

УДК 621.315.592

А.О. Дружинін, О.М. Лавитська, І.Й. Мар'ямова, Н.М. Стасюк  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра напівпровідникової електроніки

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДЕФОРМАЦІЇ НА ДОМІШКОВУ  
 ПРОВІДНІСТЬ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ ГЕРМАНІЮ  
 ПРИ КРІОГЕННИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

© Дружинін А.О., Лавитська О.М., Мар'ямова І.Й., Стасюк Н.М., 2001

A.O. Druzhinin, O.M. Lavitska, I.J. Maryamova, N.M. Stasiuk

**STUDIES OF THE STRAIN EFFECT ON THE IMPURITY  
 CONDUCTION IN GERMANIUM WHISKERS  
 AT CRYOGENIC TEMPERATURES**

© Druzhinin A.O., Lavitska O.M., Maryamova I.J., Stasiuk N.M., 2001

Досліджено властивості ниткоподібних кристалів (НК) германію р-типу провідності в широкому діапазоні температур – від 1,7 К до кімнатної. Ступінь легування кристалів акцепторною домішкою галію відповідав близькості до переходу метал-діелектрик (ПМД). Деформацію кристала створювали закріпленням на спеціально підібраних підкладках, матеріал яких мав коефіцієнт лінійного розширення (КЛР), відмінний від КЛР германію. Запропонована методика експерименту дозволила визначити коефіцієнт тензочутливості зразків, який при 4,2 К досягав до 8000. Досліджено вплив термічної деформації кристала на температурну залежність електропровідності, визначено залежність енергії активації стрибкової провідності від деформації розтягу та стиску. Зроблено практичні рекомендації щодо використання НК германію в сенсорах фізичних величин.

The properties of semiconductor whiskers (SW) of p-type germanium have been studied in the wide temperature range – from 1,7 K up to the room temperature. The doping level of the crystals with the acceptor impurity of gallium corresponded to the vicinity to the metal-insulator transition (MIT). The strain was imposed by the crystal mounting on specially selected substrates with thermal expansion coefficients (TEC) different from that in germanium. Such an experimental technique let it possible to determine the gauge factor for the samples which achieved up to 8000 at 4,2 K. An influence of the thermal strain on the electrical conductivity of the crystal was studied. An activation energy for the hopping conductance as a function of the tensile and compressive strain has been determined. The practical recommendation concerning the germanium SW application in physical sensors have been elaborated.

**Вступ.** Напівпровідникові ниткоподібні кристали (НК) – це унікальний модельний матеріал для фізичних досліджень завдяки своїй структурній досконалості (яка є тим вищою, чим тоншим є кристал), особливостям морфології та можливості контрольованого легування. Окрім цього, цей матеріал застосовують для виготовлення чутливих елементів численних сенсорів фізичних величин, зокрема, механічних величин [1], а також сенсорів температури та магнітного поля. Все це дало поштовх інтенсивним дослідженням ниткоподібних кристалів у різних умовах експлуатації, зокрема в екстремальних умовах і при криогенних температурах.

Ниткоподібні кристали германію р-типу провідності було обрано для досліджень через особливості поведінки п'єзоопору цих кристалів: поблизу переходу метал-діелектрик (ПМД) вони змінюють знак поздовжнього п'єзоопору з позитивного на негативне значення. Це дозволяє чітко відслідити область переходу.

Метою роботи було дослідити експериментально працездатність НК германію при криогенних температурах для їх застосування в сенсорах фізичних величин, а також перевірити розроблену експериментальну методику дослідження властивостей цих кристалів при криогенних температурах.

**Підготовка експериментальних зразків.** Ниткоподібні кристали германію вирощували з газової фази в закритій системі у формі гексагональних призм з повздовжньою віссю в кристалографічному напрямку [111] та поперечним розміром 20 – 60 мкм. Кристали р-типу провідності були леговані галієм під час росту кристалів до рівнів, які відповідали близькості до переходу метал-напівпровідник. Для експерименту було підготовлено зразки з двох різних партій: Г1 з концентрацією акцепторів  $N_A=5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (діелектричний бік ПМД) та Г2 з  $N_A=1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (слабко діелектричні зразки). Усі зразки були слабко компенсовані глибокими домішками золота з коефіцієнтом компенсації  $K \approx 0,01$  для кристалів Г1 і  $K < 0,01$  для Г2. Компенсуючі атоми золота вводили під час росту кристалів в якості домішки, яка ініціює рост НК. Кристали в межах однієї партії, які були відібрані за товщиною, демонстрували добру відтворюваність своїх електрофізичних властивостей. Для експериментальних досліджень були відібрані кристали довжиною 5 мм, що мали приблизно 60 мкм в поперечному перетині. Електричні виводи до кристалів створювались приварюванням срібного мікродроту 20 мкм у діаметрі. Для того, щоб забезпечити механічне напруження кристала під час проведення експериментів при криогенних температурах, було розроблено і реалізовано спеціальну експериментальну методику.

**Створення механічних напружень.** Численні експериментальні дослідження вільних (незакріплених) ниткоподібних кристалів та таких, які були закріплені на жорстких підкладках з використанням різних адгезивів показали, що після закріплення опір НК та його температурний хід змінюються. Ці зміни є передбачуваними і пояснюються виникненням термічних напружень, зумовлених різницею коефіцієнтів лінійного розширення (КЛР) кристала та підкладки. Для таких видовжених об'єктів як НК термічні напруження можна вважати одноісними і їх можна оцінити за формулою [2]

$$\sigma_t(T) = \frac{1}{t_c} \int_{T_0}^T \frac{\alpha_s(T) - \alpha_c(T)}{[1 - \nu_s(T)]/E_s(T)t_s + [1 - \nu_c(T)]/E_c(T)t_c} dt, \quad (1)$$

де  $\alpha_c$  і  $\alpha_s$  – КЛР кристала та підкладки;  $E_c$ ,  $E_s$ , та  $\nu_c$ ,  $\nu_s$  – відповідно модулі Юнга та коефіцієнти Пуассона для матеріалів кристала та підкладки,  $t_c$ ,  $t_s$  – товщини кристала та підкладки.  $T_0$  позначає технологічну температуру, при якій утворюється жорсткий зв'язок між кристалом та підкладкою, як правило, це відповідає температурі отвердіння зв'язуючого (адгезиву). Вважаючи пружні константи такими, що не залежать від температури, можна записати такий вираз для термічної деформації кристала в ізотропному наближенні

$$\varepsilon_t(T) = \gamma \int_{T_0}^T [\alpha_s(T) - \alpha_c(T)] dt, \quad (2)$$

де коефіцієнт  $\gamma$  характеризує передачу деформації від підкладки до кристала. Для  $t_c \ll t_s$  при дуже тонких шарах адгезивів цей коефіцієнт є близьким до одиниці. Для оцінки термічної

деформації кристалів германію, закріплених на різних підкладках, створено спеціальне програмне забезпечення і проведено розрахунки для широкого діапазону температур [2].

Для створення деформації мікрокристалів германію обрано три типи матеріалів підкладок: алюміній, кремній та кварц. Розраховану термічну деформацію НК германію, закріплених на цих підкладках, для кількох температур наведено в таблиці. Розрахунок зроблено для  $\gamma=1$  та  $T_0=460$  К.

**Розрахована максимальна ( $\gamma=1$ ) термічна деформація кристалів германію, закріплених на підкладках**

Матеріал підкладки	T = 4,2 К	T = 20 К	T = 77 К	T = 300 К
Al	$-6,25 \times 10^{-3}$	$-6,25 \times 10^{-3}$	$-6,03 \times 10^{-3}$	$-2,90 \times 10^{-3}$
Si	$1,27 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$5,17 \times 10^{-4}$
Плавлений кварц	$1,95 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$	$1,88 \times 10^{-3}$	$8,98 \times 10^{-4}$

З таблиці видно, що обрані матеріали підкладок забезпечують при криогенних температурах досить високий рівень термічної деформації, яка майже не залежить від температури в області глибокого охолодження ( $T < 50$  К). Ця деформація є стискуючою для Al та розтягуючою для кремнію та кварцу. Експериментом з використанням НК германію з відомим коефіцієнтом тензочутливості, а також за спеціально розробленою експериментальною методикою, нами доведено, що коефіцієнт передачі деформації для досліджуваних ниткоподібних кристалів становить  $\gamma = 0,7$ .

**Результати експериментальних досліджень.** Вимірювання опору кристалів в широкому діапазоні температур проводили у Міжнародній лабораторії сильних магнітних полів та низьких температур (Вроцлав, Польща). Зразки охолоджували до 1,7 К у гелієвому кріостаті, охолоджуваному паром ГКОП. 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 живлення Keithley224, електричну напругу на потенціальних контактах зразків та вихідний сигнал сенсора температури вимірювали цифровими вольтметрами типу Keithley199 та Keithley196 з одночасною автоматичною реєстрацією показань.

На рис. 1 і 2 зображено залежності електропровідності від  $10^3/T$  для зразків з партій Г1 та Г2, вільних та закріплених на підкладках.

Для зразків із партії Г1 з  $N=5 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup> (діелектричний бік ПМД) стискання з боку алюмінієвої підкладки наближує зразок до ПМД, а розтягуюче напруження з боку кремнієвої та кварцової підкладок “відводить” зразки від переходу метал-діелектрик далі в діелектричну область.

Для зразків із партії Г2 з  $N=1 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, яка відповідає безпосередній близькості до ПМД, ми спостерігаємо аналогічну поведінку для розтягуючих напружень з боку кварцової підкладки: вони відводять зразок від ПМД в “діелектричну” область. Стискаюче напруження з боку алюмінієвої підкладки перекидає зразок безпосередньо в область ПМД при температурі близько 20 К (рис. 2). Про це свідчить зміна знака поздовжнього коефіцієнта п'єзоопору: він стає від'ємним для стискуючих напружень з боку алюмінієвої підкладки, що спостерігається тільки в області стрибкової провідності поблизу ПМД [4 – 7].

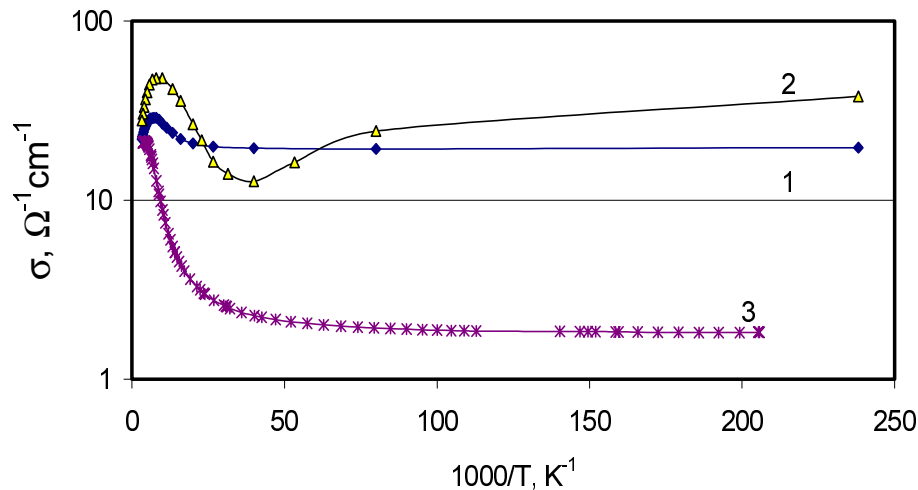


Рис. 1. Питома електропровідність зразків з концентрацією атомів галію  $N=5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (діелектричний бік ПМД) як функція оберненої температури: 1 – незакріплений кристал, 2 – на підкладці з алюмінію, 3 – на підкладці з кварцу, 4 – на підкладці з кремнію

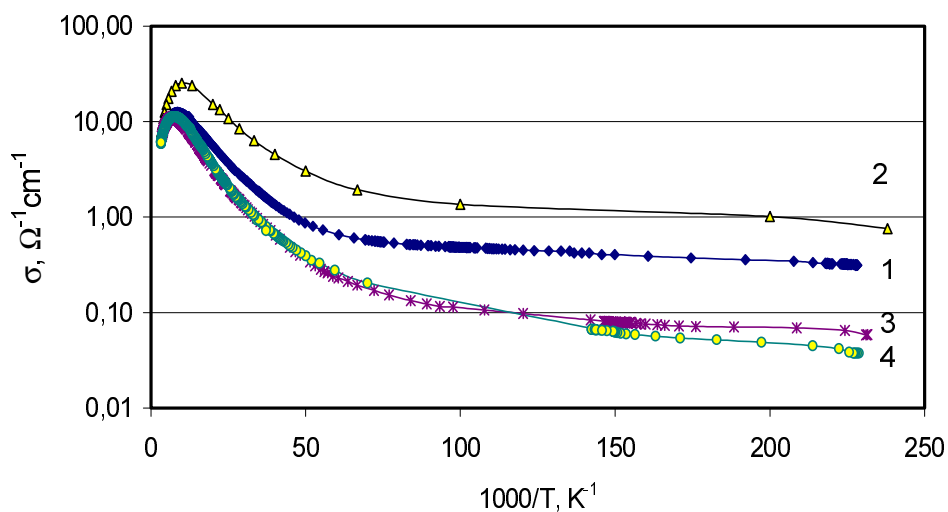


Рис. 2. Питома електропровідність зразків партії Г2 ( $N=1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) як функція оберненої температури: 1 – незакріплений кристал, 2 – на підкладці з алюмінію, 3 – на кварцовій підкладці

**Аналіз впливу деформації на домішкову провідність.** Відомо [3], що при криогенних температурах ( $T \leq 77 \text{ K}$ ) питомий опір легованих напівпровідників  $\rho$  можна записати як суму трьох доданків з відповідними енергіями активації  $E_i$

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

де  $E_1$  є енергія активації основного домішкового стану (акцепторного, у нашому випадку),  $E_2$  і  $E_3$  являють собою енергії активації стрибкової провідності:  $E_3$  описує стрибкову провідність з незалежними або корельованими стрибками по парах домішкових центрів,  $E_2$  – стрибкову провідність по двічі окупованих домішкових станах (по  $A^+$ -зоні для напівпро-

відників, легованих акцепторними домішками). Відомо [3 – 5], що залежно від температури та концентрації домішок, тільки один з трьох доданків формули (3) є домінуючим і таким, що визначає електропровідність кристала. Доданок  $\rho^{-1} \exp(-E_1/kT)$  визначає електропровідність в германію та кремнію, легованих акцепторними домішками, в діапазоні температур  $20 \leq E \leq 77$  К при концентраціях основної домішки  $N_A < N_C$ , де  $N_C$  – концентрація переходу метал-діелектрик (для германію, легованого галієм,  $N_C \approx 1,4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Коли середня термічна енергія носіїв заряду  $kT$  стає значно меншою за енергію іонізації  $E_i$ , процеси активації носіїв заряду з основного домішкового стану стають неможливими і основним механізмом переносу є стрибковий, тобто тунелювання носіїв заряду між іонізованими та нейтральними акцепторами за участю фононів [6].

В області малих концентрацій домішки ( $N_A < 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) температурна залежність електропровідності визначається доданком  $\rho_3^{-1} \exp(-E_3/kT)$ . У германію, легваному галієм, залежно від концентрації домішки,  $E_3$  має порядок 1 меВ і менше [5].

В області проміжних концентрацій,  $N_C < N_A < 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , електропровідність характеризується наявністю як енергії активації  $E_3$ , так і енергії активації  $E_2$ , причому за своїми значеннями  $E_2$  займає проміжне місце між  $E_1$  і  $E_3$ .

Для енергії активації  $E_3$  при високих рівнях напружень стиску  $X$  в роботі [4] отримано залежність

$$E_3(\epsilon) = E_3(\infty) + A_3 / X. \quad (4)$$

Розглянуто можливість застосування цього рівняння для розтягуючих механічних напружень. На рис. 3 показано енергію активації стрибкової провідності  $E_3$  як функцію деформації для закріплених зразків із партії Г1 (рис. 1).

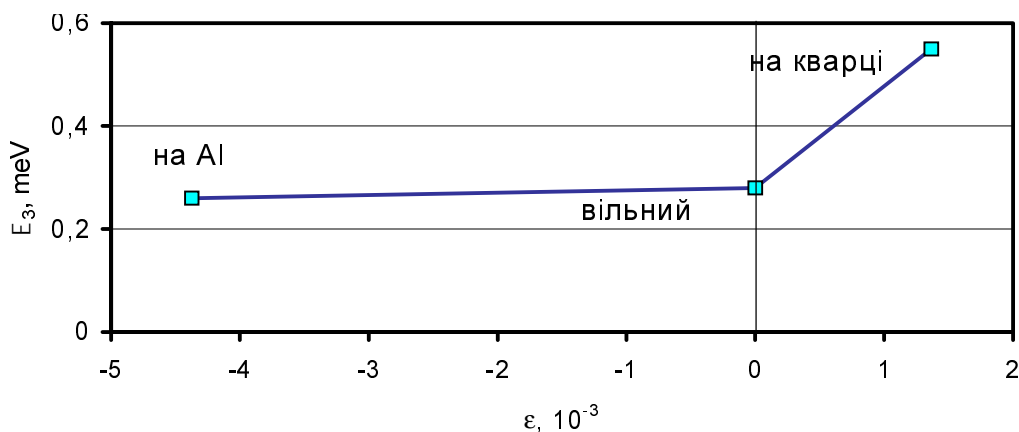


Рис. 3. Розрахована енергія активації стрибкової провідності для зразків р-германію з партії Г1 (концентрація галію  $N=5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) як функція деформації, що діє на кристал. Негативна деформація відповідає стисканню кристала, позитивна – розтягуванню

Порівняння значення енергії активації, визначену з нахилу кривих  $\sigma(1000/T)$  на рис. 1, з даними роботи [5] дозволяє ідентифікувати її як  $E_3$ , оскільки значення  $E_2$  для галію  $N=5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  мають значення 2 – 3 меВ. Зображена на рис. 3 монотонна залежність  $E_3$  від деформації, знайдена експериментально, стає зрозумілою, якщо розглянути взаємозв'язок між даною енергією активації та значенням перекриття хвильових функцій акцепторних станів, тобто із середньою відстанню між акцепторами [3, 4].

Оскільки ниткоподібні кристали германію в межах однієї партії мають добру відтворюваність параметрів від зразка до зразка, порівняння значення питомого опору зразків, закріплених на підкладках, з питомим опором вільних (незакріплених) зразків дозволив оцінити значення п'єзоопору в цих зразках і поздовжній коефіцієнт тензочутливості в напрямку [111]. Результати експериментальних вимірювань для зразків з партій Г1 і Г2 з концентраціями галію відповідно  $N=5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  і  $N=1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  свідчать про екстремально високі значення коефіцієнта тензочутливості цих зразків на діелектричному боці ПМД. Зокрема, зміна питомого опору зразка Г1, закріпленого на кремнієвій підкладці, зарахована до питомого опору вільного (незакріпленого) зразка, при 4,2 К становила  $\Delta\rho/\rho_0=7,32$ , що є дуже високим значенням. Коефіцієнт тензочутливості у цьому випадку становить  $K=\Delta\rho/(\rho_0 \times \epsilon)=8240$ , де  $\epsilon$  – поздовжня деформація зразка (у нашому випадку – термічна деформація). Такий коефіцієнт тензочутливості є приблизно на два порядки більшим від такого для традиційно використовуваних тензорезисторів з кремнію або германію з високим рівнем легування (типові значення  $K$  становлять близько 100). Для підкладки із кварцу ці значення становлять відповідно:  $\Delta\rho/\rho_0=4,35$  та  $K=3190$ . Це значення є також дуже великим, але зменшення тензочутливості порівняно з кремнієвою підкладкою свідчить про немонотонний характер поздовжнього п'єзоопору при високих рівнях розтягуючих напружень (рис. 1, крива 3). Для експериментальної партії Г2 з  $N=2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при 4,2 К відповідні значення становили  $\Delta\rho/\rho_0=9,68$  та  $K=7096$ .

Такі екстремально високі значення коефіцієнта тензочутливості в області стрибкової провідності при криогенних температурах пояснюються механізмом переносу носіїв та п'єзоопору, принципово відмінним від такого для сильно легуваних зразків, а також для кристалів при більших температурах.

**Практичні рекомендації.** Проведені дослідження дозволили виробити деякі практичні рекомендації щодо сенсорів на основі ниткоподібних кристалів германію р-типу провідності. НК з експериментальних партій Г1 і Г2 демонструють високі значення температурного коефіцієнта опору і, отже, кристали з таким рівнем легування можна рекомендувати для застосування терморезисторами, зокрема, для вимірювання температур в криогенному діапазоні. Закріплення кристалів на кварцових або кремнієвих підкладках забезпечує збільшення температурного коефіцієнта опору. На рис. 4 показано вихідну характеристику терморезистора на основі НК германію, закріпленого на кварцовій підкладці.

Для ефективності запропонованої методики створення механічно напруженого стану під час характеризації кристалів слід дотримуватись таких умов:

- Добрі пружні властивості зв'язуючого і дуже тонкі його шари, щоб забезпечити найкращу передачу напруження від підкладки до кристала. Як правило, більшість полімерних зв'язуючих при криогенних температурах відповідають цій вимозі.
- Довготривала стабільність характеристик постійно деформованих зразків. Досконала кристалічна структура мікрокристалів (віскерів) та відсутність повзучості зв'язуючого дозволяють виконати цю умову: спостереження свідчать про стабільність опору кристалів після кількох циклів охолодження до 1,7 К.
- Аналогічність кристалів, що використовуються в одному експериментальному циклі. Ця умова забезпечує можливість порівняти характеристики кристалів, закріплених на підкладках, з характеристиками незакріплених зразків. Наші дослідження показали, що в межах однієї технологічної партії НК з однаковими товщинами мають дуже близькі значення опору та температурного коефіцієнта опору. Для експерименту проводився жорсткий відбір зразків за цими двома параметрами.

Другим практичним результатом є досягнення надвисоких значень коефіцієнта тензочутливості в тензорезисторах (п'єзорезисторах) на основі германію р-типу провідності при гелієвих температурах,  $K=(5-10)\times 10^3$ . Головною передумовою такої високої тензочутливості є те, що концентрація домішок в кристалах повинна відповідати близькості до ПМН, коли дуже невеликі механічні напруження істотно змінюють ступінь перекриття хвильових функцій домішкових станів [3]. Раніше ми доповідали про “гігантський” п'єзоопір при гелієвих температурах в ниткоподібних кристалах кремнію р-типу провідності [7], а також його застосування в сенсорах механічних величин для криогенних температур: тензорезисторах, сенсорах тиску та рівня рідини. Проведені дослідження дозволяють рекомендувати мікрочастинки германію, легованих акцепторними домішками галію до концентрацій  $(0,5-1)\times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, для створення аналогічних сенсорів.

**Висновки.** Для таких видовжених об'єктів, як напівпровідникові ниткоподібні кристали, закріплення на підкладках з матеріалів, які відрізняються за своїми коефіцієнтами лінійного розширення, являє собою ефективний експериментальний метод деформування зразків в умовах обмеженого простору в криостаті. Такі термічні напруження дозволяють “регулювати” близькість до переходу метал-діелектрик і, отже, є зручним засобом зміни вихідних параметрів термо- та п'єзорезисторів на основі ниткоподібних кристалів германію.

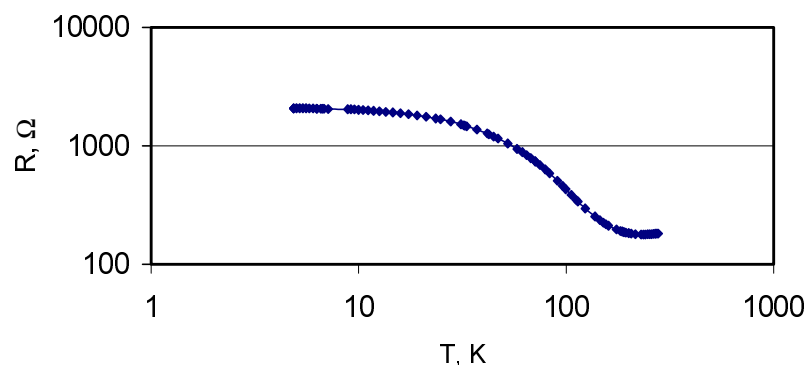


Рис. 4. Вихідна характеристика мініатюрного малоінерційного терморезистора

Запропонований метод характеристики кристалів при криогенних температурах можна рекомендувати для аналогічних об'єктів з достатньо досконалою кристалічною структурою.

Проведені експериментальні дослідження свідчать про перспективність застосування ниткоподібних кристалів кремнію як терморезисторів, а також п'єзорезисторів в сенсорах механічних величин, працездатних в області криогенних температур.

1. Voronin V., Maryamova I., Zaganyach Y. et al. *Sensors and Actuators*. 1992. 30A . P. 27 – 33. 2. Lavitska E. In: *3rd International Workshop on Thermal Investigations of IC's and Microstructures, Cannes, France, Sept. 21 – 23, 1997. Collection of papers, 1997, P. 72 – 74.* 3. Шкловский В.И., Эфрос А.Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*, Москва: Наука, 1979. 4. Chroboczek J.A., Pollak F.H., Staunton H.F. *Philosophical Magazine*. 1984. 50. P. 113 – 156. 5. Pollak F.H. *Physical Review*. 1965. 138. P. A618 – A631. 6. Момм Н.Ф. *Переходы металл-изолятор*. Москва, Наука, 1979, 342 С. 7. Maryamova I., Druzhinin A., Lavitska E. et al. *Sensors and Actuators*. 2000. A85. P. 153 – 156.