик за гелієвої температури. Досліджено залежність коефіцієнта тензочутливості від концентрації легуючої домішки та температури. Обговорено поведінку коефіцієнта Зеебека при деформації розтягу та стиску кристалів.

Strain-induced effects in *p*-type Ge_xSi_{1-x} ($x = 0.01 - 0.03$) solid solution whiskers in temperature range 4,2 ... 300 K were investigated. An influence of strain on thermo-e.m.f., conductance in the whiskers was studied. Dependency of impurity activation energy on strain was established. Giant piezo-Seebeck coefficients and gauge factors in *Ge-Si* whiskers in the vicinity to metal-insulator transition at 4,2 K were found. Dependencies of gauge factor on temperature and impurity concentration in the whiskers were investigated. Seebeck coefficient behaviour at strain was discussed.

1. Вступ. Вивченню явищ переносу носіїв заряду у сильно легованих напівпровідниках за низьких температур присвячено багато робіт [1-3]. Насамперед ці дослідження спрямовані на поглиблення розуміння механізмів стрибкової провідності у кристалах поблизу переходу метал-діелектрик (ПМД). Накладання зовнішнього поля – магнітного, температурного, деформаційного – дає додаткову інформацію про природу домішкової провідності кристалів поблизу ПМД, водночас воно є самостійним напрямком дослідження таких кристалів.

У літературі досить ґрунтовно вивчений вплив температурного та магнітного поля на характер домішкової провідності в сильно легованих алмазоподібних напівпровідниках [2-4]. Вивчення впливу деформації на транспортні властивості таких кристалів обмежується дослідженням п'єзоефекту, причому більшість із цих досліджень виконано на кристалах *Si*,

Ge *n*-типу провідності [1,5]. Особливості п'єзоефекту в сильно легovanому кремнію *p*-типу провідності досліджувалися лише в роботі [6]. Незначна увага дослідників до вивчення деформаційно-стимульованих ефектів у сильно легovanому *p-Si* пов'язана, насамперед, із складною зміною структури його валентної зони при накладанні деформації.

Добрими модельними об'єктами для дослідження впливу деформації на явища переносу носіїв заряду є ниткоподібні кристали, які відзначаються високою, близькою до теоретичної межі, механічною міцністю [7]. Вивчення п'єзоефекту в сильнолегованих НК, особливо за низьких температур [8], відкриває також перспективи для створення на їх основі унікальних сенсорів деформації, тиску з чутливістю, яка на декілька порядків перевищує чутливість існуючих сенсорів. Так, коефіцієнт тензочутливості НК *Ge-Si* залежно від легування за 4,2 К досягає величин $(1-3) \cdot 10^4$ [9]. Цікаво також дослідити й інші деформаційно-стимульовані ефекти в НК, зокрема ефект п'єзо-Зеебека. Такі дослідження були виконані в НК Si і показали, що деформація істотно впливає на величину термо-ЕРС [10,11]. Однак ці дослідження були проведені лише за кімнатної температури. Отже, вивчення впливу деформації на поведінку п'єзоопору та коефіцієнта п'єзо-Зеебека за низьких температур у сильно легованих НК є цікавим як з погляду з'ясування фізичної природи транспортних явищ у таких кристалах, так і для практичного застосування цих ефектів при розробці сенсорів фізичних величин.

Метою роботи було вивчення деформаційно-стимульованих ефектів (п'єзоопору, п'єзотермо-ЕРС) у ниткоподібних кристалах твердого розчину Ge_xSi_{1-x} ($x = 0.01 - 0.03$) *p*-типу провідності в області ПМД в діапазоні температур (4,2 ... 300 К). У роботі порівнюється вплив деформації на температурні залежності п'єзоопору та коефіцієнта п'єзо-Зеебека у таких кристалах.

2. Методика експерименту. Кристали вирощували методом хімічних транспортних реакцій у закритій бромідній системі з використанням золота як ініціатора росту. Концентрацію *Ge* в шихті змінювали від 1 до 3 мол.%. Вміст *Ge* у кристалах контролювався за допомогою методу мікрозондового аналізу. Встановлено, що молярний вміст *Ge* у вирощених НК $x = 0.01 - 0.03$. Для досліджень вибиралися НК з діаметрами 20 ... 50 мкм.

Вимірювання температурних залежностей електропровідності НК проводилося в температурній області 4,2 ... 300К як у вільних, так і в деформованих зразках. Деформація зразків створювалась в напрямку росту кристалів $\langle 111 \rangle$ двома способами:

- за допомогою консольної балки, виготовленої з інварного сплаву ($\varepsilon = \pm 1,4 \cdot 10^{-3}$);
- за рахунок різниці коефіцієнтів термічного розширення твердого розчину *Ge-Si* та матеріалу підкладок (*Al*, *Cu*, кварц), на яких закріплювалися НК при їх охолодженні до температури рідкого гелію 4,2 К ($\varepsilon = + 4 \cdot 10^{-4} \dots - 4 \cdot 10^{-3}$). Розрахунок ступеня деформації в НК наведений в [8].

В обох випадках зразки піддавались як деформації розтягу, так і стиску.

Ефект п'єзо-Зеебека досліджувався в НК за допомогою чотириконтактного методу. При цьому одна пара контактів (з одного боку зразка) використовувалася як розігрівна вітка, а інша (з протилежного боку) – для вимірювання термо-ЕРС (відстань між середніми

контактами не перевищувала 200 мкм, тоді як відстань між крайніми контактами становила близько 10 мм). Температуру гарячого кінця визначали, вимірюючи опір зразка та враховуючи його температурну зміну $R(T)$.

3. Результати експерименту та їх обговорення. Для проведення експериментів було відібрано низку партій НК, легованих бором, до концентрацій, що відповідають близькості до переходу метал–діелектрик (ПМД) з діелектричного боку.

Досліджували залежності відносної зміни опору НК $Ge-Si$ від деформації розтягу для зразків п.7 з $\rho = 0,018$ Ом·см (рис. 1) та стиску для зразків п.376 з $\rho = 0,011$ Ом·см (рис. 2) при їх закріпленні на інварній балці при трьох різних температурах (4,2, 77 і 300 К). Порівнюючи хід цих залежностей, були встановлені особливості поведінки п'єзоопору за високих ($T > 40$ К) та низьких температур:

- за високих температур спостерігається класична поведінка п'єзоопору (збільшення опору при розтягу та зменшення при стиску), а за низьких – п'єзоопір збільшується незалежно від знака деформації, що пов'язується з появою стрибкової провідності по домішкочивій зоні;

- за високих температур залежність п'єзоопору від деформації лінійна, а за низьких – експоненційна.

- за низьких температур за однакових рівнів легування та деформації зразків при розтягу величина п'єзоопору більша, ніж при стиску. У міру віддалення від ПМД з діелектричного боку (при збільшенні питомого опору зразків від 0,009 Ом·см до 0,025 Ом·см) п'єзоопір НК спочатку зростає, досягає максимальних значень за рівня легування, що відповідає зразкам з $\rho = 0,016 \div 0,018$ Ом·см, а далі зменшується.

На рис. 3 і 4 зображено температурні залежності електропровідності в діапазоні температур (4,2 ... 300 К) для НК партій 7 і 376 за різних ступенів і знака деформації ($\varepsilon = 0 \dots \pm 1,4 \cdot 10^{-3}$). З цих залежностей були визначені енергії активації домішки в області стрибкової провідності (4,2 ... 30) К за різних ступенів деформації зразків. НК п.376 є близькі до ПМД, тому в них практично неможливо розділити стрибкову провідність по верхній (ΔE_2) і нижній (ΔE_3) зонах Хаббарда [6], тоді як в НК п.7 енергії активації ΔE_3 та ΔE_2 чітко розділяються. На рис. 5 показана залежність визначених енергій активації НК п.7 від ступеня деформації. Як видно з рис. 5, енергії активації монотонно зростають із деформацією, що добре узгоджується з даними роботи [6] для кристалів Si . Зростання енергії активації при накладанні деформації вказує на те, що деформація зумовлює віддалення кристалів від ПМД.

Зміну енергії активації з деформацією можна записати у вигляді

$$\Delta E_2' = \Delta E_2 + A \cdot \varepsilon, \quad (1)$$

де $\Delta E_2'$ та ΔE_2 – енергії активації стрибкової провідності у деформованому та недеформованому зразку, ε – величина деформації, A – константа, яка залежить від типу стрибкової провідності. Використовуючи (1) та температурну залежність опору $R = c \cdot \exp(\Delta E_2 / kT)$, запишемо вираз для відносної зміни опору при деформації:

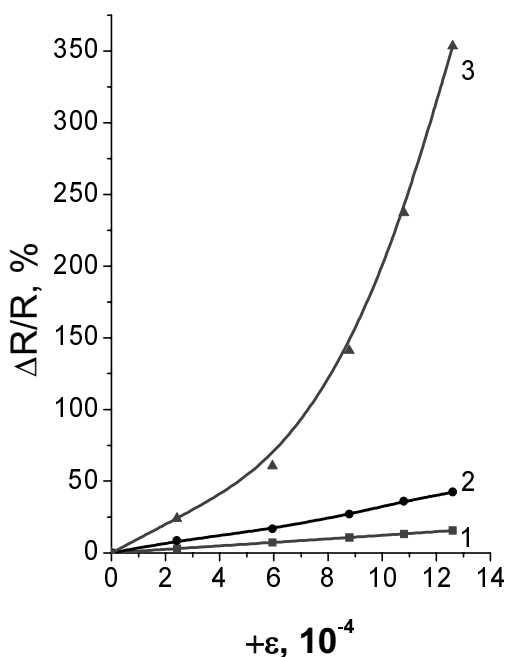


Рис. 1. Залежність п'єзоопору від деформації розтягу НК Ge_xSi_{1-x} ($x = 0.01$) п.7 ($\rho_{300} = 0,018$ Ом·см) при різних температурах: 1- 300 К; 2 – 77 К; 3 – 4,2 К

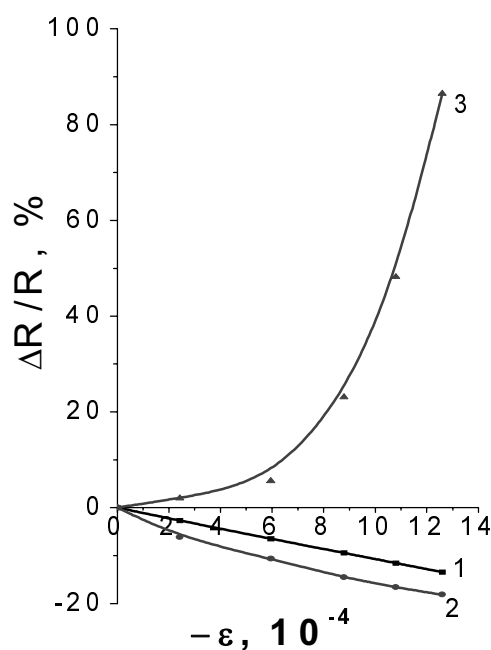


Рис. 2. Залежність п'єзоопору від деформації стиску НК Ge_xSi_{1-x} ($x = 0.01$) п.376 ($\rho_{300} = 0,011$ Ом·см) при різних температурах: 1- 300 К; 2 – 77 К; 3 – 4,2 К

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R}{R_0} - 1 = \frac{c_1 \cdot \exp(\Delta E_2' / kT)}{c \cdot \exp(\Delta E_2 / kT)} - 1 = \frac{c_1 \cdot \exp((\Delta E_2 + A\varepsilon) / kT)}{c \cdot \exp(\Delta E_2 / kT)} - 1 = c_2 \cdot \exp(A\varepsilon / kT) - 1 \quad (2)$$

Враховуючи, що за $T = 4,2$ К $A\varepsilon \gg kT$, отримаємо

$$c_2 \cdot \exp(A\varepsilon / kT) \gg 1.$$

Тоді

$$\frac{\Delta R}{R} \approx c_2 \exp(A\varepsilon / kT) \quad (3)$$

У результаті ми отримали експоненційну залежність відносної зміни опору НК від деформації, яка існує за низьких температур і добре описує експериментальні результати (рис. 1,2).

На основі наведених залежностей п'єзоопору від температури (рис. 3,4) були визначені коефіцієнти тензочутливості зразків за різних температур. На рис. 6 показаний температурний хід коефіцієнта тензочутливості для НК п.7 при деформації розтягу. Як видно з рис. 6, коефіцієнт тензочутливості за високих ($T > 40$ К) температур дорівнює 200, а за низьких температур спостерігається його різке збільшення, і за температури 4,2 К його величина досягає 2500 (при $\varepsilon = 1,2 \cdot 10^{-3}$).

Оскільки п.7 з $\rho = 0,018$ Ом·см є оптимальною за рівнем легування для дослідження п'єзо ефектів, то для неї було б цікаво розглянути й інші характеристики, наприклад, ефект п'єзо-Зеебека.

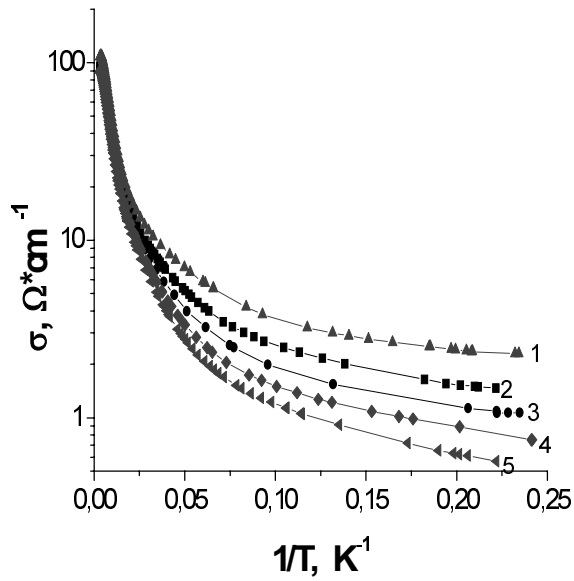


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності НК Ge_xSi_{1-x} ($x = 0.01$) п.7 ($\rho_{300} = 0,018$ Ом·см) при різних ступенях деформації розтягу: 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – $5,95 \cdot 10^{-4}$; 3 – $8,79 \cdot 10^{-4}$; 4 – $1,08 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1,26 \cdot 10^{-3}$

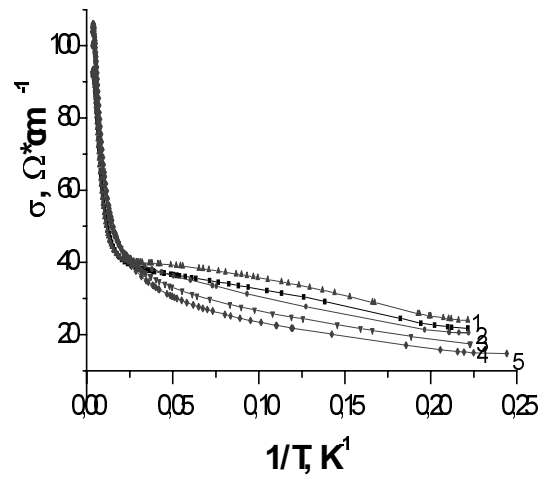


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності НК Ge_xSi_{1-x} ($x = 0.01$) п.376 ($\rho_{300} = 0,011$ Ом·см) при різних ступенях деформації стиску: 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – $5,95 \cdot 10^{-4}$; 3 – $8,79 \cdot 10^{-4}$; 4 – $1,08 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1,26 \cdot 10^{-3}$

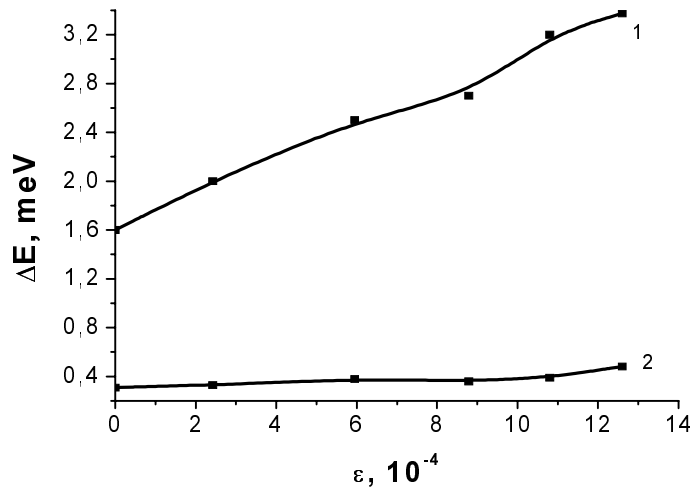


Рис. 5. Залежність енергії активації (1 – ΔE_2 ; 2 – ΔE_3) від ступеня деформації НК Ge_xSi_{1-x} ($x = 0.01$) п.7, ($\rho_{300} = 0,018$ Ом·см), деформованих балкою з інварного сплаву

На рис. 7 зображено температурні залежності коефіцієнта Зеєбека (4,2 ... 300 К) для зразків п.7 при деформації стиску (крива 1) та розтягу (крива 2), а також для порівняння з літературних даних наведена експериментальна крива 3 для вільних зразків Ge з концентрацією

акцепторної домішки, близької до ПМД [12]. Проаналізувавши хід цих кривих, можна виділити такі особливості поведінки коефіцієнта Зеєбека при впливі деформації:

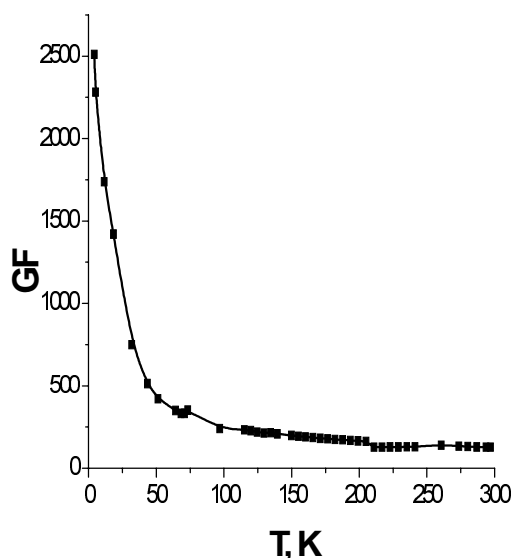


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта тензочутливості $\text{HK Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x=0.01$) п. 7, ($\rho_{300} = 0,018 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), деформованих балкою з інварного сплаву

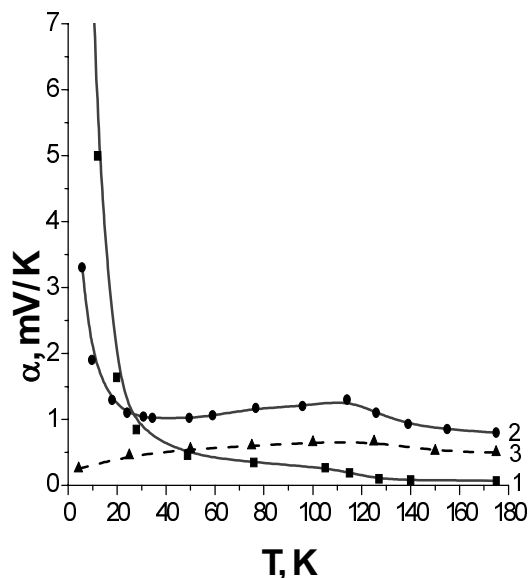


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта п'єзо-Зеєбека $\text{HK Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x=0.01$) п. 7, ($\rho_{300} = 0,018 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), деформованих різними підкладками: 1 – мідна; 2 – кварцева; 3 – недеформований зразок [12]

- за високих температур ($T > 40 \text{ K}$) коефіцієнт Зеєбека збільшується при деформації розтягу (кварц); зменшується при деформації стиску (мідь). Такий хід $\alpha(\varepsilon)$ відповідає класичній поведінці п'єзоопору. На температурній залежності коефіцієнта Зеєбека (рис. 7) спостерігається максимум в області температур близьких до 110 K як на вільному, так і на деформованому кварцевою підкладкою зразках. Цей ефект відомий в літературі [13, 14] і пов'язаний з фононним захопленням носіїв, яке приводить до зростання термо-ЕРС.

- за низьких температур поведінка коефіцієнта Зеєбека у вільному та деформованих зразках істотно відрізняється. У вільному зразку із зниженням температури коефіцієнт Зеєбека монотонно спадає (рис. 7). Натомість коефіцієнт п'єзо-Зеєбека за низьких температур веде себе як і коефіцієнт тензочутливості (рис. 6,7): із зменшенням температури він різко зростає і за $T = 4,2 \text{ K}$ для зразка, деформованого мідною підкладкою, досягає 25 мВ/К, що на два порядки вище порівняно з літературними даними для вільного зразка [12]. Це, ймовірно, пояснюється тим, що деформація суттєво змінює густину станів у верхній та нижній зонах Хаббарда, яка в свою чергу сильно залежить від температури.

Слід відзначити, що реальна температурна залежність коефіцієнта п'єзо-Зеєбека (як і температурна залежність коефіцієнта тензочутливості [9]) – це крива з максимумом, однак максимум на залежностях рис. 6, 7 знаходиться за температури $T < 4,2 \text{ K}$. При зменшенні концентрації легуючої домішки, тобто при віддаленні від ПМД спостерігається зміщення максимуму в область вищих температур, а також зменшення його абсолютної величини як

для коефіцієнта тензочутливості [9], так і для коефіцієнта п'єзо-Зеебека – у зразках з питомим опором $\rho = 0,025$ Ом·см максимум коефіцієнта п'єзо-Зеебека при деформації мідною підкладкою знаходиться за температури ~ 20 К, а його абсолютна величина становить ~ 7 мВ/К.

4. Висновки. Досліджено вплив деформації на п'єзоопір та термо–ЕРС ниткоподібних кристалів твердого розчину Ge_xSi_{1-x} ($x = 0.01 - 0.03$) p -типу провідності в температурному діапазоні 4,2 ... 300 К. Встановлено, що в області температур $T > 40$ К спостерігається класична поведінка п'єзоопору та п'єзотермо–ЕРС: опір та коефіцієнт Зеебека НК збільшується при деформації розтягу і зменшується при деформації стиску. За низьких температур виявлений аномальний ефект – опір та коефіцієнт Зеебека НК істотно зростає незалежно від знака деформації. Так за $T = 4,2$ К для зразка, деформованого мідною підкладкою, коефіцієнт Зеебека досягає 25 мВ/К, що на два порядки вище ніж для вільного зразка. Це, ймовірно, пояснюється тим, що деформація суттєво змінює густину станів у верхній та нижній зонах Хаббарда.

Високі значення коефіцієнта тензочутливості ($K = 2500$) та коефіцієнта п'єзо-Зеебека ($\alpha = 25$ мВ/К) за криогенних температур в НК $Ge-Si$ можна використати для створення високочутливих сенсорів деформації.

1. Будзуляк С.И., Венгер Е.Ф., Даценко Ю.П. и др. // ФТП, 2000, Т.34, №9., С.1063-1065.
2. Трофимов И.Е., Денин А.И., Мурзин В.П. Магнетосопротивление по D зоне. репринт. – М., 1989.
3. Ионов А.Н., Шлимак И.С. Эфрос А.Л. // ФТТ, 1975, №17. – С.2763-2765.
4. Жданова Н.Г., Каган М.С., Ландсберг Е.Г. // ЖЭТФ, 2000, №117, с.761-770.
5. Matveev G.A., Tsidilkovskii I.M., Lonchakov A.T. // Phys.Stat.Sol.(b), 1989, V.154.-P.703-711.
6. Chrobochek J.A., Pollak R.H., Staunton H.F. // Philosophical Magazine, 1984, Vol.50. – P. 113-156.
7. Baitsar R.I., Varshava S.S., Kurylo I.V., Ostrovskii I.P. // Functional materials, 2001, V.8, N2 – P.398-400.
8. Druzhinin A., Lavitska E., Maryamova I. et al. // Cryst.Res. Technol. 2002, Vol.37. – P.243-257.
9. Дружинін А.О., Лавитська О.М., Островський І.П., Лях Н.С. // Вісник НУ ЛП “Електроніка”, 2002, №455, С. 126-133.
10. Дружинін А.О., Панков Ю.М., Матвієнко С.М. // Вісник ДУ “ЛП”: Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки. №427. – 2001 – С.25-30.
11. Дружинін А.О., Панков Ю.М., Мар'ямова І.Й., Ховерко Ю.М. // Вісник ДУ “ЛП” “Електроніка”. N397, 2000, С.117-121.
12. Лончаков А.Т., Цидильковський І.М., Матвеев Г.А. // ФТП, 1988, Т.22, №5.– С. 839-843.
13. Андреев А.Г., Забродский А.Г., Звягин И.П., Егоров С.В. // ФТП, 1997, Т.31, №10. – С. 1174-1179.
14. Geballe T.H., Hull G.W. // Phys. Rev., 1954, V. 94 – P.1134.