

# ФІЗИКА І ТЕХНІКА НАПІВПРОВІДНИКІВ, МЕТАЛІВ, ДИЕЛЕКТРИКІВ ТА РІДКИХ КРИСТАЛІВ

УДК 621.315.592

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

## НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ТРАНСПОРТ НОСІВ ЗАРЯДУ В СКЛАДНОЛЕГОВАНИХ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛАХ SI-GE

A.O. Druzhinin, O.M. Lavitska, S.S. Varshava, I.P. Ostrovskii, N.S. Lyakh  
Lviv Polytechnic National University, Semiconductor electronics dept.

## LOW TEMPERATURE TRANSPORT OF CHARGE CARRIERS IN SI-GE WHISKERS WITH COMPLEX DOPING

© Дружинін А.О., Лавитська О.М., Варшава С.С., Островський І.П., Лях Н., 2001

**Вивченно електричні параметри НК Si-Ge в температурній області 4,2–300 К. Досліджено НК Si-Ge з вмістом Ge до 3 ат.%, вирощених в легуючих системах з домішками В+Au, Zn+Au, Hf+Au, Ni+Mn+Pt. Оцінено енергії активації 0,018 та 0,32 еВ у кристалах, легованих В і Zn, відповідно. У НК проявляються мікро- та макронеоднорідності. Встановлено, що НК, вирощені з домішками Hf та Au, є фоточутливі.**

**The present paper deals with a study of Si-Ge whisker in the temperature range 4.2-300K. Si-Ge whiskers with compositions (up to 3at.% Ge) grown in doped system of B+Au, Zn+Au, Hf+Au, Ni+Mn+Pt were under investigation. Activation energies 0,018 and 0.32eV of crystals doped with B, Zn impurities, respectively, were calculated. Micro- and macro-inhomogeneties are found in the whiskers. The whiskers doped with Hf and Au was shown to be photosensitive.**

**Вступ.** Тверді розчини Si-Ge вважаються перспективними матеріалами напівпровідникової електроніки. Це основа для створення фотоелектричних перетворювачів (приймачів видимої та ІЧ ділянки спектра), термогенераторів тощо [1]. Властивості твердих розчинів значною мірою визначаються структурою кристалів, що привертає увагу до структурно досконалих ниткоподібних кристалів (НК). Не до кінця вивченою є поведінка домішок в таких кристалах, особливо при складному легуванні [2,3].

В [4] виявлено стрибкову провідність у твердих розчинах певного складу  $Ge_{0,8}Si_{0,2}$ , тобто провідність моттівського типу із змінною енергією активації в широкому діапазоні температур по локалізованих станах домішкової зони, що приводить до специфічної залежності  $\rho$  від температури. В [5] у НК твердих розчинів  $Si_{1-x}Ge_x$ , вирощених і легованих в системі Si-Ge-Au-B-Br<sub>2</sub>, спостерігали аналогічні результати (високе значення  $\rho_{4,2}/\rho_{300}$ ) для певних складів  $x=0,0022-0,006$ , незалежно від концентрації домішок. Для більшості

складів величина  $\rho_{4,2}$  і параметр  $\rho_{4,2}/\rho_{300}$  були низькі. У зв'язку з цим ставилось завдання дослідження низькотемпературної провідності НК інших складів ( $x \leq 0,03$ ), а також НК складнолегованих Zn, Hf, Ni, Mn та специфіки їх електрофізичних властивостей.

**Методика експерименту.** НК Si-Ge вирощували методом ХТР в закритій галоїдній системі за методикою, детально описаною в [2]. Використовували такі домішки: В, Au, Pt, Zn, Hf, Ni, Mn в комбінації з В+Au, Zn+Au, Hf+Au, Ni+Mn+Pt. Усі зразки, окрім легованих Hf, мали р-тип провідності, що пов'язано передусім з використанням вихідних матеріалів р-типу провідності. У складі твердого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  змінювали  $x=0,01-0,03$ . Електричні контакти створювали методом електроімпульсного приварювання Pt-мікродроту. Дослідження опору зразків проводилося в температурному діапазоні 4,2–300 К з використанням гелієвого кріостата. Типові залежності  $R(T)$  побудовані на основі 50–80 експериментальних точок. Досліджувалися також вольт-амперні характеристики (ВАХ) контактів Si-Ge-Pt. Для

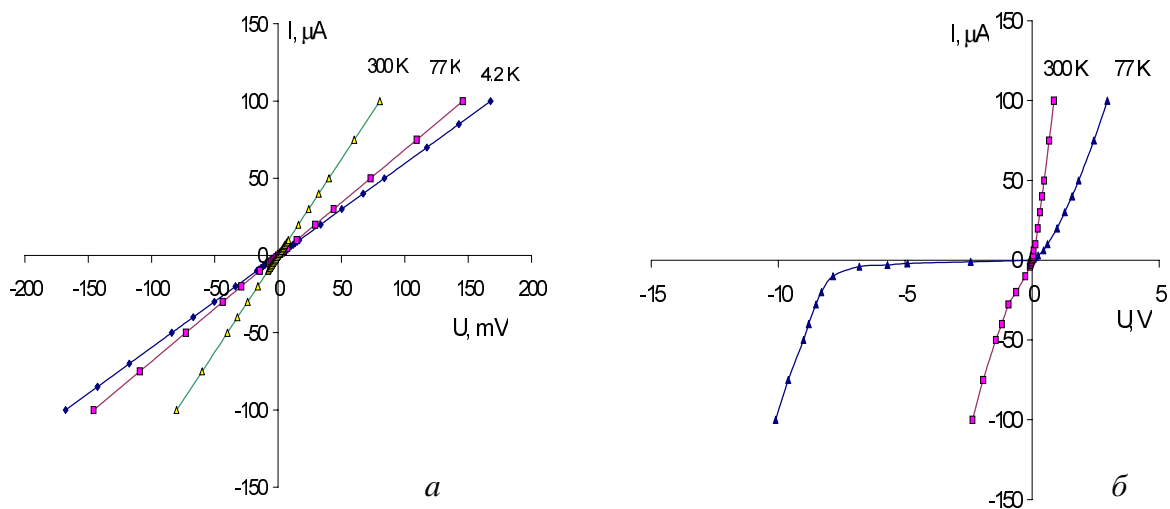


Рис.1. ВАХ зразка №1, легованого В+Au:

а – ВАХ НК  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0,01$ ), вирощених в системі В+Au  
б – ВАХ НК  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0,01$ ), вирощених в системі Pt+Ni+Mn

більшості зразків контакти були омичними. Для прикладу, на рис. 1, а показана ВАХ зразка №1, легованого В+Au. Величина параметра нелінійності контактів  $(\Delta R/R_c) \cdot 100\%$ , де  $\Delta R$  – різниця опору зразка при різних полярностях,  $R_c$  – середній опір в цьому випадку не перевищує 1% в температурному діапазоні 4,2–300 К.

**Результати експерименту та їх обговорення.** Основні електричні параметри досліджуваних зразків наведені у таблиці.

#### Параметри НК Si-Ge, одержані в різних системах

№ зр	№ партії	Вміст Ge, x	Легуючі системи	$\rho_{4,2}$ , Ом·см	$\rho_{300}$ , Ом·см	Примітки
1	11	0,01	В+Au	0,05	0,02	
2	376	0,03	В+Au	320	0,03	
3	III	0,01	Zn+Au	210	0,16	
4	I	0,01	Hf+Au	170	8,4	n-тип, фоточутливий
5	8-05	0,01	Ni+Mn+Pt	980	1,3	нелінійні ВАХ

Температурна залежність  $R(T)$  для низькоомних зразків, вирощених в системі В+Аu (зразок №1, таблиця), показана на рис. 2, є аналогічна до отриманих раніше [5], параметр  $\rho_{4,2}/\rho_{300}$  низький ( $\approx 2-2,5$ ). Деякою відмінністю є те, що в ході  $R(T)$  виділяються дві експоненти: низькотемпературна 4,2–20 К і більш високотемпературна 60–290 К, між якими існує невеликий максимум. Енергія активації оцінена із залежності  $R=R_0 \exp(\Delta E/kT)$ ,  $\Delta E \leq 0,01$  еВ, що близька до енергії іонізації дрібних акцепторних домішок в Ge. Для зразків (зразок № 2, таблиця), в яких вміст Ge був втричі більший, спостерігався різкий ріст  $R$  при пониженні температури

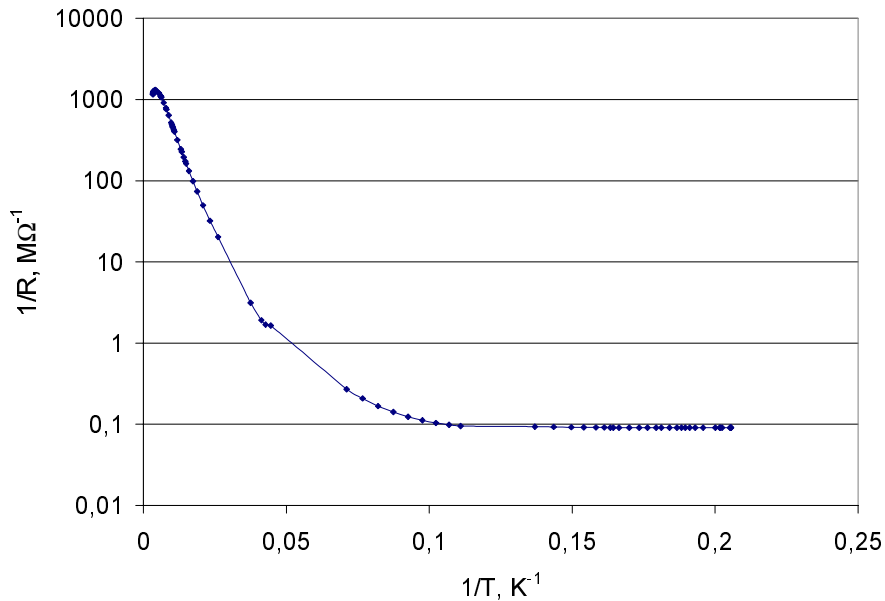


Рис. 2. Температурна залежність опору НК  $Si_{1-x}Ge_x$  ( $x=0,01$ ), вирощених в системі В+Аu

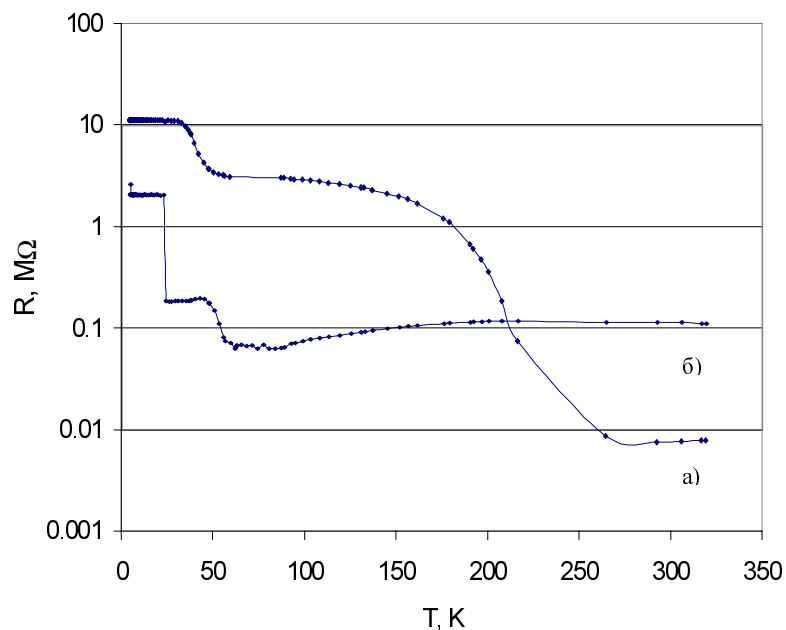


Рис.3. Температурна залежність опору НК  $Si_{1-x}Ge_x$  ( $x=0,03$ ), вирощених в системі В+Аu

(4,2–100 K) (рис. 3); параметр  $\rho_{4,2}/\rho_{300}$  досягає  $10^4$ . Температурна залежність електропровідності носить активаційний характер з ділянками: низькотемпературною 4,2–10 K з енергією  $\varepsilon_3 \sim 0,047$  меВ, високотемпературною – 25–120 K з енергією  $\varepsilon_1 \sim 17,9$  меВ та проміжною енергією  $\varepsilon_2$ , яка відповідає середньому значенню між  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_3$ . Значення енергії  $\varepsilon_1$  пов'язане з В, яке при високих рівнях легування утворює домішкову зону [6]. Так, холлівська концентрація носіїв у цих зразках становить  $(5-8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Відомо [7], що енергія активації стрибкової провідності  $\varepsilon_3$  виникає в сильнолегованих напівпровідниках при температурах настільки низьких, що теплова енергія носіїв  $kT$  є недостатньою для термічної активації в зону дозволених енергій. Результати для Si р-типу, подібні до одержаних нами, спостерігали в [1]. При кімнатних температурах спостерігали невелике зростання опору зразків 1 і 2, що звичайно пов'язують із зменшенням рухливості носіїв при незмінній їх концентрації.

Для НК, вирощених в системі Zn+Au, залежність  $R(T)$  дещо відмінна від попередніх зразків (рис. 4, крива а)). Існують ділянки, на яких  $R$  від  $T$  не залежить: 4,2–40 K і 60–140 K, а також дві експоненти в температурній області 150–260 K та 40–60 K, відповідно. Енергія активації електропровідності на високотемпературній ділянці (150-260 K) становить 0,32 еВ. Відомо [1], що Zn в Si-Ge утворює два акцепторні і один донорний рівень. За даними [9] енергія іонізації акцепторних рівнів Zn в Si становить 0,31 та 0,55 еВ. Проведені нами дослідження залежності  $\rho=f(n_{\text{Zn}})$  для НК, де  $n_{\text{Zn}}$  – вміст цинку в ампулі, показали, що при збільшенні  $n_{\text{Zn}}$  в межах  $1 \cdot 10^{-2} - 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ мг/см}^3$   $\rho$  падає, тобто відбувається ефективне легування зразків, а подальше зростання  $n_{\text{Zn}}$  приводить до зростання  $\rho$ . Максимальне значення енергії активації для зразків з  $\rho=10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  досягало 0,5 еВ. Вміст золота в ампулі був постійним ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ мг/см}^3$ ). Виявлену зміну питомого опору при збільшенні вмісту Zn можна пояснити так: при низькій концентрації Zn утворює рівень в Si-Ge з енергією активації 0,32 еВ, тоді як при збільшенні його концентрації відбувається заповнення глибокого рівня з енергією активації 0,5 еВ, що і зумовлює зростання питомого опору зразків. Енергія активації в температурній області 40–60 K становить  $\sim 0,016$  еВ, що може бути пов'язано з бором, який міститься у вихідних матеріалах.

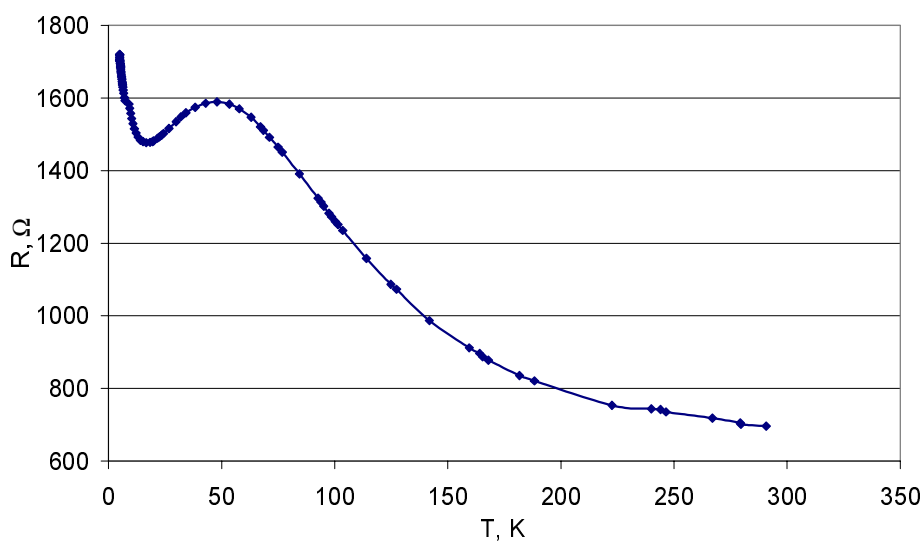


Рис.4. Температурна залежність опору:  
 а – НК  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0,01$ ), вирощених у системі Zn+Au;  
 б – НК  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0,01$ ), вирощених у системі Hf+Au

Зупинимось на зразках №4, вирощених в системі Hf+Au. Домішка Hf в Si-Ge не досліджена, хоча й відомо, що в Si гафній впливає на час життя та характер розсіювання носіїв заряду [10]. В залежності  $R(T)$  спостерігаються ділянки постійних значень  $R$  при  $T=25$  і  $50$  К (рис. 4). Характерною особливістю ходу  $R(T)$  є зростання опору на ділянці  $80$ – $200$  К з подальшим виходом залежності на насичення (рис. 4). Концентрація Hf становила  $(1-1,6) \cdot 10^{-2}$  мг/см<sup>3</sup>, концентрація Au  $\approx 10^{-3}$  мг/см<sup>3</sup>. Особливістю зразків є їхня фоточутливість як у фотovoltaїчному, так і в фоторезистивному режимах. Величина фото-ЕРС неробочого ходу може перевищувати  $100$  мВ і залежить від поперечних розмірів НК, зменшуючись із збільшенням ширини грані НК ( $20$ – $80$  мкм), кінетика фотопровідності теж є специфічною. Процеси фотополяризації, чи фотодеполяризації, що пов'язані із збудженням фотоелектрета, досліджені в Ge і Si з різними домішками і пояснювалися перезарядкою багатозарядних домішкових центрів [11]. Залежність  $R(T)$ , на нашу думку, відбиває ці процеси і вплив на них поверхні НК.

Нами показано, що система Ni+Mn+Pt дає можливість плавно керувати питомим опором НК. Додаток Mn в систему Pt+NiCl<sub>2</sub> в концентрації  $7 \cdot 10^{-2}$  мг/см<sup>3</sup> збільшувала опір НК до МОм, при цьому ВАХ ставали істотно нелінійними при  $T=300$  К, а при  $T=77$  К спостерігали ВАХ діодного типу (рис. 1, б). Вирішальну роль тут відіграє об'ємна неоднорідність зразків, оскільки в зразках іншого домішкового складу при тих самих значеннях  $\rho$ -подібних ефектів не спостерігали. За наявності в системі NiCl<sub>2</sub> ( $0,2$  мг/см<sup>3</sup>) і Mn ( $7$  мг/см<sup>3</sup>) без Pt, опір НК зростає ще сильніше ( $\rho > 10^5$  Ом·см), проявляється фотovoltaїчний ефект з довгочасовою релаксацією.

**Висновки.** Показано, що при легуванні НК твердого розчину Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> дрібними домішками для складів твердого розчину  $x=0,03$  отримано сильну залежність опору від температури, пов'язану із стрибковою провідністю;  $\rho_{4,2}/\rho_{300}$  досягає  $10^4$ ; НК можуть бути використані для створення високочутливих термометрів для області низьких температур ( $4,2$ – $77$  К). Для зразків, легованих Zn, енергія активації електропровідності становить  $0,32$  еВ. Наявність неоднорідностей у зразках, вирощених у системі Ni+Mn+Pt, призводить до нелінійності в ВАХ, яка особливо проявляється при низьких температурах. З іншого боку, НК з сильно вираженою неоднорідністю є фоточутливими, що відкриває новий напрямок для їх використання. Наприклад, кристали, вирощені в системі Hf+Au, можуть використовуватися як фотоперетворювачі. Зразки, вирощені в системі В+Au фіксованих складів, мають невеликі значення температурних коефіцієнтів опору  $(2-6) \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup>, що є привабливим для тензометрії.

1. Бакиров М.Я. *Электронные приборы на основе твердых растворов Ge-Si.* – Баку, 1986. – 140 с. 2. Байцар Р.І., Варшава С.С., Островський І.П. // *Вісник ДУ «Львівська політехніка»*, 1999. – №382. – С.3–7. 3. Байцар Р.І., Варшава С.С., Островська А.С., Пелех Л.М. // *Вісник ДУ «Львівська політехніка»*, 1995. – №289. – С. 3–8. 4. Ибрагимов Р.Ш., Палкин А.М. // *ФТП*, 1979, – 13. – № 9, – С.1688–1692. 5. Baitzar R.I., Vainberg V.V., Varshava S.S. // *Journal de Physique III.* – 1996. – 6. – С. 3–434. 6. Шалимова Н.Ф. *Физика полупроводников.* – М., 1985. 7. Шкловский Б.И., Эфрос А.А. *Электронные свойства легированных полупроводников.* – М., 1997. – 416 с. 8. Chroboczek J.A., Pollak F.H., Staunton H.F. *Impurity conduction in silicon and effect of uniaxial compression on p-type Si.* – *Phil. Mag. B.*, 1984. – 50. – №1. – P.113–156. 9. Милнс А.Г. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках.* – М., 1973. 10. Горнык В.С. // *ФТП*, 1994. – 28. – №2. – С.228–231. 11. Иванов Ю.Л., Рыбкин С.М. // *ФТТ*, – 1963. – 5, Вып.12. – С. 3541 – 3544.