

УДК 621.315.592

А.О. Дружинін, О.М. Лавитська, І.П. Островський, Н.С. Лях
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки

ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЇ НА ДОМІШКОВУ ПРОВІДНІСТЬ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Ge-Si

© Дружинін А.О., Лавитська О.М., Островський І.П., Лях Н.С., 2002

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

INFLUENCE OF DEFORMATION ON IMPURITY CONDUCTION IN Si-Ge SOLID SOLUTION WHISKERS

© Druzhinin A.O., Lavitska O.M., Ostrovskii I.P., Liakh N.S., 2002

У роботі вивчено вплив деформації на електропровідність ниткоподібних кристалів (НК) $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,01-0,03$) в інтервалі температур 4,2–300 К. НК вирощували методом хімічних транспортних реакцій в закритій бромідній системі з використанням домішок Au і В. Досліджували сильнолеговані кристали з питомим опором $\rho = 0,005-0,025$ Ом·см, який відповідає близькості зразків до переходу метал–діелектрик. Деформація зразків здійснювалася їх закріпленням на спеціально підібрані підкладки (мідь, алюміній, кварц) з відмінним від матеріалу Ge-Si коефіцієнтом термічного розширення. Виявлений гігантський п'єзорезистивний ефект в НК при криогенних температурах. Визначений коефіцієнт тензочутливості $K_{<111>} = \Delta\rho/(\rho_0\varepsilon)$ становить 10,000–30,000 при 4,2 К в НК з питомим опором $\rho = 0,012-0,018$ Ом·см, відповідно. З кривих $\sigma = f(1/T)$ були розраховані енергії активації стрибкової провідності. Обговорюються можливі причини виявленого ефекту.

The present paper deals with studies of deformation influence on $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,01-0,03$) whisker conduction in the temperature range 4,2–300 K. The whiskers were grown by chemical vapour deposition method in a sealed bromide system with use of Au and B dopants. The whiskers with resistivity $\rho = 0,005-0,025$ $\Omega\cdot\text{cm}$ were under investigation. The values of resistivity are corresponded to impurity concentrations closed to the metal-insulator transition. The strain was imposed by the whisker mounting on specially selected substrates (quartz, copper, aluminium) with thermal expansion coefficient different from that in Si-Ge material. The ‘giant’ piezoresistance was found in the specimens at cryogenic temperatures. Estimated longital gauge factor $G_{<111>} = \Delta\rho/(\rho_0\varepsilon)$ is equal to 10,000–30,000 at 4,2 K in the whiskers with resistivity $\rho = 0,012-0,018$ $\Omega\cdot\text{cm}$ respectively. From the curves $\sigma = f(1/T)$ the activation energies for the hopping conductance in the whiskers have been calculated. Possible reasons of the obtain phenomena are discussed.

Вступ. Напівпровідникові ниткоподібні кристали знайшли використання в сенсорній техніці [1, 2]. Поряд з цим вони є добрими модельними об'єктами для фізичних досліджень. Низькі розміри, досконала структура об'ємних, специфічна структура поверхневих шарів НК дає змогу спостерігати в них явища, які є або невластивими для об'ємного матеріалу (наприклад, зміна криста-

лічної структури, поява видимої люмінесценції в субмікронних НК Si [3]), або проявляються із значно більшою інтенсивністю, ніж в об'ємі (межа міцності НК на 2 порядки більша, ніж в об'ємному кремнію [4]). Нещодавно виявлений гігантський п'єзорезистивний ефект при криогенних температурах в сильнолегованих НК Si та Ge [5, 6]. Величина ефекту оцінювалася за розрахованим коефіцієнтом тензочутливості $K = \Delta\rho/\rho_0\varepsilon$ (де ρ_0 – опір недеформованих зразків; $\Delta\rho$ – зміна питомого опору під дією деформації; ε – відносна деформація), який при 4,2 K для НК Ge становив 8240 [5], а для НК Si з концентрацією домішки, близькою до критичної концентрації переходу метал–діелектрик (ПМД) ($N = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), $K \approx 600000$ [6]. Одержаний коефіцієнт тензочутливості істотно (майже на 2 порядки) перевищує величину K , виявлену для об'ємного кремнію з цією ж концентрацією домішки ($K \approx 10000$) [7].

П'єзоопір кристалів твердого розчину Ge–Si при низьких температурах досліджували в [8]. Деформаційні ефекти в НК Ge–Si при криогенних температурах раніше не вивчалися. Однак з огляду на вищий коефіцієнт тензочутливості НК Ge–Si порівняно з НК Si при кімнатній температурі [2], такі дослідження становлять інтерес. Тому метою роботи було вивчення впливу деформації на домішкову провідність в НК $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,01-0,03$) в області криогенних температур.

Результати експерименту та їх обговорення. НК твердого розчину Ge–Si вирощували у закритій бромідній системі методом хімічних транспортних реакцій з використанням золота як ініціатора росту [9]. Концентрацію Ge в шихті змінювали від 0,1 до 0,3 мол. %. Вміст Ge у кристалах контролювався за допомогою методу мікрозондового аналізу. Встановлено, що молярний вміст Ge у вирощених НК $x = 0,01-0,03$. Отже, між завантажувальною N_{in} та реальною N_{out} концентрацією германію у кристалах виконується співвідношення $N_{out} = 0,1N_{in}$. Для досліджень вибиралися НК з діаметрами 20–50 мкм.

Легування НК здійснювалося під час росту домішкою бору до концентрацій, близьких до ПМД з діелектричного боку переходу. Були вибрані чотири партії НК з різним рівнем легування: п.376(I) – $\rho_{300} = 0,025 \text{ Ом}\cdot\text{см}$; п.7 – $\rho_{300} = 0,018 \text{ Ом}\cdot\text{см}$; п.11 – $\rho_{300} = 0,014 \text{ Ом}\cdot\text{см}$; п.376 (II) – $\rho_{300} = 0,012 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Позначення I та II для зразків п.376 відповідають холодній та гарячій області зони росту кристалів.

Деформація зразків створювалася їх наклеюванням на підкладки з відмінним від твердого розчину Ge–Si коефіцієнтом термічного розширення (КТР). Використовувалася мідна, алюмінієва та кварцова підкладки. При зниженні температури за рахунок різниці КТР підкладки і зразка виникала його деформація. Розраховані за методикою, описаною в [5], величини деформацій НК для різних підкладок для декількох температур наведені у табл. 1.

Як видно з табл. 1, використання підкладок алюмінію та міді забезпечує стискуючу деформацію, а кварцева підкладка – деформацію розтягу. Крім того, в області сильного охолодження ($T < 50 \text{ K}$) рівень деформації зразків практично не залежить від температури.

Дослідження електропровідності зразків проводили в інтервалі температур 4,2–300 K¹. Залежності $\sigma = f(1/T)$ для трьох різних рівнів легування та деформації кристалів наведені на рис. 1, 2, 3.

¹ Вимірювання проводились в Міжнародній лабораторії сильних магнітних полів і низьких температур, м. Вроцлав, Польща.

Рівні деформації ϵ НК Ge-Si залежно від типу підкладки та температури

T, K	4,2	10	20	77	300
Cu	-0,0038	-0,0038	-0,0038	-0,0036	-0,0015
Al	-0,0044	-0,0044	-0,0044	-0,0042	-0,0020
Кварц	0,00047	0,00047	0,00047	0,00045	0,00026

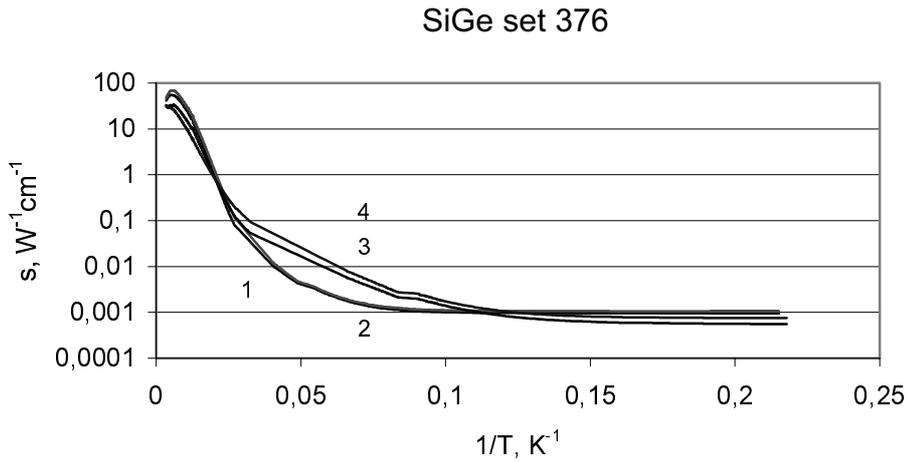


Рис. 1. Температурна залежність електропровідності НК Ge_xSi_{1-x} ($x = 0,03$) п.376 ($\rho_{300} = 0,025$ Ом-см), деформованих різними підкладками:
1 – мідна; 2 – алюмінієва; 3 – кварцова; 4 – без підкладки

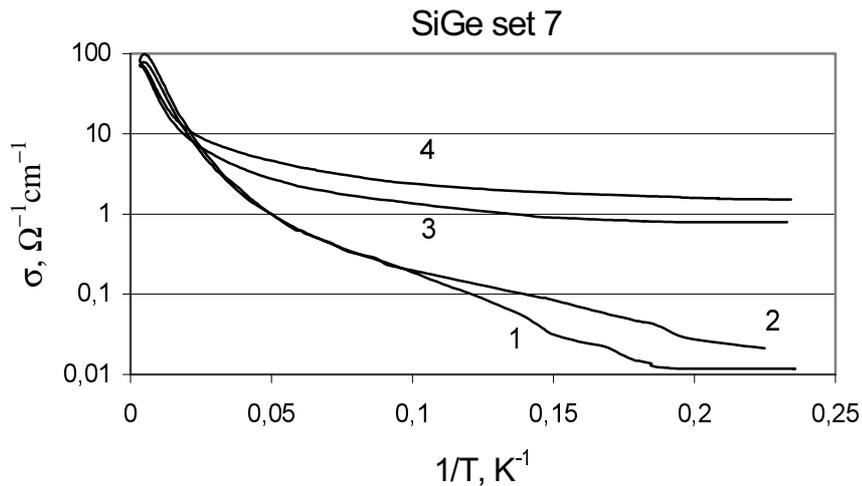


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності НК Ge_xSi_{1-x} ($x = 0,01$) п.7 ($\rho_{300} = 0,018$ Ом-см), деформованих різними підкладками:
1 – мідна; 2 – алюмінієва; 3 – кварцова; 4 – без підкладки

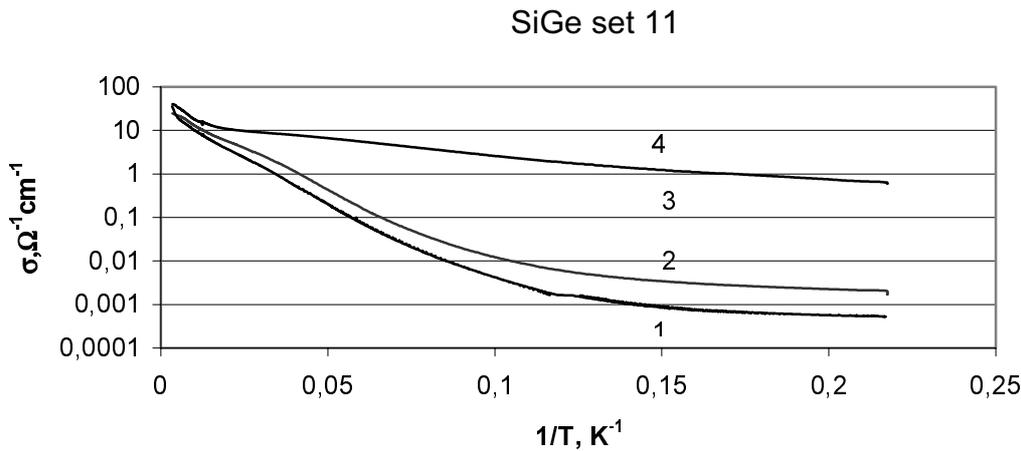


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності НК Ge_xSi_{1-x} ($x = 0,01$) п.11 ($\rho_{300} = 0,014$ Ом·см), деформованих різними підкладками: 1 – мідна; 2 – алюмінієва; 3 – кварцова; 4 – без підкладки

Як видно з рис. 3, для НК п.11 з $\rho_{300} = 0,014$ Ом·см при температурах, нижчих 77 К, спостерігається значний деформаційний ефект: провідність при деформації стиску в області криогенних температур змінюється на 2–3 порядки. Для менш легованих зразків п.7 ($\rho_{300} = 0,018$ Ом·см) провідність змінюється на 1–2 порядки (рис. 2). Для кристалів п.376 ($\rho_{300} = 0,025$ Ом·см) цей ефект значно менший: провідність змінюється майже на порядок лише в обмеженому температурному діапазоні 7–25 К (рис. 1).

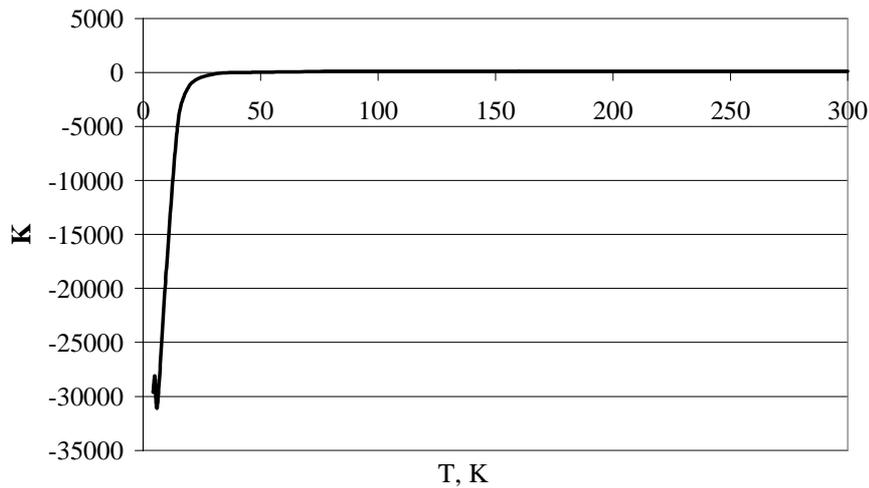
Використовуючи одержані температурні залежності електропровідності деформованих та недеформованих зразків (рис. 1–3), були визначені коефіцієнти тензочутливості кристалів К в інтервалі температур 4,2–300 К. Отримані залежності коефіцієнта тензочутливості від температури наведені для двох партій НК (п. 11 і п. 376) на рис. 4, а, б, відповідно. Як видно з рисунка, коефіцієнт тензочутливості має максимум при певних температурах. Абсолютна величина і температурне положення максимуму коефіцієнта тензочутливості залежать від (і) ступеня легування і (ii) деформації зразків.

(i) Залежність абсолютної величини коефіцієнта тензочутливості від ступеня легування визначається близькістю кристалів до переходу метал–діелектрик: по мірі наближення до ПМД значення К спочатку зростає, досягає максимуму при певній концентрації домішки в НК, а далі зменшується. Так, для кристалів з $\rho_{300} = 0,025$ Ом·см (п.376) максимум $|K|$ становить ~ 1000 (рис. 4, б), у зразках з $\rho_{300} = 0,018$ Ом·см (п.7) та у зразках з $\rho_{300} = 0,014$ Ом·см (п. 11) (рис. 4, а) спостерігається максимальна величина $|K|$, яка становить близько 30 000, а для НК з $\rho_{300} = 0,012$ Ом·см (п.376 (II)) $|K_{\max}| \sim 11000$. Цей результат добре узгоджується з даними дослідження деформаційних ефектів у НК Si, де максимальний коефіцієнт тензочутливості спостерігається у зразках з питомим опором $\rho_{300} = 0,016$ Ом·см [6]. Температура максимуму коефіцієнта тензочутливості при зменшенні ступеня легування кристалів збільшується від 7 К (п. 11, рис. 4, а) до 18 К (п. 376, рис. 4, б).

(ii) Виявлена аналогічна залежність температури максимуму коефіцієнта тензочутливості від деформації: при зменшенні відносної деформації від $-4,4 \cdot 10^{-3}$ до $-3,8 \cdot 10^{-3}$ спостерігається зміщення температури максимуму від 7 до 13 К (рис. 4, а). Встановлена цікава залежність максимальної

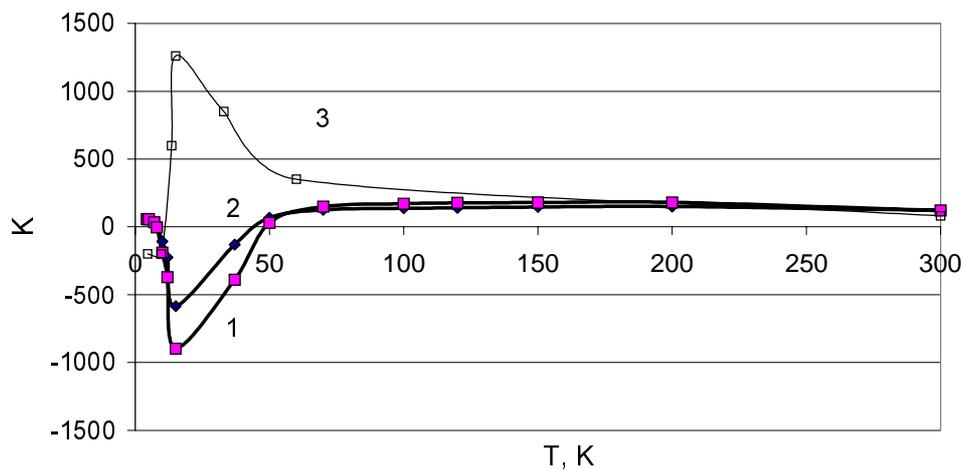
величини $|K|$ від деформації. Коли рівень легування є близьким до переходу метал–діелектрик, залежність $|K| = f(T)$ має максимум $K = 30000\text{--}35000$ при рівні деформації $\epsilon = -3,8 \cdot 10^{-3}$ (мідь). При низькому ступеню легування ($\rho_{300} = 0,025$ Ом·см) максимум $|K|$ ($K = 1200$) зміщується в область нижчих деформацій і в діапазоні досліджуваних деформацій спостерігається при $4,4 \cdot 10^{-4}$ (кварц) (рис. 4, б).

Si-Ge, set 11



а

Si-Ge, set 376



б

Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта тензочутливості НК Ge_xSi_{1-x} :
 а – н. 11 ($\rho_{300} = 0,014$ Ом·см, $x = 0,01$), деформованого алюмінієвою підкладкою;
 б – н. 376 ($\rho_{300} = 0,025$ Ом·см, $x = 0,03$), деформованих різними підкладками:
 1 – мідна; 2 – алюмінієва; 3 – кварцова

Для визначення енергії активації домішкової провідності НК Ge–Si в області криогенних температур використовували температурні залежності електропровідності (рис. 1, 2). При криогенних температурах ($T < 77$ К) електропровідність легованих напівпровідників можна записати як суму трьох доданків з відповідними енергіями активації ε_i [10]:

$$\sigma = \sum_{i=1}^3 \sigma_i \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right), \quad (1)$$

де ε_1 – енергія активації основного домішкового стану (акцепторного у нашому випадку), ε_2 і ε_3 – це енергії активації стрибкової провідності: ε_3 описує стрибкову провідність з незалежними або корельованими стрибками по парах домішкових центрів, ε_2 – стрибкову провідність по двічі зайнятих домішкових станах (по A^+ -зоні для напівпровідників, легованих акцепторними домішками). Ідентифікація одержаних енергій активацій проводилася з урахуванням їх величини, температурної області спостереження та рівня легування зразків. Як правило, в певній температурній області при даному рівню легування електропровідність зразка в основному визначається одним із доданків формули (1) і, відповідно, однією енергією активації. Враховуючи те, що енергія активації стрибкової провідності ε_3 у зразках Ge близька до 1 меВ [5], температурна область її спостереження – 0,05–6 К, можна припустити, що виявлені нами в інтервалі температур 4,2–6 К енергії активації $\varepsilon_i < 1$ меВ відповідають ε_3 . Побудовано залежність $\ln\sigma = f(T^{1/4})$ для зразка п. 376 ($\rho_{300} = 0,012$ Ом·см), яка в діапазоні температур 4,2–7 К є лінійною (рис. 5). Це доводить, що в даному зразку в цьому температурному інтервалі відбувається стрибкова провідність з енергією активації ε_3 (див. табл. 2). Відомо, що величина енергії активації ε_2 є проміжною між ε_1 та ε_3 [7]. Враховуючи те, що енергія акцепторного рівня бору ε_1 в твердому розчині Ge–Si є близька до ε_1 в Ge $\sim 0,01$ еВ [11], виявлені нами енергії активації 1,5–5 меВ можна пов'язати з ε_2 .

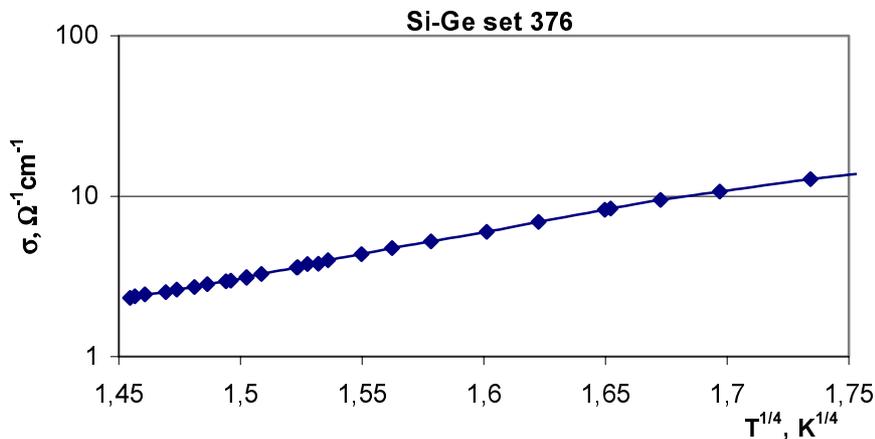


Рис. 5. Залежність провідності σ від $T^{1/4}$ для зразка Ge_xSi_{1-x} ($x = 0,03$) п. 376 ($\rho_{300} = 0,012$ Ом·см)

Одержані величини енергій активацій добре узгоджуються з моделлю Мотта [12]. При зростанні рівня легування у міру наближення до ПМД енергія ε_2 повинна зменшуватися, що і спостерігається експериментально: при зниженні ρ від 0,025 Ом·см до 0,012 Ом·см енергія ε_2 зменшується від 3,6 до 1,35 меВ (табл. 2). Екстраполяція залежності $\rho(\varepsilon_2)$ прямою до перетину з віссю ρ при $\varepsilon_2 = 0$ дає величину критичного значення питомого опору $\rho_c = 0,008$ Ом·см, яке відповідає ПМД кристалів.

Енергії активації НК Ge-Si та НК Si [6] з різним рівнем легування залежно від типу підкладки

№ п/п	Тип підкладки	Ge-Si п. 376, ($x = 0,03$) $\rho_{300} = 0,025 \text{ Ом}\cdot\text{см}$		Ge-Si п.7, ($x = 0,01$) $\rho_{300} = 0,018 \text{ Ом}\cdot\text{см}$		Ge-Si п. 376, ($x = 0,03$) $\rho_{300} = 0,012 \text{ Ом}\cdot\text{см}$		Si $N_B = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [6]	
		ϵ_2 , меВ	ϵ_3 , меВ	ϵ_2 , меВ	ϵ_3 , меВ	ϵ_2 , меВ	ϵ_3 , меВ	ϵ_2 , меВ	ϵ_3 , меВ
1	Вільний	3,6	0,1	1,6	0,09	1,35	0,1	–	0,324
2	Мідь	4,7	0,2	2,5	0,1	1,7	0,12	33,8	2,32
3	алюміній	4,9	0,2	2,8	0,1				
4	Кварц	3,5	0,1	1,0	0,02				

Прикладення деформації стиску (підкладка Cu, Al) до НК приводить до зростання енергії активації $\epsilon_2 \sim$ в 1,5 раза. Деформація розтягу (кварцева підкладка) дещо понижуює енергію активації (табл. 2).

Порівняємо поведінку ϵ_2 та ϵ_3 при деформації в НК Si та Ge-Si. За даними роботи [6] в НК Si енергія активації ϵ_2 при деформації стиску $-3,8 \cdot 10^{-3}$ становить 33,8 меВ (в недеформованому НК Si $\epsilon_2 = 0$) (табл. 2). Враховуючи, що для одновісної деформації НК ϵ в напрямі $\langle 111 \rangle$ виконується співвідношення: $\epsilon = P/(C_{11}-C_{12})$, де C_{11} , C_{12} – пружні константи в Si, P – одновісний стиск, можна розрахувати зміну ϵ_2 при деформації за відомою величиною зміни енергетичних рівнів домішки при одновісному стиску $\partial E/\partial P (\approx 7,2 \cdot 10^{-11} \text{ еВ/Па}$ [13]). Оцінена величина ϵ_2 становить 29 меВ, що узгоджується з експериментом. Зміна величини ϵ_2 в НК Ge-Si при деформації по порядку величини ϵ подібна до зміни ϵ_3 в НК Si (табл. 2). Оцінена величина $\partial \epsilon_2/\partial P$ в цьому випадку становить $\sim 0,4 \cdot 10^{-11} \text{ еВ/Па}$. Абсолютна величина зміни ϵ_3 в НК Ge-Si при деформації ϵ дуже мала ($\partial \epsilon_3/\partial P \approx 0,03 \cdot 10^{-11} \text{ еВ/Па}$).

Значення $\partial \epsilon_i/\partial P$ характеризують величину п'єзорезистивного ефекту, яка в нашій роботі оцінювалася за розрахованим коефіцієнтом тензочутливості НК. Поява максимуму на температурній залежності коефіцієнта тензочутливості (рис. 4, а, б) якраз і зумовлена різницею величин $\partial \epsilon_2/\partial P$ та $\partial \epsilon_3/\partial P$. В області низьких температур ($< 10 \text{ К}$) спостерігається стрибова провідність з енергією активації ϵ_3 , а в температурному інтервалі $\sim 10\text{--}20 \text{ К}$ активація стрибків відбувається за рахунок енергії ϵ_2 . Оскільки $\partial \epsilon_2/\partial P > \partial \epsilon_3/\partial P$, в області близько 10 К повинен спостерігатися максимум К. Нижня межа температурного інтервалу стрибкової провідності з енергією ϵ_2 залежить від рівня легування зразків: при зниженні рівня легування вона зміщується в область вищих температур, а у зразках з $\rho_{300} > 0,03 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ активація провідності за рахунок ϵ_2 взагалі відсутня. Відповідно до цього при зростанні питомого опору НК спостерігається зміщення температурного положення максимуму коефіцієнта тензочутливості в область вищих температур (рис. 4, а, б).

Висновки. На основі наведених результатів можна зробити такі висновки. По-перше, в НК з рівнем легування поблизу ПМД п'єзорезистивний ефект при криогенних температурах залежить від співвідношення енергій активацій ϵ_1 , ϵ_2 і ϵ_3 : (i) коли енергія ϵ_2 є близькою за абсолютною величиною до ϵ_1 , – спостерігається значна її зміна при деформації, в результаті чого у зразках проявляється сильний п'єзорезистивний ефект ($K_{Si} \approx 600000$); (ii) коли енергія ϵ_2 є порівняльною за величиною з ϵ_3 , – енергія активації слабо залежить від деформації, а п'єзоопір зразків менший ($K_{Ge-Si} \approx 30000$, $K_{Ge} < 10000$). По-друге, виявлені високі значення ко-

ефіцієнта тензочутливості ($K \approx 30\,000$) в НК $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,01-0,03$) з $\rho = 0,014-0,018$ Ом·см дозволяють використовувати їх як чутливі елементи сенсорів механічних величин для криогенних температур.

1. Maryamova I., Druzhinin A., Lavitska E., Hortynska I., Yatzuk Y. // *Sensors and Actuators A85*. – 2000. – P. 153–157.
2. Байцар Р.И., Рак В.С. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 1998. – 1. – С. 29–31.
3. Gule E.G., Rudko G.Yu., Klimovskaya A.I. et al. // *Proceedings SPIE*. – 1995. – 2648. – P. 778–385.
4. Baitsar R.I., Kurylo I.V., Varshava S.S., Ostrovskii I.P. // *Functional materials*. – 2001. – 8, N 2. – P. 373–376.
5. Druzhinin A., Hortynska I., Maryamova I., Lavitska E. et al. // *Proceedings SPIE*. – 2000. – 4413. P. 143–147.
6. Druzhinin A., Lavitska E., Maryamova I. et al. // *Cryst. Res. Technol.* – 2002. – 37. – P. 243–257.
7. Chrobochek J.A., Pollak R.H., Staunton H.F. // *Philosophical Magazine*. – 1984. – 50. – P. 113–156.
8. Шаховцева С.Ш., Семенюк Ю.А., Басокурова И.Н. // *УФЖ*. – 1987. – 32, № 1. – С. 93–95.
9. Байцар Р.И., Варшава С.С., Островський І.П. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”*. – 1999. – № 382. – С. 3–7.
10. Шкловский В.И., Эфос А.Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*. – М., 1979. – 416 с.
11. Дружинін А.О., Лавитська О.М., Варшава С.С., Островський І.П., Лях Н.С. // *Вісн. НУ “Львівська політехніка”*. – 2001. – № 423. – С. 76–80.
12. Мотт Н.Ф. *Переходы металл-изолятор*. – М., 1979. – 342 с.
13. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. *Полупроводниковая электроника: Справочник*. – К., 1974. – 704 с.